

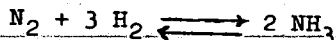
Prüfung der Aktivität von Katalysatoren für die Ammoniaksynthese nach Casale.1. Literatur.

R. Schönfelder, Ber. d. Ges. f. Kohletechnik, Band I, S. 514.

W. Glud, R. Schönfelder, W. Riese, Ber. d. Ges. für Kohletechnik, Band III, S. 52.

2. Allgemeines.

Bringt man Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1:3 Mol zusammen, so stellt sich das Gleichgewicht



ein, das von Druck und Temperatur abhängig ist. Das von F. Haber, Z. f. Elektrochemie 20, 597 - 604 (1914), berechnete Gleichgewicht und die auf diesen Berechnungen fußende Kurventafel von R. S. Tour, Journ. Ind. and Eng. Chem. 13, 300 (1921), zeigen, daß die Konzentration des Ammoniaks mit steigender Temperatur sehr rasch abnimmt, so daß z. B. unter normalem Druck von 1 Atm. bei 800° alles Ammoniak praktisch schon gespalten ist. Andererseits bedingt die Erhöhung des Drucks eine Verschiebung des Gleichgewichts zu Gunsten der Ammoniakbildung, so daß man, um hohe Ausbeuten an Ammoniak zu erhalten, die Forderung nach niedriger Temperatur und hohem Druck stellen muß.

Nun ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit bei so niedrigen Temperaturen, wie sie an sich für die Erzielung einer hohen Ammoniakausbeute günstig wären, so gering, daß man sich in der Praxis der industriellen Ammoniaksynthese mittlerer Temperaturen von 400 - 500° bedient und die Einstellung des Gleichgewichts mit Hilfe von Katalysatoren beschleunigt.

Das Casalerverfahren zur Herstellung von synthetischem Ammoniak arbeitet bei Temperaturen von etwa 550° und einem Druck von 750 - 800 atü und benutzt als Katalysator einen durch besondere Zusätze aktivierten Eisenkontakt.

Die Aktivitätsbestimmung solcher Eisenkontakte beruht darauf, daß man eine bestimmte Menge des zu prüfenden Kontaktes bei Atmosphärendruck in einem Rohr mit Synthesegas, d.h., mit Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch der richtigen Zusammensetzung, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten behandelt und die dabei gebildete Menge Ammoniak bestimmt.

Um von dem Betriebssynthesegas unabhängig zu sein, dessen Zusammensetzung doch immerhin im Bereiche von 1 - 2 %  $H_2$  schwankt und dessen Gehalt an  $CO$  und  $O_2$  ebenfalls geringen Veränderungen unterworfen ist, geht man von reinem Ammoniak aus, das man einer Stahlflasche entnimmt und in einem auf  $800^\circ$  elektrisch geheizten und mit Casalekontakt gefüllten Rohr zersetzt. Man erhält auf diese Weise reines Synthesegas von der stöchiometrischen Zusammensetzung  $N_2 + 3H_2$ , das von den restlichen Mengen unzeretzten Ammoniaks durch Schwefelsäure und von Wasserdampf durch anschließende Tiefkühlung befreit wird.

Das Gas tritt dann in den Syntheseofen, der ebenfalls elektrisch geheizt wird und mit dem zu untersuchenden Kontakt gefüllt ist. Nach der Umsetzung an dem Kontakt wird das mit Ammoniak beladene Gas in einer Vorlage mit einer gemessenen Menge  $\frac{n}{10} H_2 SO_4$  gewaschen und danach in einer Gasuhr gemessen.

### 3. Apparatur.

(vgl. Skizze Anlage 1)

#### a) Erzeugung des Synthesegases.

Das zur Erzeugung des Synthesegases benötigte Ammoniak wird einer Stahlflasche (1) entnommen, wobei die Menge mittels eines Reduzierventils (2) abreguliert und in einem nachgeschalteten, mit Quecksilber gefüllten Strömungsmesser (3) gemessen wird. Der Strömungsmesser ist durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr (4), das am anderen Ende eine Glasschliffhülse (Normalschliff Nr. 25) trägt (5), mit dem Zersetzungsofen (6) verbunden.

Dieser Ofen besteht aus einem langen Porzellanrohr (7, l = 1100, l.W. = 24 mm), das außen glasiert und an beiden Enden konisch verjüngt ist. Dieser geschliffene.

nicht glasierte Konus ist so gearbeitet, daß er als Schliffkern in einen Normalschliff Nr. 25 paßt. Das durch dünnes Asbestpapier geschützte Porzellanrohr ist auf einer Länge von 700 mm mit einem elektrischen Widerstandsdraht (12 m Cekasdraht,  $\varnothing$  0,6 mm, 1 m = 3,98  $\Omega$ ) unwickelt und von einem mit Kieselgur und Schamottesteinen gefüllten Blechmantel (8) umgeben, der eine gleichmäßige Temperatur im Ofen gewährleistet. Die elektrische Heizung bzw. die Isolierung reicht jeweils nur bis auf 200 mm an das Rohrende heran, so daß die Gefahr vermieden wird, daß die Schliffverbindungen heiß und damit undicht werden.

Das Porzellanrohr wird vom unteren Ende aus bis zu einer Höhe von 200 mm mit abgeseibten kleinen Tonscherben von 2 - 3 mm Korngröße (9) und dann bis 500 mm mit einer Mischung aus Tonscherben derselben Größe mit Casalekontaktmasse (beliebiger Herkunft, zur  $\text{NH}_3$ -Zersetzung) von 2 - 4 mm Korngröße gefüllt. Dann setzt man das Thermoelementschutzrohr (10) ein, so daß es auf die Masse mit Tonscherben gemischt, aufstößt, und füllt nun weiter Kontaktmasse ein, bis eine Höhe von etwa 900 mm erreicht ist. Der Rest des Rohres bis zum Schliff wird wieder mit Tonscherben (2 - 3 mm) ausgefüllt.

Der Widerstandsdraht ist über einen regulierbaren Vorschalt-schiebewiderstand (11) von 8 Amp. und 40  $\Omega$  mit einer Stromquelle von 220 Volt Wechselstrom verbunden. Der Widerstand wird so eingestellt, daß ein Pt-PtRh-Thermoelement im Innern des Porzellanrohres bei Durchgang von Ammoniak etwa 800° anzeigt.

Auf dem oberen Kern des Porzellanrohres sitzt eine Glasschliffhülse, die ebenso wie die entgegengesetzte Hülse durch Stahlfedern (12) mit dem Rohr verbunden ist. Zu diesem Zweck sind an den Schliffhülsen Glashaken angebracht, während man sich bei dem Porzellanrohr, wo man solche Haken nicht direkt anbringen kann, mit einer Schelle (13) helfen kann, die durch Asbestpapier gegen das Rohr gesichert ist und zwei Haken trägt. Das Thermoelementschutzrohr wird mittels Gummistopfens (14) an der Glashülse befestigt.

b) Reinigung des Synthesegases.

Das durch Zersetzung des Ammoniaks im Porzellanrohr erzeugte Synthesegas wird durch ein rechtwinklig gebogenes Rohr (15) über einen Dreiwegehahn (16) in die Reinigergefäße geleitet. Das sind drei Vorlagen mit Schwefelsäure zur Absorption des unzersetzten Ammoniaks sowie ein Gefäß, in dem die letzten Räste Wasser ausgefroren werden; ihre Konstruktion geht aus der Zeichnung hervor.

Die erste Vorlage (17) ist mit Bimssteinstücken (18) gefüllt, die mit Schwefelsäure (1:1) getränkt sind und zur Vermeidung einer Verstopfung des Einleitungsrohres mit auskristallisierendem Ammonsulfat auf kleinen Glasstäbchen (19) oder auf Glasperlen ruhen. Sie sind außerdem gegen das Einleitungsrohr durch einen Glasmantel gesichert, der zugleich als Führung für das Einleitungsrohr dient und durch vier Stege mit der Außenwand verschmolzen ist.

