

21

UNIVERSITÄTS-LABORATORIUM OPPAU

Lab.-Bericht Nr.  
26.11.1911.

H. F. 2

*Prof. Dr. Linde*

Dr. E. Barthelomé

Über die Umsetzungsgeschwindigkeit des CO an  
Braunoxyd-Kontakt bei höheren Drucken.

Über die Umsetzungsgeschwindigkeit des CO an  
Braunoxyd-Kontakt bei höheren Drucken.

Ü b e r s i c h t

gez. G. Wietzel

Es ist bekannt, daß man den Braunoxyd-Kontakt bei höheren Drucken stärker belasten kann als bei Niederdruck und es ist ebenfalls bekannt, daß diese Belastbarkeit keineswegs proportional mit dem Druck zunimmt. Systematische Versuche über die Wirksamkeit des Kontaktes in Abhängigkeit von Totaldruck sind jedoch anscheinend noch nicht vorgenommen worden.

Im Versuchsbetrieb Op. 462 wird seit 2 Jahren im Maßstab von 50-200 m<sup>3</sup>/h das Problem bearbeitet, das Entspannungsgas der Butylfabrik unter Druck von Methan zu befreien und anschließend ohne Zwischenkühlung am Braunoxyd-Kontakt das CO zu konvertieren, sodaß das Gas ohne Entspannung der Ammoniaksynthese vor der Druckwasserwäsche zugeführt werden kann. Im Rahmen dieser Versuche bot sich die Möglichkeit, die Frage der Druckabhängigkeit der Aktivität des Braunoxyds etwas genauer zu untersuchen; über diese Versuche, die nunmehr zu einem vorläufigen Abschluß gekommen sind, soll im Folgenden berichtet werden. Das wesentliche Resultat dieser Versuche ist, daß bei Steigerung des Druckes von 1 auf 11 ata das Kontaktvolumen (bei gleichem Umsatz und gleicher Temperatur) sich etwa auf den 3. Teil reduzieren läßt. Eine weitere Steigerung des Druckes bringt keine merkliche Verkleinerung des Kontaktvolumens mehr mit sich.

4) Einzelheiten zur experimentellen Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden mit dem Entspannungsgas der Butylfabrik durchgeführt, das in einer vorangehenden Stufe von Kohlenwasserstoffen befreit wurde. Zum Unterschied gegen das in der Gasfabrik zur Konvertierung gelangende Gas ist dieses Gas völlig schwefelfrei. Außerdem enthält es merklich weniger CO. Seine durchschnittliche Zusammensetzung betrug etwa 32 % CO, 6% CO<sub>2</sub>, 54 % H<sub>2</sub>, 8% N<sub>2</sub>. Da die Eingangsanalyse ziemlichen Schwankungen unterlag, ist in den Tabellen für jeden Versuch die betreffende Analyse mit aufgeführt.

Die Versuche wurden in zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Für die Versuche bei Atmosphärendruck wurde der in Bild 1 gezeigte Kontaktofen benutzt. Das Entspannungsgas wurde zunächst in einem CH<sub>4</sub>-Konverter unter Zugabe von Luft und O<sub>2</sub> von Methan befreit. Das Spaltgas wurde dann in einem Kühler auf seinen Taupunkt gekühlt. Über die Leitung (2) konnte dem Spaltgas Fremddampf zugesetzt und das gewünschte Verhältnis von H<sub>2</sub>O zu CO eingestellt werden. Anschließend wurde das Gas durch eine kleine mit O<sub>2</sub> unterhaltene Flamme (3) auf die Temperatur erwärmt, mit der es auf den Braunoxyd-Kontakt gefahren werden soll. Der Kontaktofen bestand aus einem Rohr von 40 cm  $\phi$  und 3 m Höhe, das außen mit einer 25 cm dicken Schicht von Diatomitsteinen isoliert war. In das Rohr waren auf einem Rost von unten nach oben ansteigend 1/2 m Schamottesteine, 1 m Braunoxyd-Kontakt der üblichen Körnung und wieder 1/2 m Schamottesteine eingefüllt. Der Ofen entsprach also einer Schicht des in der Gasfabrik verwendeten Schachtofens. In der Mitte des Ofens und unmittelbar an der Wand waren 2 Thermolemente derart angebracht, daß sie durch die ganze Länge des Ofens gezogen werden konnten. Bei den Versuchen zeigte sich, daß das äußere Thermolement  $\sim 10^\circ$  tiefer anzeigte als das mittlere Element. Die Isolierung hätte also besser sein können. Als Eingangstemperatur des Gases wurde die vom mittleren Element in der oberen Schamotteschicht angezeigte Temperatur genommen, als Temperatur am Kontaktende die höchste beim Durchziehen des mittleren Elementes gefundene Temperatur. Gasproben zur Ermittlung der Zusammensetzung des Trockengases und des Wassergehaltes konnten vor und hinter dem Konverter entnommen werden.