Die zweite Vorlage (20) ist gleichfalls mit Schwefelsäure (1:1) sowie mit einigen Tropfen Methylorange und die dritte Vorlage (21) mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Dann tritt das Gas in das Ausfriergefäß (22), das in einem Dewargefäß mit flüssiger Luft gekühlt wird und die letzten Reste an Wasserdampf aus dem Gase aufnehmen soll. Das Ausfriergefäß enthält dünne Streifen oder Lagen aus reinem Kupferblech oder Kupferdraht, die eine vollständigere Abscheidung des Wasserdampfes ermöglichen (Knudseneffekt). Von hier aus geht das Gas über einen Strömungsmesser (37) und weiter durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr zum Kontaktofen.

c) Kontaktofen.

Der Kontaktofen (24) besteht aus einem Rohr aus Duranglas (25,  $l = 1100$ ,  $l.W. = 24$  mm), das mit elektrischem Widerstandsdraht (12,2 m Cekasdraht von 0,6 mm  $\varnothing$ ,  $1$  m = 3,98  $\Omega$ ) auf einer Unterlage von dünnem Asbestpapier umwickelt ist und von einem mit Kieselgur und Schamottesteinen gefüllten Blechmantel (26) umgeben ist, der eine gleichmäßige Temperatur im Ofen gewährleistet. Die heizbare Länge des Rohres beträgt 700 mm, wobei ein Stück von

- 5 -

je 200 mm auf beiden Seiten des Rohres frei bleibt. Wie die Abbildung zeigt, endet das Rohr auf beiden Seiten in zwei Schliffkerne aus Glas (27), die in entsprechende Glashülsen (Normalschliff Nr.25) passen und in gleicher Weise wie bei dem Zersetzungsofen durch Haken bzw. Schellen mit Haken und Stahlfedern gehalten werden.

Zu dem Kontaktofen gehören zwei Vorschaltwiderstände (28 und 29), die hinter einander geschaltet sind und von denen einer (8 Amp. 76 Ohm) zur Grobeinstellung und der andere (ein 1000 Watt-Widerstand) zur Feineinstellung der Temperatur dient. Durch variable Regulierung dieser Widerstände ist es möglich, eine beliebige Temperatur in den Grenzen von 300 - 600° einzustellen, d.h., die Temperaturen, die für die Kontaktprüfung in Betracht kommen und die mittels Ni-NiCr-Thermoelement gemessen werden.

Das Rohr wird zunächst vom unteren Schliffkern an mit abgeseibten kleinen Tonscherben von der Korngröße 2 - 3 mm (30) bis zu einer Höhe von 670 mm gefüllt, um eine gute Vorwärmung des Gases zu erreichen. Dann werden 40 g des zu untersuchenden Katalysators (31, Korngröße 2 - 3 mm) sorgfältig gesiebt eingebracht, worauf das Pyrometerschutzrohr eingesetzt und der freie Raum bis zum oberen Schliffkern mit abgeseibten Tonscherben derselben Größe aufgefüllt wird. Schliffhülse (27) und Pyrometerschutzrohr (32) sind durch einen Gummistopfen (33) verbunden.

d) Absorption des Ammoniaks.

Das den Synthesofen verlassende  $\text{NH}_3$ -haltige Gas wird über einen Dreiweghahn (34) in eine Schott'sche Gaswaschflasche Nr.83 G 1 (35) geleitet, die mit einer gemessenen Menge  $\frac{n}{10} \text{H}_2 \text{SO}_4$  und etwas dest. Wasser gefüllt und der zur Erkennung des Umschlagpunktes etwas p-Nitrophenol als Indikator zugesetzt ist. Anschließend wird das Gas in einer Gasuhr (36) gemessen.

#### 4. Besondere Hinweise.

Bei den niedrigen Temperaturen, die in der Nähe des Maximums liegen, das man nach dieser Versuchsanordnung erhalten kann, also etwa 300 - 400°C, spielt die Strömungsgeschwindigkeit eine große Rolle (vgl. Anlage 7), während sie bei höheren Temperaturen, wo die Ammoniakkonzentration im Endgas klein ist, kaum in Erscheinung tritt. Will man daher verschiedene Katalysatoren mit einander vergleichen, - und das wird in der Praxis meist der Fall sein - so ~~arbeitet man stets mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit/und vergleicht die auf einer Kurve~~ <sup>bei verschiedenen Temperaturen/</sup> aufgetragenen Werte mit der Kurve, die durch die theoretisch berechneten Gleichgewichtskonzentrationen festgelegt ist.

Andererseits erreicht man aber ein vollkommeneres Bild von der Leistungsfähigkeit eines Katalysators, wenn man nicht nur die bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit erreichte Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur mißt und zum theoretischen Gleichgewicht in Vergleich setzt, sondern wenn man neben der Temperatur auch die Strömungsgeschwindigkeit verändert.

Bei alledem darf man aber nicht vergessen, daß diese Art der Katalysatorprüfung nur ein Ausweg ist, um Unterschiede zwischen einzelnen Katalysatoren laboratoriumsmäßig erkennen zu können. Die wahren Verschiedenheiten von Katalysatoren lassen sich vielmehr nur unter Betriebsbedingungen, in diesem Falle bei 750 - 800 Atm. Druck, studieren. Es ist gewissermaßen so, als ob sich das Ergebnis der Prüfung unter Betriebsbedingungen bei dieser laboratoriumsmäßigen Untersuchung in einem kleinen, zusammengedrängten Maßstab widerspiegelte, so daß Unterschiede, die dort als groß erscheinen, bei dieser Untersuchung weniger stark in Erscheinung treten. Gleichwohl hat sich die im folgenden beschriebene Ausführungsform der Katalysatorenprüfung, die ursprünglich von der Firma Ammonia Casale S.A. in Rom übernommen, dann aber in einigen wesentlichen Punkten abgeändert wurde, in der Praxis bislang ganz gut bewährt.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases, die mit der Gasuhr eingestellt und durch Beobachtung des Strömungsmessers (37) von dem Syntheseofen konstant gehalten wird, wird entsprechend eingestellt. Sie ist von dem Querschnitt des Syntheserohres bzw. von dem Volumen des Katalysators abhängig. Um daher von diesen apparativen Bedingungen unabhängig zu sein, hat man den Begriff der Raumgeschwindigkeit und der Raumzeitausbeute eingeführt.

Unter Raumgeschwindigkeit ist die pro 1 Liter Katalysatorraum stündlich verarbeitete Gasmenge in Liter ( $0^{\circ}$ , 1 Atm) zu verstehen, wobei als Katalysatorraum der innerhalb des Kontaktöfens für den Katalysator verfügbare Raum angesehen wird, also die Summe der Katalysatormasse und des dazwischen vorhandenen, durch Gaskanäle gebildeten Gasraumes.

Unter Raumzeitausbeute ist die pro 1 Liter Katalysatorraum stündlich erhaltene Ammoniakmenge in kg zu verstehen.

Der Ausdruck Wirksamkeit bedeutet den tatsächlich erhaltenen Ammoniakgehalt (in Vol.%), ausgedrückt in Prozenten des maximalen, d.h., des im Gleichgewicht vorhandenen, theoretisch berechneten Ammoniakgehalts.

Bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit, d.h., ~~gleichzeitig kleiner~~ Raumgeschwindigkeit, genügen die oben angeführten Maße des Kontaktöfens. Will man einen Katalysator jedoch bei wechselnden Raumgeschwindigkeiten untersuchen, z.B. über 10.000 - 100.000, so muß man ein Kontaktrohr von kleinerem Querschnitt verwenden und auch die Schichthöhe des Katalysators verringern. Man hat nur zu beachten, daß Katalysatoren verschiedener Herkunft mit einander nur verglichen werden können, wenn die Bedingungen, unter denen ihre Aktivität untersucht wurde, auch gleich sind.

## 5. Ausführung.

Nachdem man in der oben beschriebenen Weise den Zersetzungsofen (6) und den Syntheseofen (24) gefüllt und die ganze Apparatur zusammengesetzt und hergerichtet hat, wird zuerst die Kontaktmasse im Zersetzungsofen

reduziert, indem man zunächst mit dem Feinregulierventil (2) etwas Ammoniak auf den Ofen gibt, dann die elektrische Heizung für den Ofen einsdaltet, die Temperatur bis auf etwa  $800^{\circ}$  gehen läßt und jetzt die Ammoniakzufuhr auf 30 - 40 l/h einstellt. Während der ganzen Zeit des Reduktionsvorganges ist der Dreiwegehahn 16 auf Durchgang ins Freie gestellt, wobei die nicht unbeträchtlichen Mengen des bei der Reduktion gebildeten Wassers in einem nachgeschalteten Abscheidefläschchen (38) aufgefangen werden. Bis zur vollständigen Reduktion, d.h., bis kein Auftreten von Wasser im Kopf oder Ableitungsrohr (15) des Zersetzungsofens mehr zu beobachten ist, vergehen etwa 48 Stunden.

Nach dieser Zeit stellt man den Dreiwegehahn (16) wieder auf Durchgang durch die Waschgefäße um, spült die Apparatur mit dem Gas aus und heizt jetzt den Synthesofen auf etwa  $550^{\circ}$  ( $\pm 20^{\circ}$ ) auf. Bei dieser Temperatur wird der Katalysator zu Ende reduziert, was ebenfalls nach etwa 48 Stunden der Fall ist. Der Dreiwegehahn 34 wird auch hierbei auf Durchgang ins Freie gestellt, wobei das anfallende Reduktionswasser in der nachgeschalteten Vorlage 39 aufgefangen wird.

Man schaltet nun die Waschflasche (35), die mit einer Vorlage von  $5,00 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$  Schwefelsäure und dest. Wasser unter Zusatz von etwas p-Nitrophenol als Indikator beschriftet ist, ein und beginnt mit der ersten Messung, indem man den Dreiwegehahn 34 auf Verbindung zur Waschflasche umschaltet und im nächsten Augenblick eine Stopuhr einschaltet und den Stand der Gasuhr (36) abliest.

Bereits vorher hat man mit Hilfe der Gasuhr ohne Dazwischenschalten der Waschflasche die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit von 14,5 l/h eingestellt. Es ist besonders darauf zu achten, daß diese Geschwindigkeit, die bei einer Katalysatormenge von  $40 \text{ g} = 14,48 \text{ cm}^3$  Katalysatorraum einer Raumgeschwindigkeit von 1000 entspricht (Berechnung s.u.) während der Messung durch Beobachten der Quecksilbersäule im Strömungsmesser (37) eingehalten wird.

Man wartet nun so lange, bis der Indikator in der



Waschflasche nach gelb umschlägt, d.h., bis die Schwefelsäuremenge in der Waschflasche durch das im Syntheseofen gebildete und im Gas mitgeführte Ammoniak neutralisiert ist. Der Umschlag nach gelb kündigt sich meist schon vorher durch Gelbfärbung der Innenwand des Gasverteilungsrohres an, die ja noch mit Schwefelsäure und Indikator benetzt ist. Nach erfolgtem Umschlag der Flüssigkeit stellt man den Dreiweghahn 34 auf Durchgang ins Freie und arretiert im gleichen Augenblick die Stoppuhr. Zur Auswertung des Versuches hat man dann folgende Zahlenangaben festzustellen:

1. Gasdurchgang durch die Gasuhr
2. Temperatur des Gases in der Gasuhr
3. Barometerstand während des Versuches
4. Zeitdauer des Versuches
5. ~~Temperatur im Syntheseofen~~
6. Strömungsgeschwindigkeit des Gases während des Versuches

Wenn sich eine Messung über einen längeren Zeitraum hinzieht, so schreibt man auch Schwankungen der Temperatur in der Gasuhr auf und legt der Auswertung dann das Mittel der Temperaturmessungen zu Grunde.

Um die Aktivitätskurve für einen Katalysator bei einer bestimmten Raumgeschwindigkeit aufzustellen, genügt im allgemeinen die Fixierung von 6 Punkten in etwa gleichen Abständen von  $40 - 50^{\circ}$  im Temperaturbereich zwischen  $550 - 350^{\circ}$ , denn oberhalb bzw. unterhalb dieser Temperaturgrenze ist die Ammoniakbildung meist so klein, daß die Zahlen kein Interesse mehr haben. Man beobachtet bei einer solchen Kurve von  $550^{\circ}$  an mit fallender Temperatur zunächst ein deutliches Ansteigen des Ammoniakgehalts bis zu einem Maximum, das je nach der Art des Katalysators (Zusammensetzung, Herstellungsweise, Vorbehandlung usw.) und je nach den Versuchsbedingungen verschieden hoch und bei verschiedenen Temperaturen liegt, und dann ein rasches Absinken bis auf einen ganz geringen Ammoniakgehalt, da der Katalysator in diesem Temperaturbereich die Geschwindigkeit der Einstellung des Ammoniakgleichgewichtes zu wenig beeinflusst.

Benutzt man als Vorschaltwiderstand zwei Schiebewiderstände (28 und 29), so ist es ratsam, den einen Widerstand (29) auf einer bestimmten Stellung eingestellt zu lassen und auf dem anderen Widerstand (28), mit dem man ausschließlich reguliert, die Stellungen zu markieren, die den einzelnen Temperaturintervallen im Bereiche von  $550 - 350^{\circ}\text{C}$  entsprechen. Vorteilhaft bedient man sich an Stelle dieses Feinregulierwiderstandes (28) z.B. eines Schniewindt'schen Widerstandes mit drehbarer Skala von  $0 - 100$ , wo bei geeigneter Einstellung des ersten Widerstandes (29) die Nullstellung der Temperatur von  $350^{\circ}$  entspricht, so daß also 20 Skalenteile ein Temperaturintervall von  $40^{\circ}$  darstellen.

Die Ausgangstemperatur von  $550^{\circ}$  braucht nicht genau einreguliert zu werden, da sich selbst bei gleichbleibender Stellung der Widerstände infolge geringer Stromschwankungen oft eine etwas andere Ausgangstemperatur einstellt, die um etwa  $\pm 20^{\circ}$  schwankt. Es muß nur darauf geachtet werden, daß die Temperatur, die sich einmal eingestellt hat, während der Dauer des Meßversuchs auch konstant bleibt.

Nach Beendigung der ersten Messung bei  $550^{\circ}$  stellt man durch Veränderung des Widerstandes die nächst niedrigere Temperatur ein. Schaltet man in dem oben erwähnten Falle z.B. von 0 auf 20 Skalenteile, so ~~entspricht das einem Rückgang der Temperatur um  $40^{\circ}$ , die~~ aber erst nach etwa zwei Stunden konstant ist, so daß man mit der neuen Messung beginnen kann. Zweckmäßiger schaltet man daher gleich auf 40, verfolgt den Temperaturabfall bis zur gewünschten Temperatur, die einer Verschiebung um nur 20 Skalenteilen entspräche, und schaltet dann zurück auf 20. So hat man schon nach etwa 1 Stunde konstante Verhältnisse. Um sichere Meßergebnisse zu erhalten, muß man auf Temperaturkonstanz ganz besonders achten. Unter Umständen wird man zweckmäßig bei jeder neu eingestellten Temperatur erst einen Vorversuch machen und diesen nur dann zur Auswertung mit heranziehen, wenn er mit dem anschließenden zweiten Versuch übereinstimmt.