Für die Durchführung der Druckversuche wurde die in Bild 2 gezeigte Apparatur genommen. Die Leitungsführung und die Betriebsweise ist die gleiche wie bei den Niederdruck-Versuchen. Der Ofen selbst bestand aus einem Druckrohr von 50 cm  $\phi$  und 2,75 m Höhe. Die Isolierung war innen angebracht. Da nur eine begrenzte Menge Entspannungsgas zur Verfügung stand, wurde der Innendurchmesser je nach dem Betriebsdruck und der erwünschten Verweilzeit zwischen 20 und 10 cm variiert. Die Höhe der Kontaktschicht betrug wieder 1 m. Die Temperatur am Kontakteingang und am Kontaktende wurde durch fest angebrachte Thermolemente gemessen. Da der Hochdruckdampf in Leitung (2) nur mit 6-10 ata zur Verfügung stand, konnte das Verhältnis  $H_2O:CO$  bei den höheren Drucken nicht mehr beliebig eingestellt werden. Durch Änderung der Fahrweise des vorgeschalteten  $CH_4$ -Konverters konnte das Verhältnis von  $H_2O:CO$  zwischen 1,8 und 2,4 variiert, der übliche Wert von 3:1 jedoch nicht erreicht werden. Der Einfluß des Wasserüberschusses auf die Ansprinkkurve wurde deshalb in einer gesonderten Versuchsserie untersucht.

## 2.) Ergebnisse.

### a) Der CO-Umsatz in Abhängigkeit vom Druck bei gleicher Verweilzeit.

Bei der Niederdruck-Konvertierung wird im allgemeinen mit einer Kontaktbelastung von ungefähr  $550 \text{ m}^3$  Gas ( $15^\circ$ , 735 mm Hg) pro  $\text{m}^3$  Kontakt gefahren. Es wurde daher zunächst eine Serie von Versuchen ausgeführt, bei denen bei steigenden Drucken von 1 bis 16 ata die Kontaktaktivität bei einer Belastung von ungefähr  $540 \cdot P \text{ m}^3$  pro  $\text{m}^3$  Kontakt festgestellt wurde. Bei jedem Druck wurde die Einfahrttemperatur variiert und der CO-Gehalt im Endgas festgestellt. Als Maß für die Kontaktaktivität wurde der erreichte CO-Umsatz in Prozenten des bei der gemessenen Endtemperatur und der jeweiligen Eingangsanalyse möglichen Umsatzes gewählt. Auf diese Weise wurde die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur eliminiert. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Außerdem ist in Bild 3 der erreichte CO-Umsatz in Prozenten des bei der Ausfahrttemperatur maximal möglichen Umsatzes in Abhängigkeit von der Einfahrttemperatur für die bei verschiedenen Drucken gefahrenen Versuche aufgetragen. Dieses Bild zeigt ganz anschaulich das wichtige Ergebnis, daß die absolute Menge des umgesetzten CO bei gleicher Temperatur und gleicher Verweilzeit nicht proportional dem Druck ansteigt,

daß man also unter gleichen Bedingungen die Druckkonvertierung nicht mit dem P-fachen Durchsatz fahren kann wie bei der Niederdruck-Konvertierung. Wenn dies der Fall wäre, müßten die Kurven für alle Drucke zusammenfallen. Bild 3 zeigt ganz deutlich, daß dieses nicht zutrifft. Will man vielmehr bei einem Druck von 16 ata bei gleicher Verweilzeit die 16-fache CO-Menge umsetzen wie bei 1 ata, so muß die Einfahrtstemperatur und damit die Betriebstemperatur um rund  $70^{\circ}$  erhöht werden. Erst die Steigerung um diese  $70^{\circ}$  erhöht die Kontaktaktivität soweit, daß man eine Belastung von  $540 \cdot 16 = 8640 \text{ m}^3$  ( $15^{\circ}$ , 735 mm) /  $\text{m}^3$  Kontakt fahren kann.

b). Die Abhängigkeit des CO-Umsatzes von der Betriebstemperatur und der Verweilzeit bei konstantem Druck.

Die Notwendigkeit dieser beträchtlichen Temperatursteigerung läßt sofort die Frage auftauchen, wieweit man schon bei konstantem Druck eine Verkürzung der Verweilzeit, d.h. eine Steigerung der Kontaktbelastung allein durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur wettmachen kann. Es wurden deshalb bei  $P = 7$  ata und  $P = 16$  ata Versuche gefahren, in denen die Verweilzeit im Verhältnis 1:2 variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst, die in der gleichen Weise angelegt ist wie Tabelle 1. Sie sind außerdem in Bild 4 für den Betriebsdruck 7 ata und in Bild 5 für den Betriebsdruck 16 ata dargestellt. Obwohl die einzelnen Meßpunkte etwas streuen, weil die Eingangsanalyse verhältnismäßig stark schwankt und vor allem der Wassergehalt sich nur schlecht einstellen ließ, so zeigen doch die beiden Bilder ganz klar, daß man sowohl bei 7 ata wie bei 16 ata durch eine Steigerung der Temperatur um rund  $30^{\circ}$  die Kontaktaktivität verdoppeln kann. Für eine Temperatursteigerung von  $10^{\circ}$  ergibt sich daraus eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor  $\sqrt[3]{2} = 1,26$ . Zu einem ähnlichen Ergebnis ist Laupichler (Ind.Eng.Chem.30, 578, (1938)) gekommen, der bei Versuchen unter Atmosphärendruck mit einem allerdings nicht näher gekennzeichneten Kontakt und merklich verschiedener Gaszusammensetzung für  $10^{\circ}$  Temperatursteigerung ein Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 1.23 gefunden hat.