Ferner ist zu beachten, daß der Umschlag in umso kürzerer Zeit erfolgt und auch desto schärfer ist, je mehr man sich dem Temperaturoptimum, also dem Maximum der Ammoniakausbeute, nähert und umgekehrt. Die Dauer eines Meßversuches schwankt also, abgesehen von den sonstigen Bedingungen, je nach der Temperatur im Umfange von zwei Stunden bis zur Dauer von einigen Minuten oder 1/4 Stunde. Man bedient sich daher zweckmäßiger bei Messungen in diesem Gebiete der Aktivitätskurve Vorlagen von  $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$  Schwefelsäure. Je nach dem Temperaturbereich, in dem man arbeitet, kann man mit einiger Übung am Tage drei bis höchstens fünf Messungen machen. Hat man genügend Zeit zur Verfügung, so ist es natürlich angebracht, wenn man die Messungen auf kleinere Temperaturintervalle ausdehnt, mindestens aber in dem Bereich des Maximums an Ammoniakausbeute, um den Verlauf der Kurve eindeutig festzulegen.

Will man die Füllung der Waschgefäße erneuern, so sperrt man den Dreiwegehahn (40) (Schwanzhahn) vor dem Strömungsmesser ab, so daß das Gas von den Waschgefäßen nach hinten entweicht und bläst nach dem Füllen und Instandsetzen der Waschgefäße erst so lange Gas ab, bis alle Luft verdrängt ist. So kann man die Füllungen erneuern, ohne daß Luft an den Katalysator (31) gelangt.

## 6. Berechnung.

Eine Messung bei einer bestimmten Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit enthält folgende Angaben:

- $t_1$  = Temperatur des Katalysators während der Messung.  
 $m$  = Zeit der ganzen Messung in Minuten, wobei die Sekunden als Zehntelminuten gemessen und durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{100}{60}$  in solche verwandelt werden.  
 $v$  = Endgasmenge in Litern mit der Gasuhr gemessen.  
 $t$  = Temperatur des Endgases in der Gasuhr  $^{\circ}\text{C}$   
 $b$  = Barometerstand mm Hg  
 $e$  = Wasserdampftension bei  $t^{\circ}$   
 $V_0$  = Endgasmenge in Litern bei  $0^{\circ}$  760 mm trocken.

$$V_0 = \frac{v \cdot 273 \cdot (b - e)}{760 \cdot (273 + t)}$$

- $c = \frac{60 \cdot v}{m}$   
 $c_0 = \text{Strömungsgeschwindigkeit in l/h (Normalbedingungen)}$   
 $c_0 = \frac{60 \cdot v_0}{m}$   
 $a = \text{Vorgelegte Menge } \frac{n}{10} \text{ H}_2 \text{ SO}_4 \text{ in cm}^3$   
 $d_1 = \text{Ammoniakkonzentration im Endgas (Vol.}\%$   
 $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ H}_2 \text{ SO}_4 = 0,0017031 \text{ g NH}_3 = 0,002208 \text{ l NH}_3$   
 $(0^\circ, 760 \text{ mm, tr.)}$   
 $d_1 = \frac{100 \cdot a \cdot 0,002208}{v_0 + a \cdot 0,002208} \text{ Vol.}\%$   
 $d_2 = \text{theor. ber. Ammoniakkonzentration, aus der Gleichgewichtskonzentrationskurve (Anlage 2) abgelesen.}$   
 $z = \text{Wirksamkeit des Katalysators in } \%$   
 $z = \frac{100 \cdot d_1}{d_2} \%$   
 $c_r = \text{Raumgeschwindigkeit, d.h., die pro 1 Liter Katalysatorraum verarbeitete Gasmenge l/h (0}^\circ, 760 \text{ mm, trocken). Zur Berechnung muß man den Raum kennen, den der Katalysator einnimmt. Ist der Durchmesser des Kontaktrohres } 2r \text{ und die Füllhöhe des Katalysators } h, \text{ so ist der Katalysatorraum}$   
 $v_k = r^2 \pi \cdot h \text{ cm}^3, \text{ wobei } r \text{ und } h \text{ in cm gemessen werden.}$   
 $c_r = \frac{1000 \cdot C_0}{v_k}$   
 $c_z = \text{Raumzeitausbeute, d.h., die pro 1 Liter Katalysatorraum erhaltene Ammoniakmenge kg/Std. (0}^\circ, 760 \text{ mm tr.)}$   
 $c_z = \frac{60 \cdot 0,0017 \cdot a}{v_k \cdot m}$

**7. Beispiel:**

(Vgl. Vers.Nr.4 aus nachfolgendem Versuchsprotokoll,

Spalte	Bezeichnung	Berechnung
1	Temperatur	$t_1 = 450^\circ$
2	Zeit	20 Min. 18 sec.; 18 sec. = $\frac{18 \cdot 100}{60} = 0,3 \text{ min.}; m = 20,3 \text{ min.}$
3	Gasmenge	$v = 7,6 \text{ l}$
4	Gastemperatur	$t = 21^\circ$
5	Barometerstand	$b = 763,2 \text{ mm}$

Spalte	Bezeichnung	Berechnung
6	Wasserdampftens.	$e = 18,7 \text{ mm}$
7	Gasmenge (red.)	$v_o = \frac{7,6 \cdot 273 \cdot (763,2 - 18,7)}{760 \cdot (273 + 21)} = 6,91 \text{ l}$
8	Ström. Geschwind.	$c = \frac{60,7,6}{20,3} = 22,5 \text{ l/h}$
9	Ström. " (red.)	$c_o = \frac{60,6,91}{20,3} = 20,4 \text{ l/h}$
10	Menge H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$a = 5,00 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ H}_2 \text{ SO}_4$
11	NH <sub>3</sub> Vol %	$d_1 = \frac{100 \cdot 5 \cdot 0,002208}{6,91 + 5 \cdot 0,002208} = 0,1595$ $d_1 = 0,16 \text{ Vol.}\%$
12	NH <sub>3</sub> Vol% (theor.)	$d_2 = 0,23 \text{ Vol}\% \text{ (aus d. Kurve Anl. 2)}$
13	Wirksamkeit	$Z = \frac{100 \cdot 0,16}{0,23} = 69,6 \%$
14	Raumgeschwind.	$c_r = \frac{1000 \cdot 20,4}{v_k}$ Kontaktrohr $d = 24 \text{ mm}$ , d.h. $r = 1,2 \text{ cm}$ Füllhöhe des Katalysators $3,2 \text{ cm}$ Katalysatorraum $v_k = 1,2^2 \cdot \pi \cdot 3,2 = 14,48 \text{ cm}^3$ $c_r = \frac{1000 \cdot 20,4}{14,48} = 1410$
15	Raumzeitausbeute	$c_z = \frac{60 \cdot 0,0017,5}{14,48 \cdot 20,3} = 0,001735$ $c_z = 0,0017.$

Die nachfolgende Tabelle enthält als Beispiel einen Auszug aus einem Versuchsprotokoll, dessen Ergebnisse in der Anlage 2 wiedergegeben sind.

Einen ähnlichen Verlauf der Kurven zeigt auch die Anlage 7, in der die Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration von der Strömungsgeschwindigkeit bzw. Raumgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen zum Ausdruck kommt.

In Anlage 4 - 6 sind ferner noch einige graphische Darstellungen angeführt, die nur als Erläuterung dafür dienen sollen, in welcher Weise man die Versuchsergebnisse ausdrücken kann.

Die mit der Gasuhr gemessene Strömungsgeschwindigkeit ist eigentlich um die Ammoniakgasmenge, die vorher

- 14 -

ausgewaschen wird, zu korrigieren. Die Menge ist jedoch so klein, daß der Fehler weit innerhalb der Meßgenauigkeit der Gasuhr liegt.