Wendet man dieses Ergebnis auf die im vorausstehenden Absatz beschriebenen Versuche bei 1 ata und 16 ata an, so sieht man, daß die Steigerung der Reaktionstemperatur um  $70^{\circ}$  schon eine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit um den Faktor  $1.26^7 = 5$  bringt. Nur die weitere Steigerung um den Faktor  $16 = 3,2$  wird durch die Erhöhung des Betriebsdruckes von 1 ata auf 16 ata herbeige-

Tabelle 1:

| Versuchs-<br>Nr. | Drack<br>ata | Durchsatz<br>m <sup>3</sup> Gas/m <sup>2</sup> Kontakt | Eingangsanalyse (%)<br>CO CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> CO T ein | T aus | % CO<br>im Endgas | Umgesetzte Teile<br>CO in % d. max.<br>Umsatzes |
|------------------|--------------|--|--|--|-------|-------------------|---|
| 1                | 1            | 580  | 30,1 7,4 50,7  | 3,3 98,6   | 276   | 24,9              | 14,5  |
| 2                | 1            | 580  | 28,6 8,4 50,5  | 3,3 94,9   | 291   | 20,0              | 27,4  |
| 3                | 1            | 580  | 28,6 9,0 52,0  | 3,3 96,1   | 308   | 14,8              | 47  |
| 4                | 1            | 580  | 28,7 8,7 49,5  | 3,4 97,9   | 316   | 10,4              | 66  |
| 5                | 1            | 580  | 28,0 9,4 48,3  | 3,5 98,5   | 336   | 5,9               | 86,4  |
| 6                | 1            | 580  | 28,0 8,8 48,7  | 3,5 99,3   | 351   | 5,9               | 86,5  |
| 12               | 7            | 400  | 32,4 4,8 54,0  | 2,4 81,2   | 356   | 15,0              | 59  |
| 13               | 7            | 400  | 31,8 4,6 54,6  | 2,5 80,0   | 362   | 10,8              | 78  |
| 14               | 7            | 400  | 31,6 5,2 53,8  | 2,6 80,7   | 375   | 9,4               | 87  |
| 15               | 7            | 400  | 32,4 5,2 52,5  | 2,3 78,8   | 390   | 9,0               | 90  |
| 43               | 11           | 540  | 32,9 6,0 49,0  | 1,8 58,8   | 343   | 24,6              | 29  |
| 44               | 11           | 540  | 32,9 6,2 50,0  | 1,8 58,9   | 363   | 16,9              | 57  |
| 45               | 11           | 540  | 33,7 6,3 45,9  | 1,9 64,4   | 383   | 13,5              | 76  |
| 46               | 11           | 540  | 31,4 6,2 48,1  | 2,0 61,5   | 403   | 11,6              | 81  |
| 52               | 16           | 540  | 34,4 5,2 48,9  | 1,7 59,1   | 385   | 17,1              | 62  |
| 53               | 16           | 540  | 34,0 4,8 49,0  | 1,8 59,5   | 389   | 14,6              | 74  |
| 54               | 16           | 540  | 34,1 5,0 49,4  | 1,7 59,3   | 390   | 16,7              | 65  |
| 55               | 16           | 540  | 33,9 5,1 49,1  | 1,6 53,4   | 405   | 14,3              | 82  |
| 56               | 16           | 540  | 35,2 6,1 48,4  | 2,0 70,1   | 366   | 22,0              | 39  |
| 57               | 16           | 540  | 34,9 5,8 49,6  | 1,8 64,7   | 370   | 24,9              | 29  |
| 58               | 16           | 540  | 32,8 5,6 52,0  | 2,0 65,5   | 386   | 16,7              | 59  |
| 59               | 16           | 540  | 34,1 5,9 54,9  | 2,0 63,2   | 386   | 15,8              | 64  |
| 60               | 16           | 540  | 33,9 5,5 49,3  | 2,0 69,5   | 406   | 11,4              | 87  |
| 61               | 16           | 540  | 33,9 5,8 50,5  | 2,0 69,2   | 406   | 13,4              | 80  |
| 62               | 16           | 540  | 34,3 5,3 49,2  | 2,0 70,1   | 423   | 13,0              | 84  |