Die vorliegende Untersuchungsvorschrift wurde z.T. nach älteren Unterlagen, z.T. nach neueren Messungen und Angaben von Herrn S. Gubin bearbeitet.

gez. Dr. Tramm.

gez. Dr. Henke-Stark.

Katalysator aus Vercschschmelze 29.8.32.

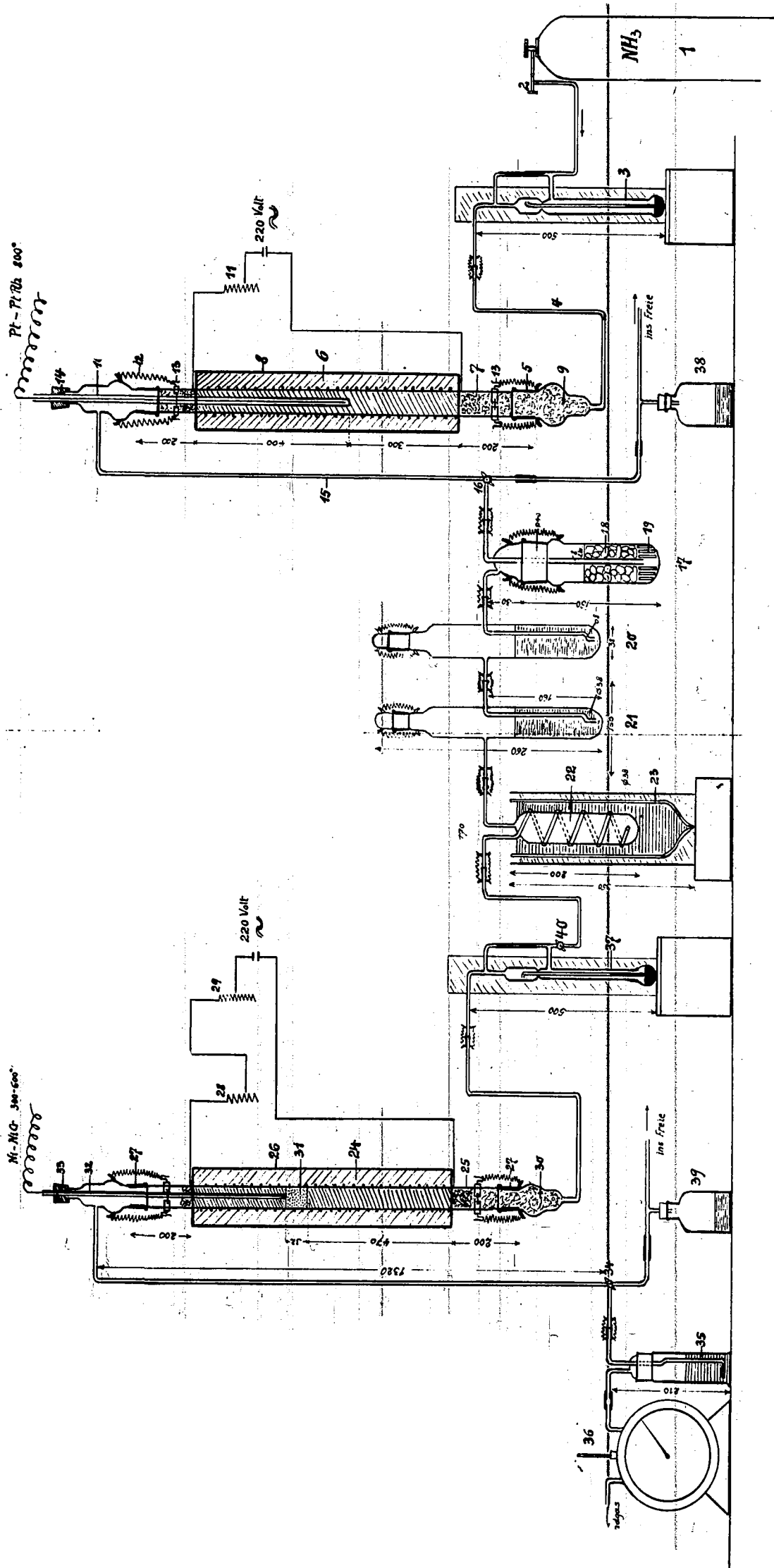
Körnung 2 - 3 mm. Menge 40 g + 32 mm Füllhöhe = 14,48 cm<sup>3</sup> Katalysatorraum.

Kontaktor: 24 mm I.M. Strömungsgeschwindigkeit: 20,3 l/h, Raumgeschwindigkeit

Versuchsprotokoll

Vers. Nr.	Temp. t <sub>0</sub> °C	Zeit min sec	Gas l	Gas t°	Berst. mm	Messdr. tenston mm	Gas l (red.)	Ström. Gesch. (red.) l/h		cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vol. % NH <sub>3</sub> gef. über.		Wirks. %	Raumgeschw.	Rauzeit- ausbeute
								8	9		10	11			
1	550	60 00	22,4	24	765,9	22,4	20,15	22,4	20,15	5,00	0,055	0,077	71,5	1300	0,00059
2	510	41 42	15,2	24	"	22,4	13,66	21,9	19,65	"	0,081	0,11	74	1360	0,00065
3	480	27 54	10,6	23	766,0	21,1	9,58	22,8	22,60	"	0,115	0,16	72	1420	0,0073
4	450	20 18	7,6	21	763,2	18,7	6,91	22,5	20,4	"	0,16	0,23	69,6	1410	17
5	420	27 05	10,1	20	"	17,5	9,24	22,4	20,45	10,00	0,24	0,34	70,5	1410	26
6	395	19 18	6,9	21	"	18,7	6,28	21,5	19,53	"	0,35	0,49	71,5	1350	37
7	370	24 24	9,2	19	759,2	16,5	8,41	22,6	20,68	20,20	0,52	0,72	72	1430	58
8	360	22 12	8,2	19	759,8	16,5	7,50	22,2	20,27	"	0,585	0,83	69,5	1400	64
9	350	23 00	8,6	21	760,2	18,7	7,79	22,4	20,32	"	0,565	0,96	59	1400	61
10	340	16 42	6,4	20	"	17,5	5,83	23,0	20,95	10,00	0,38	1,12	34	1450	42
11	330	24 42	9,3	20	"	17,5	8,47	22,6	20,58	"	0,26	1,31	20	1420	29
Mittelwert:								23,9	20,33					1400	

Hh  
5/1/36



Apparatur zur Prüfung der Wirksamkeit von Casalekatalysatoren.

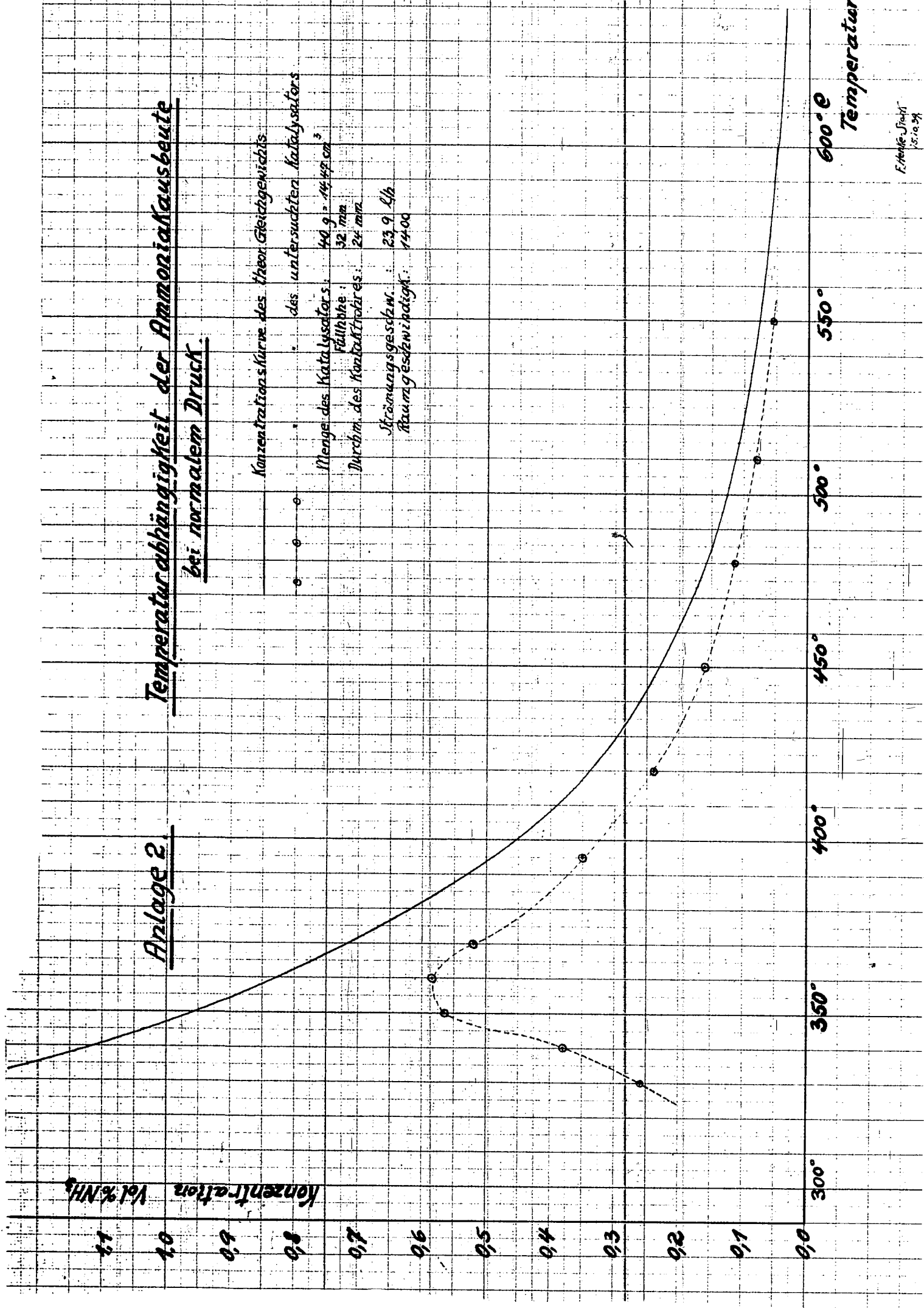
Anlage 1.