führt. Vergleicht man die Kurven für 11 ata und für 16 ata in Bild 3, so findet man, daß für eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit um den Faktor  $\frac{16}{11} = 1,46$  neben der Druckerhöhung eine Temperatursteigerung um etwa  $15^\circ$  nötig ist. Die Temperatursteigerung allein erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor  $1,26^{1,5} = 1,41$ . Innerhalb der Genauigkeit der Versuche bringt also die Erhöhung des Druckes von 11 auf 16 ata fast keine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit mehr. Durch dieses Ergebnis ist die Frage, wie weit durch Druckerhöhung eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit des CO an Braunoxydkontakten erzielt werden kann, generell geklärt. Die Reaktionsgeschwindigkeit am Kontakt hängt ja nicht vom Partialdruck des CO in der Gasphase ab, sondern von der Belegungsichte des CO an der Kontaktberfläche. Der Zusammenhang zwischen Partialdruck und Belegungsichte wird aber durch eine Adsorptionsisotherme wiedergegeben, deren Verlauf am besten durch die Langmuirsche Formel  $c = \frac{c_0 P}{P+b}$  dargestellt wird. In dieser Formel bedeutet  $c$  die Oberflächenkonzentration beim Druck  $P$ ,  $c_0$  die Oberflächenkonzentration beim Druck  $\infty$  und  $b$  eine individuelle Konstante. Der durch diese Gleichung beschriebene Verlauf einer Adsorptionsisotherme ist in Bild 6 für willkürliche Werte von  $c_0$  und  $b$  wiedergegeben. Bei kleinen Drucken, wenn  $P$  klein ist gegen  $b$ , steigt die Oberflächenkonzentration proportional dem Partialdruck im Gasraum an. In diesem Bereich steigt auch die Geschwindigkeit der Kontaktreaktion proportional dem Druck. Wenn man also im linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme arbeitet, kann man durch Erhöhen des Druckes auf  $P$  ata bei gleichem Kontaktvolumen den  $P$ -fachen Wert des Niederdruckdurchsatzes erreichen. Bei hohen Drucken, wenn  $P$  groß ist gegen  $b$ , wird die Oberflächenkonzentration  $c$  unabhängig vom Druck und erreicht den Sättigungswert  $c_0$ . Man sieht ohne weiteres, daß in diesem Bereich eine Druckerhöhung keine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit und damit eine Verkleinerung des Kontaktvolumens bringt. In dem Zwischengebiet zwischen linearem Teil und dem Sättigungsgebiet steigt die Oberflächenkonzentration und damit die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion langsamer als proportional dem Druck.

Daß man sich bei der CO-Konvertierung an Braunoxydkontakt nicht mehr in einem linearen Gebiet befindet, folgt ganz unmittelbar aus dem Bild 3, da in diesem Fall die Kurven für alle Drucke zusammenfallen müßten. Dies ist aber nicht der Fall. Man befindet sich also unter den üblichen Betriebsbedingungen günstigenfalls im Übergangsbereich. Wenn die nähere Durch-

Tabelle 2:

| Versuchs-<br>Nr. | Druck<br>ata | Durchsatz<br>m <sup>3</sup> Gas/m <sup>2</sup> Kontakt | Eingangsanalyse (%)<br>CO CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O | m <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O/m <sup>3</sup> CO | T ein | T aus | % CO<br>i. Indgas | Umgesetzte Teile<br>CO in % d. max. | Umsatzes |
|------------------|--------------|--|---|---|-------|-------|-------------------|-------------------------------------|----------|
| 12               | 7            | 400  | 32,4 4,8 54,0 81,2  | 2,4   | 356   | 466   | 15,0              | 59                                  |          |
| 13               | 7            | 400  | 31,8 4,6 54,6 80,0  | 2,5   | 362   | 485   | 10,8              | 78                                  |          |
| 14               | 7            | 400  | 31,6 5,2 53,8 80,7  | 2,6   | 375   | 510   | 9,4               | 87                                  |          |
| 15               | 7            | 400  | 32,4 5,2 52,5 78,8  | 2,3   | 390   | 515   | 9,0               | 90                                  |          |
| 16               | 7            | 1000   | 31,8 5,2 55,0 92,9  | 2,9   | 371   | 473   | 16,6              | 49                                  |          |
| 17               | 7            | 1000   | 31,0 5,0 57,0 79,9  | 2,6   | 389   | 505   | 12,6              | 73                                  |          |
| 18               | 7            | 1000   | 31,7 4,7 56,6 97,2  | 3,1   | 396   | 504   | 9,8               | 80                                  |          |
| 19               | 7            | 1000   | 31,3 4,7 56,5 83,5  | 2,7   | 400   | 520   | 10,5              | 81                                  |          |
| 20               | 7            | 1000   | 31,4 4,6 56,8 81,0  | 2,6   | 418   | 526   | 9,4               | 89                                  |          |
| 52               | 16           | 540  | 34,4 5,2 48,9 59,1  | 1,7   | 385   | 479   | 17,1              | 62                                  |          |
| 53               | 16           | 540  | 34,0 4,8 49,0 59,5  | 1,8   | 389   | 503   | 14,6              | 74                                  |          |
| 54               | 16           | 540  | 34,1 5,0 49,4 59,3  | 1,7   | 390   | 495   | 16,7              | 65                                  |          |
| 55               | 16           | 540  | 33,9 5,1 49,1 53,4  | 1,6   | 405   | 515   | 14,3              | 82                                  |          |
| 56               | 16           | 540  | 35,2 6,1 48,4 70,1  | 2,0   | 366   | 440   | 22,0              | 39                                  |          |
| 57               | 16           | 540  | 34,9 5,8 49,6 64,7  | 1,8   | 370   | 409   | 24,9              | 29                                  |          |
| 58               | 16           | 540  | 32,8 5,6 52,0 65,5  | 2,0   | 386   | 484   | 16,7              | 59                                  |          |
| 59               | 16           | 540  | 34,1 5,9 54,9 63,2  | 2,0   | 386   | 484   | 15,8              | 64                                  |          |
| 60               | 16           | 540  | 33,9 5,5 49,3 69,5  | 2,0   | 406   | 522   | 11,4              | 87                                  |          |
| 61               | 16           | 540  | 33,9 5,8 50,5 69,2  | 2,0   | 406   | 525   | 13,4              | 80                                  |          |
| 62               | 16           | 540  | 34,3 6,1 49,2 70,1  | 2,0   | 423   | 549   | 13,0              | 84                                  |          |
| 63               | 16           | 1100   | 32,8 5,3 47,9 83,5  | 2,5   | 358   | 392   | 26,5              | 20                                  |          |
| 64               | 16           | 1100   | 34,0 5,8 47,9 82,1  | 2,4   | 360   | 400   | 26,5              | 20                                  |          |
| 65               | 16           | 1100   | 33,7 5,8 48,1 60,8  | 1,8   | 398   | 478   | 19,5              | 50                                  |          |
| 66               | 16           | 1100   | 33,8 5,4 49,0 71,2  | 2,1   | 400   | 468   | 19,7              | 44                                  |          |
| 67               | 16           | 1100   | 33,9 5,6 48,9 65,2  | 1,9   | 400   | 490   | 20,7              | 42                                  |          |
| 68               | 16           | 1100   | 33,8 5,8 48,9 66,3  | 2,0   | 418   | 510   | 17,4              | 60                                  |          |
| 69               | 16           | 1100   | 32,9 5,6 49,7 70,3  | 2,1   | 419   | 517   | 16,9              | 60                                  |          |
| 70               | 16           | 1100   | 32,0 6,0 48,3 68,7  | 2,1   | 447   | 524   | 14,6              | 69                                  |          |
| 71               | 16           | 1100   | 32,5 5,8 48,8 61,6  | 1,9   | 451   | 545   | 15,2              | 73                                  |          |

rechnung der Versuche ergeben hatte, daß eine Drucksteigerung von 11 auf 16 ata die Umsatzgeschwindigkeit fast nicht mehr zu steigern vermag, so besagt das, daß bei 11 ata sogar der Sättigungsbereich der für die Reaktion an der Kontaktfläche maßgeblichen Adsorptionsisotherme praktisch schon erreicht ist. Bei höheren Drücken als etwa 11 ata hängt daher die Absolutmenge des umgesetzten CO nur noch von der Verweilzeit und der Temperatur, aber nicht mehr vom Druck ab. Man befindet sich dann also in dem Gebiet, in dem man durch Druckerhöhung keine weitere Verkleinerung des Kontaktraumes mehr erzielen kann.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch die Anwendung von Druck gegenüber der Niederdruck-Konvertierung sich maximal eine Einsparung von Kontaktraum auf etwa  $\frac{1}{3}$  des Niederdruckraumes bei sonst gleichen Betriebsbedingungen herbeiführen läßt. Diese Einsparung kann im wesentlichen schon bei Betriebsdrücken bis 11 ata durchgeführt werden und ist bei höheren Drücken als 11 ata nicht mehr wesentlich zu steigern.

c) Die Abhängigkeit des CO-Umsatzes vom Wasserdampfüberschuß.

Es ist oben schon gesagt worden, daß der Hochdruckdampf mit einem Druck von zuweilen nur 7 atü zur Verfügung stand. Die Versuche bei höheren Drücken mußten deshalb im allgemeinen ohne Zusatz von Regulierdampf gefahren werden. Es konnte deshalb bei diesen Versuchen nicht das übliche Verhältnis von  $H_2O/CO$  zu 3:1 eingestellt werden. Diese Versuche mußten mit einem merklich kleineren Dampfüberschuß gefahren werden. Um einen Überblick zu gewinnen, wie sich die Veränderung des Wasserdampfüberschusses auf die Umsatzgeschwindigkeit auswirkt, wurden zu einer Zeit, als der Regulierdampf mit genügendem Druck zur Verfügung stand, bei 11 ata eine Serie mit dem üblichen Verhältnis von 3:1 und eine Serie ohne Zusatzdampf gefahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst und in Bild 7 veranschaulicht. Wenn das Verhältnis von  $H_2O/CO$  von 1,0 auf 3 erhöht wird, so steigt die Einfahrttemperatur, die zur gleichen prozentualen Annäherung an das Gleichgewicht erforderlich ist, um etwa  $15^\circ$ . Dieses Ergebnis wird nach den früheren Resultaten leicht verständlich. Durch die Erhöhung des Wasserüberschusses steigt bei gleicher Menge Trockengas die Menge Gas + Dampf, wie die Tabelle 3 zeigt, im Verhältnis  $1,95:1,58 = 1,23$ . Eine solche Steigerung der Gasgeschwindigkeit erfordert aber zur Kompensation eine Temperatursteigerung von  $10^\circ$ . Die rest-

Tabelle 3:

| Versuchs-<br>Nr. | Druck<br>ata | Durchsatz<br>$m^3$ Gas/ $m^2$ Kontakt | Eingangsanalyse (%) | $m^3$ H <sub>2</sub> O/ $m^3$ CO | T ein | T aus | % CO im<br>Endgas | Umgesetzte Teil-<br>le CO in % d.<br>max. Umsatzes |     |      |    |
|------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------|----------------------------------|-------|-------|-------------------|--|-----|------|----|
|                  |              |                                       | CO                  | H <sub>2</sub>                   |       |       |                   |  |     |      |    |
| 30               | 11           | 460 · 11                              | 32,0                | 5,2                              | 55,5  | 58,5  | 1,8               | 347  | 424 | 21,4 | 36 |
| 31               | 11           | 460 · 11                              | 32,4                | 5,6                              | 53,3  | 60,3  | 1,8               | 360  | 482 | 13,8 | 73 |
| 32               | 11           | 460 · 11                              | 34,0                | 6,0                              | 52,0  | 62,8  | 1,8               | 366  | 498 | 13,6 | 78 |
| 33               | 11           | 460 · 11                              | 31,3                | 5,3                              | 55,4  | 53,2  | 1,7               | 367  | 484 | 12,1 | 83 |
| 34               | 11           | 460 · 11                              | 33,3                | 5,3                              | 53,2  | 59,5  | 1,8               | 369  | 475 | 12,6 | 79 |
| 35               | 11           | 460 · 11                              | 31,4                | 5,4                              | 55,2  | 55,7  | 1,8               | 373  | 490 | 12,0 | 84 |
| 36               | 11           | 460 · 11                              | 31,7                | 5,5                              | 54,9  | 56,2  | 1,8               | 394  | 506 | 11,0 | 92 |
| 37               | 11           | 460 · 11                              | 32,4                | 5,6                              | 53,0  | 96,0  | 3,0               | 350  | 408 | 21,4 | 32 |
| 38               | 11           | 460 · 11                              | 32,4                | 5,3                              | 53,4  | 95,0  | 2,9               | 365  | 467 | 15,5 | 56 |
| 39               | 11           | 460 · 11                              | 33,2                | 5,6                              | 51,8  | 101,4 | 3,1               | 368  | 468 | 13,6 | 63 |
| 40               | 11           | 460 · 11                              | 33,5                | 5,1                              | 50,6  | 98,0  | 2,9               | 384  | 492 | 10,0 | 80 |
| 41               | 11           | 460 · 11                              | 32,8                | 5,4                              | 50,8  | 93,0  | 2,8               | 398  | 511 | 8,8  | 87 |
| 42               | 11           | 460 · 11                              | 33,4                | 5,6                              | 50,2  | 93,9  | 2,8               | 413  | 515 | 8,6  | 89 |

lichen 5° erklären sich dadurch, daß bei gleicher prozentualer Annäherung an das Gleichgewicht bei größerem Dampfüberschuß mehr Teile CO umgesetzt werden müssen. Außerdem steigt bei größerem Dampfüberschuß bei gleichem CO-Umsatz die Temperatur im Kontakt nicht so hoch an wie bei geringeren Dampfzusätzen, sodaß bei gleicher Einfahrttemperatur die mittlere Arbeitstemperatur des Kontaktes für die beiden Bedingungen verschieden ist. Schließlich sinkt bei größerem Dampfüberschuß der CO-Partialdruck im Gasraum. Nach den Ergebnissen des vorangehenden Abschnittes führt dieses aber bei 11 ata nur noch zu einer sehr kleinen Verminderung der Dichte des CO an der Kontaktoberfläche. Bei größeren Drücken ist also die Verminderung des CO-Partialdruckes im Gasraum ohne Einfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit.

d) Vergleich zwischen der ersten und zweiten Kontaktschicht.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden alle mit einem Gas gefahren, das die Zusammensetzung des Mischgases vor dem Eintritt in den CO-Konverter besaß. Der Versuchsofen diente also als Modell für die erste Schicht eines üblichen Schachtofens. Da die Temperaturerhöhung in der zweiten Schicht infolge des geringeren CO-Umsatzes erheblich kleiner ist als in der ersten Schicht, kann man nicht erwarten, daß bei gleicher Einfahrttemperatur in beiden Schichten eine ähnliche Annäherung an den Gleichgewichtswert erreicht wird. Es mußten deshalb Versuche mit einem Gas gefahren werden, das die Zusammensetzung des Mischgases vor dem Eintritt in die zweite Schicht des CO-Konverters besitzt. Ein solches Gas stand im Versuchsbetrieb nicht zur Verfügung. Es wurden deshalb Versuche mit einem Gas gefahren, das durch Verdünnen des sonst verwendeten Gases mit Wasserstoff hergestellt wurde. Es konnte auf diese Weise ein CO-Gehalt, wie er vor Eintritt in die erste Kontaktschicht üblich ist, eingestellt werden. Allerdings enthielt das Gas dann erheblich weniger Kohlensäure mit einem entsprechend größeren Gehalt an Wasserstoff. Durch diese Abweichungen in der Eingangsanalyse lassen sich die Versuchsergebnisse nur in groben Zügen zu quantitativen Schlüssen heranziehen.