Arbeits-Skizze  
20.10.37



# Anlage 2.

## Temperaturabhängigkeit der Ammoniakausbeute bei normalem Druck.



F. Heide, J. Stroh  
15.10.29

K54

17 Vol.-% NiO

16

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

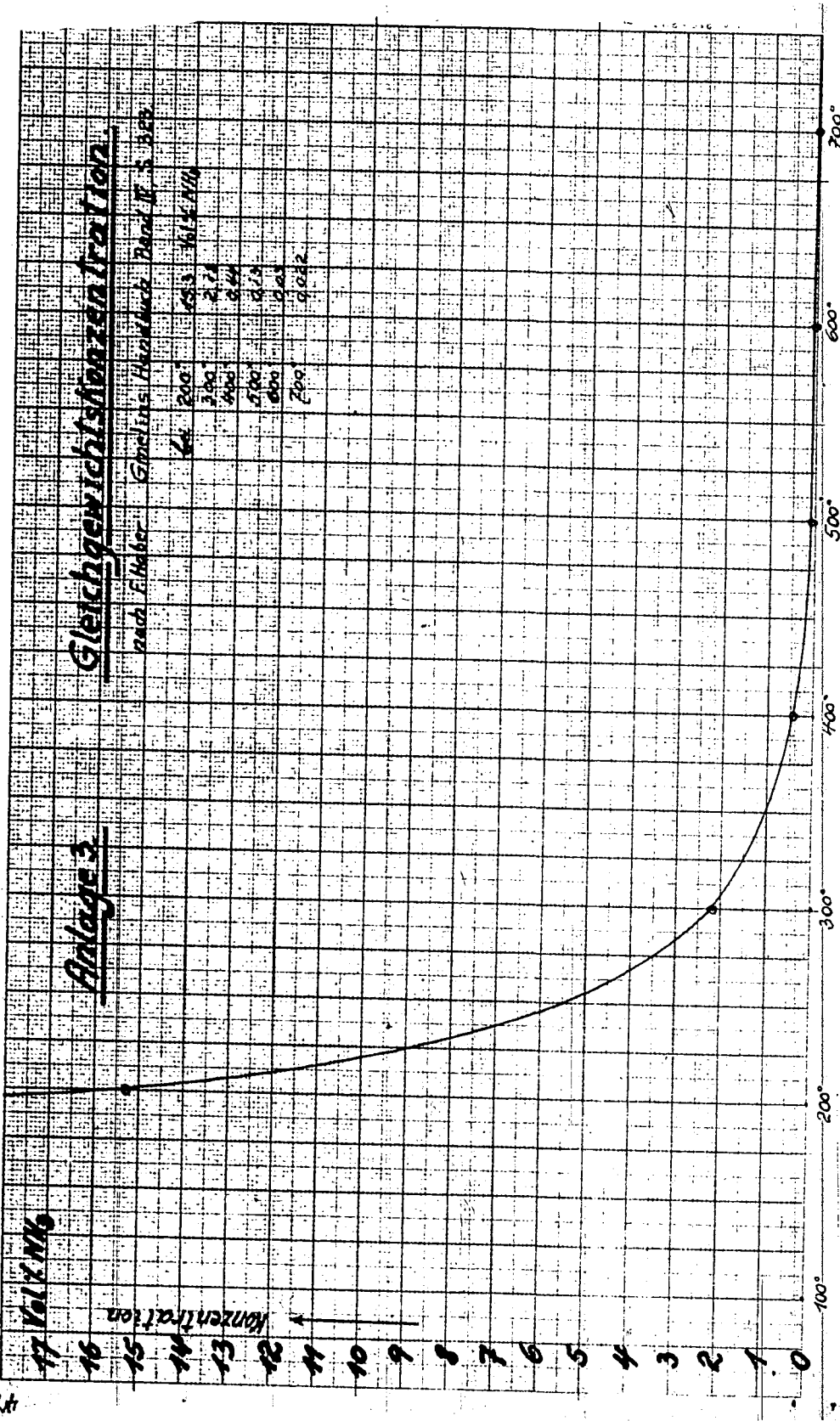
Konzentration

### Anlage 3

### Gleichgewichtskonzentration

nach Ellender Gmelins Handbuch Band II S. 528

$T$	$K$
200°	1,53
300°	2,24
400°	2,64
500°	2,73
600°	2,63
700°	2,42



Temperatur

700°

600°

500°

400°

300°

200°

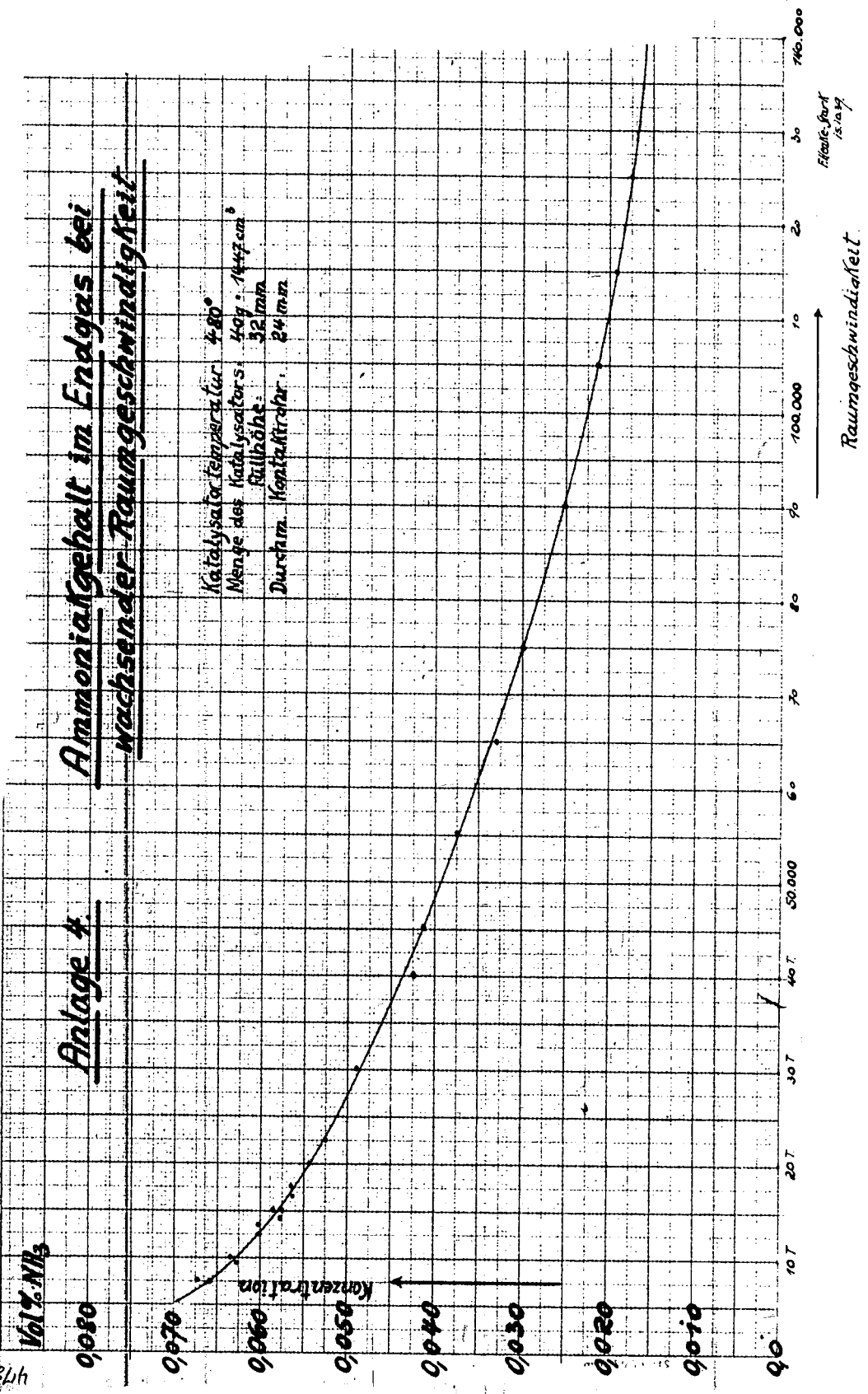
100°

Ellender 1910

# Anlage 4

## Ammoniakgehalt im Endgas bei wachsender Raumgeschwindigkeit

Katalysatortemperatur: 480°  
 Menge des Katalysators: 40g, 14x7 cm<sup>3</sup>  
 Füllhöhe: 32 mm  
 Durchm. Katalysatorrohr: 24 mm