Die wesentliche Frage, ob bei gleicher Einfahrttemperatur ein erheblicher Unterschied der Aktivität zwischen erster und zweiter Kontaktschicht besteht, konnte aber auch so dahin entschieden werden, daß ein solcher Unterschied nicht besteht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 nieder-

Tabelle 4:

| Versuchs-<br>Nr. | Druck<br>ata | Durchsatz<br>$m^3$ Gas/ $m^2$ Kontakt | Eingangsanalyse (%) |                 |                | $m^3 H_2O/m^3$ CO | T ein | T aus | % CO im<br>Erdgas | Umgesetzte Teile<br>CO in % d. max.<br>Umsatzes |    |
|------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------|-----------------|----------------|-------------------|-------|-------|-------------------|---|----|
|                  |              |                                       | CO                  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O  |       |       |                   |   |    |
| 12               | 7            | 400 · 7                               | 32,4                | 4,8             | 54,0           | 81,2              | 2,4   | 356   | 466               | 15,0  | 59 |
| 13               | 7            | 400 · 7                               | 51,8                | 4,6             | 54,6           | 80,0              | 2,5   | 362   | 405               | 10,8  | 78 |
| 14               | 7            | 400 · 7                               | 51,6                | 5,2             | 53,8           | 80,7              | 2,6   | 375   | 510               | 9,4   | 87 |
| 15               | 7            | 400 · 7                               | 32,4                | 5,2             | 52,5           | 78,8              | 2,3   | 390   | 515               | 9,0   | 90 |
| 21               | 7            | 500 · 7                               | 8,8                 | 1,2             | 83,2           | 67,0              | 7,6   | 350   | 380               | 4,4   | 54 |
| 22               | 7            | 500 · 7                               | 9,0                 | 1,0             | 82,5           | 78,5              | 8,7   | 365   | 400               | 3,4   | 66 |
| 23               | 7            | 500 · 7                               | 8,4                 | 1,2             | 83,4           | 67,9              | 8,1   | 380   | 425               | 2,3   | 85 |
| 24               | 7            | 500 · 7                               | 9,4                 | 0,4             | 82,5           | 73,1              | 7,8   | 395   | 437               | 1,9   | 92 |

gelegt und in Bild 3 graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Anspringkurve für die zweite Schicht den gleichen Verlauf zeigt wie für die erste Schicht. Die gemessenen Punkte für die zweite Schicht liegen zwar bei etwa  $10^{\circ}$  höheren Temperaturen als die Meßpunkte für die erste Schicht. Doch rührt dieser Unterschied, wie Tabelle 4 zeigt, im wesentlichen daher, daß der Gasdurchsatz im Verhältnis  $\frac{500 \cdot 1,7}{400 \cdot 1,8} = 1,18$  gesteigert worden ist. Man kann also für die zweite Schicht des Kontaktfens ohne weiteres die für die erste Schicht gewonnenen Resultate übertragen.

e) Zur Frage der Methanrückbildung am Braunoxydkontakt.

In der Literatur wird im Zusammenhang mit der Druckkonvertierung des öfteren gegen den Braunoxydkontakt der Vorwurf erhoben, daß er die Methanrückbildung begünstigt. Obwohl die bisher in Oppau durchgeführten Versuche niemals eine Andeutung von  $\text{CH}_4$ -Bildung bei der Druckkonvertierung ergeben haben, wurde bei den vorliegenden Versuchen auf diesen Punkt besonders geachtet, da bei der Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  für eine evtl. Bildung von  $\text{CH}_4$  besonders günstige Bedingungen vorlagen. Der Methangehalt des Mischgases wurde vor und hinter dem Konverter mit einem Ultrarotschreiber der Betriebskontrolle Oppau, der für eine schnelle und genaue Anzeige des  $\text{CH}_4$ -Gehaltes besonders geeignet ist, fortlaufend registriert. Es ist nie bemerkt worden, daß der  $\text{CH}_4$ -Gehalt bei der Konvertierung angestiegen ist.

## Z u s a m m e n f a s s u n g .

Versuche zur Druckkonvertierung am Braunoxyd wurden bei 1,7,11 und 16 ata ausgeführt. Die Wirksamkeit des Kontaktes bei diesen Drucken und bei verschiedenen Temperaturen, Belastungen und Wasserdampfgehalten wurde untersucht. Als Maß für die Wirksamkeit dient die umgesetzte Menge CO in Prozent des maximalen durch das Gleichgewicht bestimmten Umsatzes.