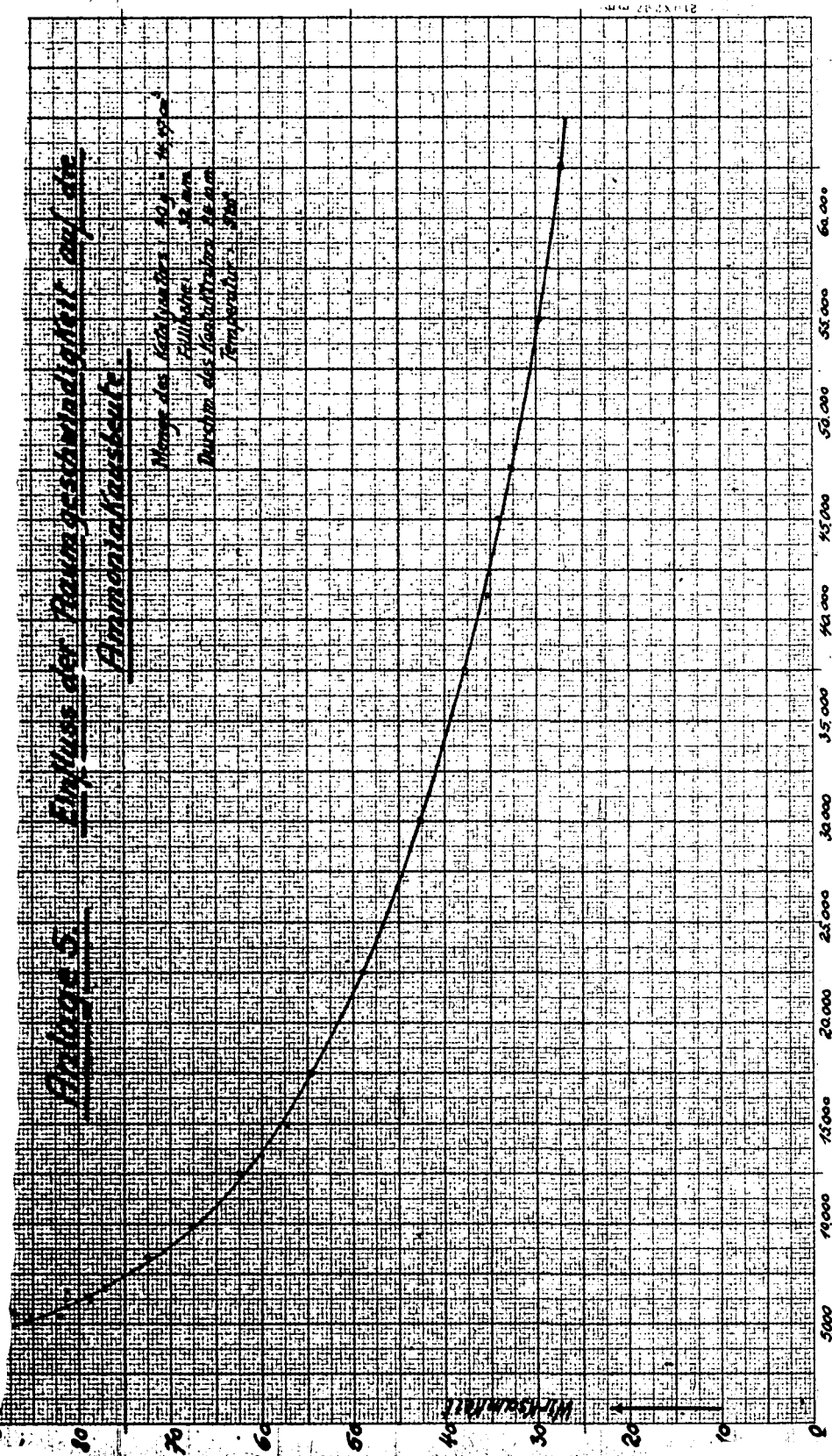
Flussrate  
15.10.47

Raumgeschwindigkeit

# Frage 5

## Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Ammoniakverluste

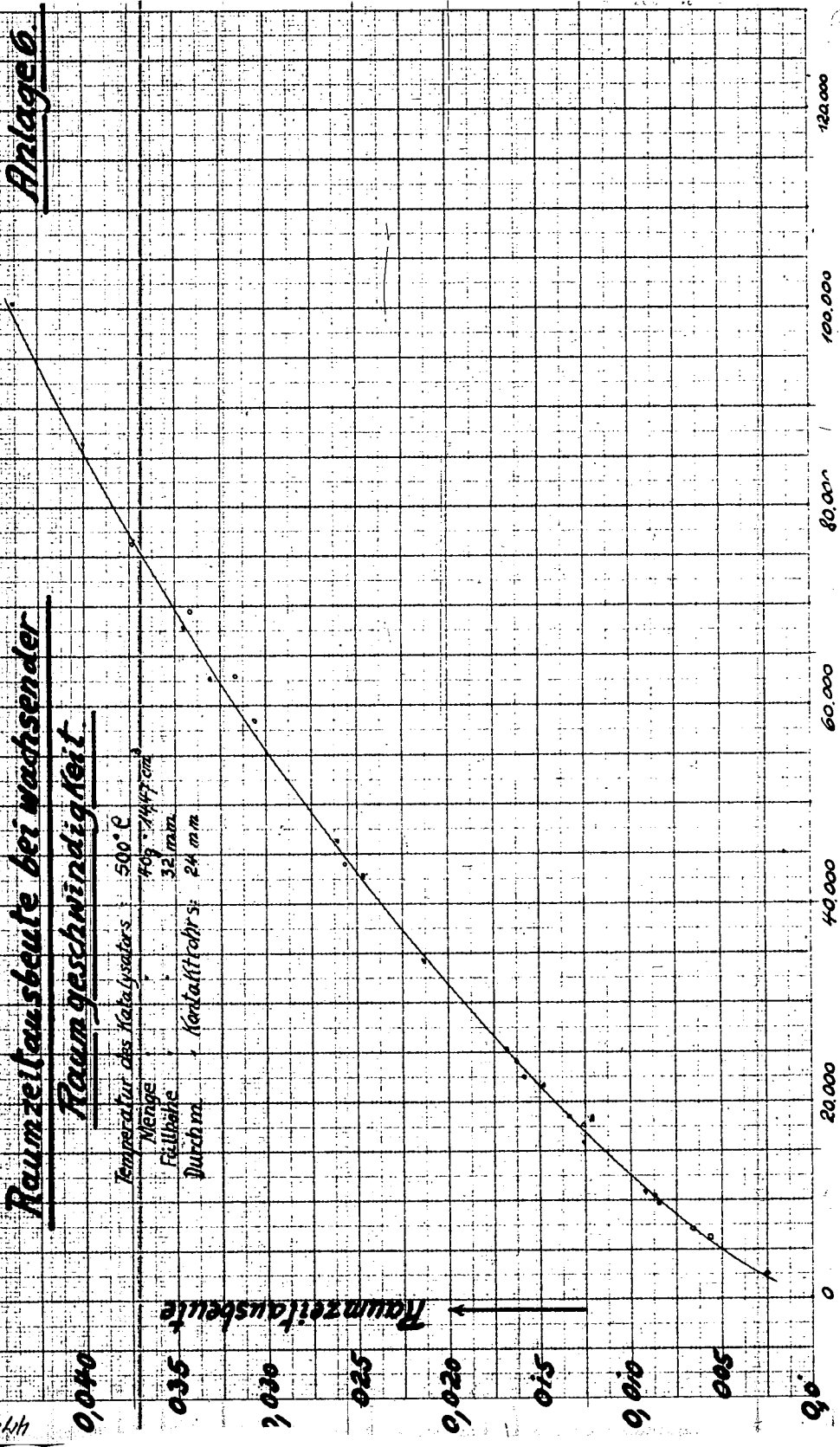
Menge des Katalysators 40 g 16,95°C  
Füllhöhe 40 mm  
Durchm. des Reaktorstrahrs 16 mm  
Temperatur 200°



474

**Raumzeitausbeute bei wachsender  
Raumgeschwindigkeit**

Temperatur des Katalysators: 500°C  
 Menge: 46g / 1447 cm<sup>3</sup>  
 Füllhöhe: 32 mm  
 Durchmesser: 24 mm



**Anlage 6.**

Raumgeschwindigkeit

F. Heuss, Bad  
A.S. 2. 1934

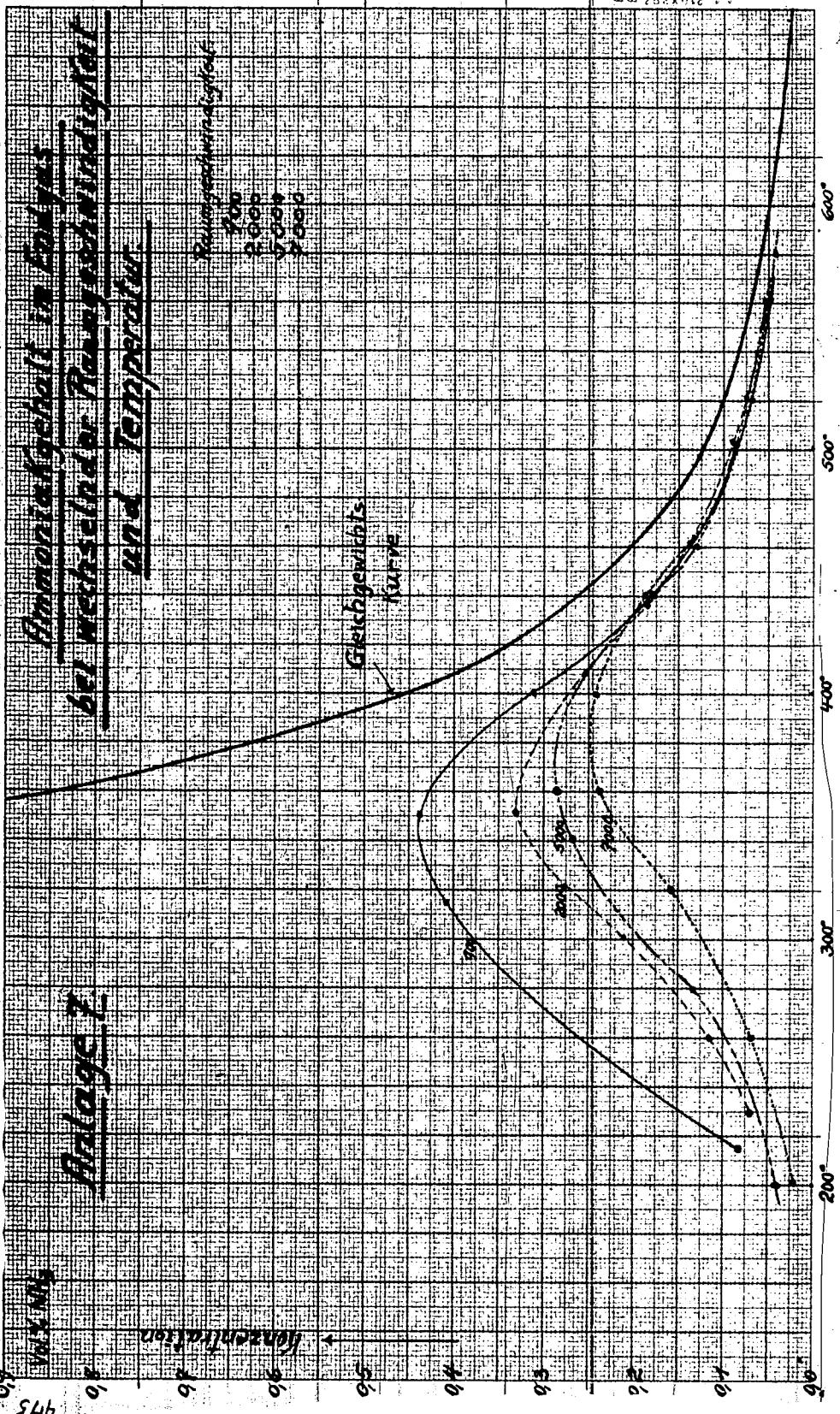
475  
Vox No 5

# Anlage 7

## Ammoniakgehalt in Gasen bei wechselnder Rauchgaswindigkeit und Temperatur

Rechnungsgeschwindigkeit  
100  
2000  
3000  
4000

Gleichgewichtskurve



Temperatur →

Flente, Stuttgart  
18.10.19