Die Versuche zeigen:

- 1) Bei der Steigerung des Druckes von 1 auf 11 ata kann die Belastung verdreifacht werden. Eine weitere Drucksteigerung erhöht die Belastbarkeit nicht mehr nennenswert.
- 2) Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich bei 7 und bei 16 ata der Faktor von 1,26 für die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um  $10^{\circ}$ .
- 3) Der Einfluß des Wasserdampfes auf den Umsatz kann durch die verschiedene Verweilzeit bei verschiedenen Wasserdampfgehalten erklärt werden.
- 4) Für die Betriebsbedingungen der ersten und der zweiten Kontaktschicht kann kein Unterschied in der Aktivität des Braunoxyd-Kontaktes festgestellt werden.
- 5) Auch bei schwefelfreiem Gas tritt an Braunoxyd-Kontakt keine Methanrückbildung ein.

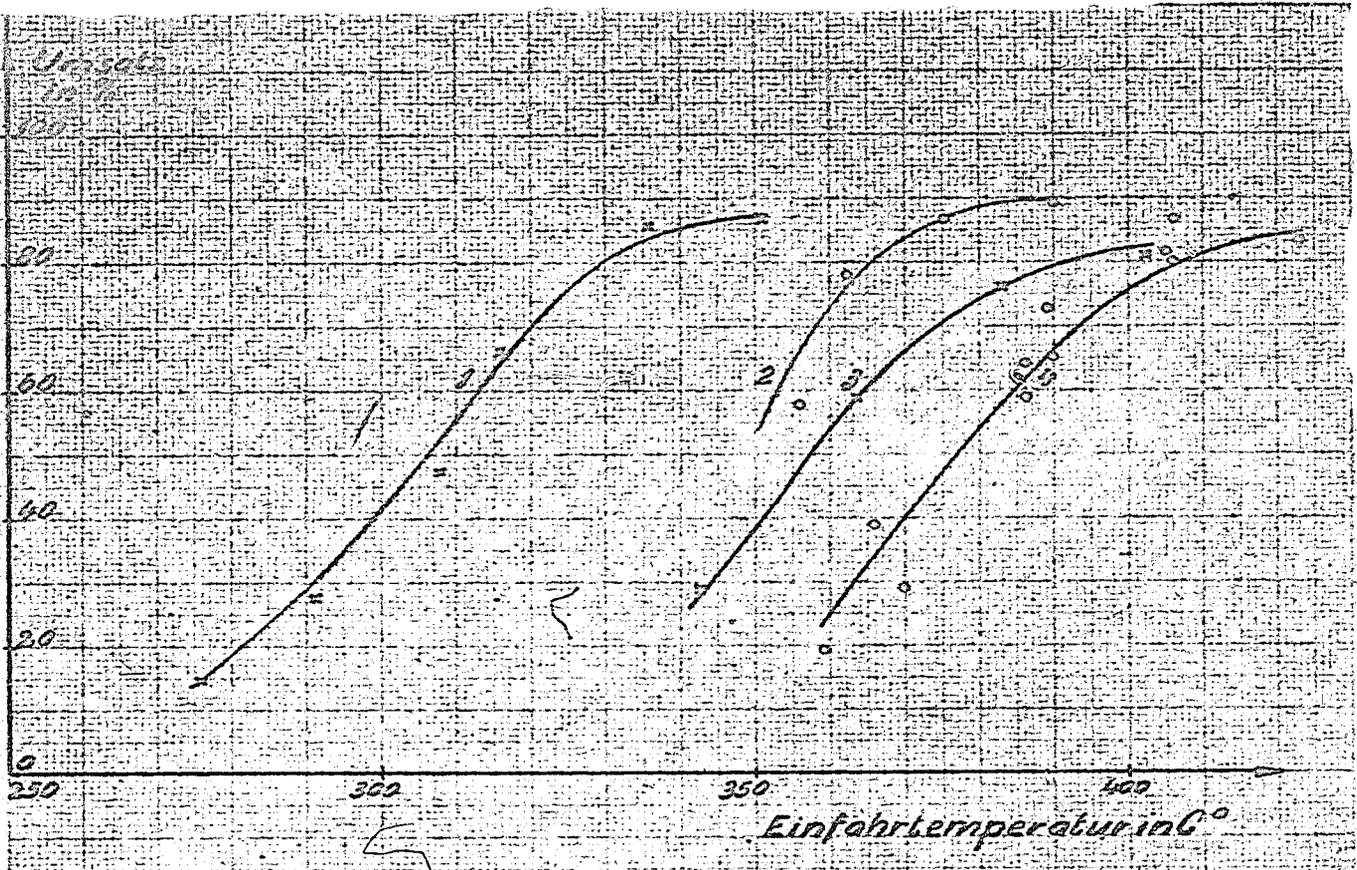
*B. Thoma*

*Thoma*

Die Arbeiten wurden ausgeführt im Ammoniaklabor Oppau in den Jahren 1940 bis 1941.

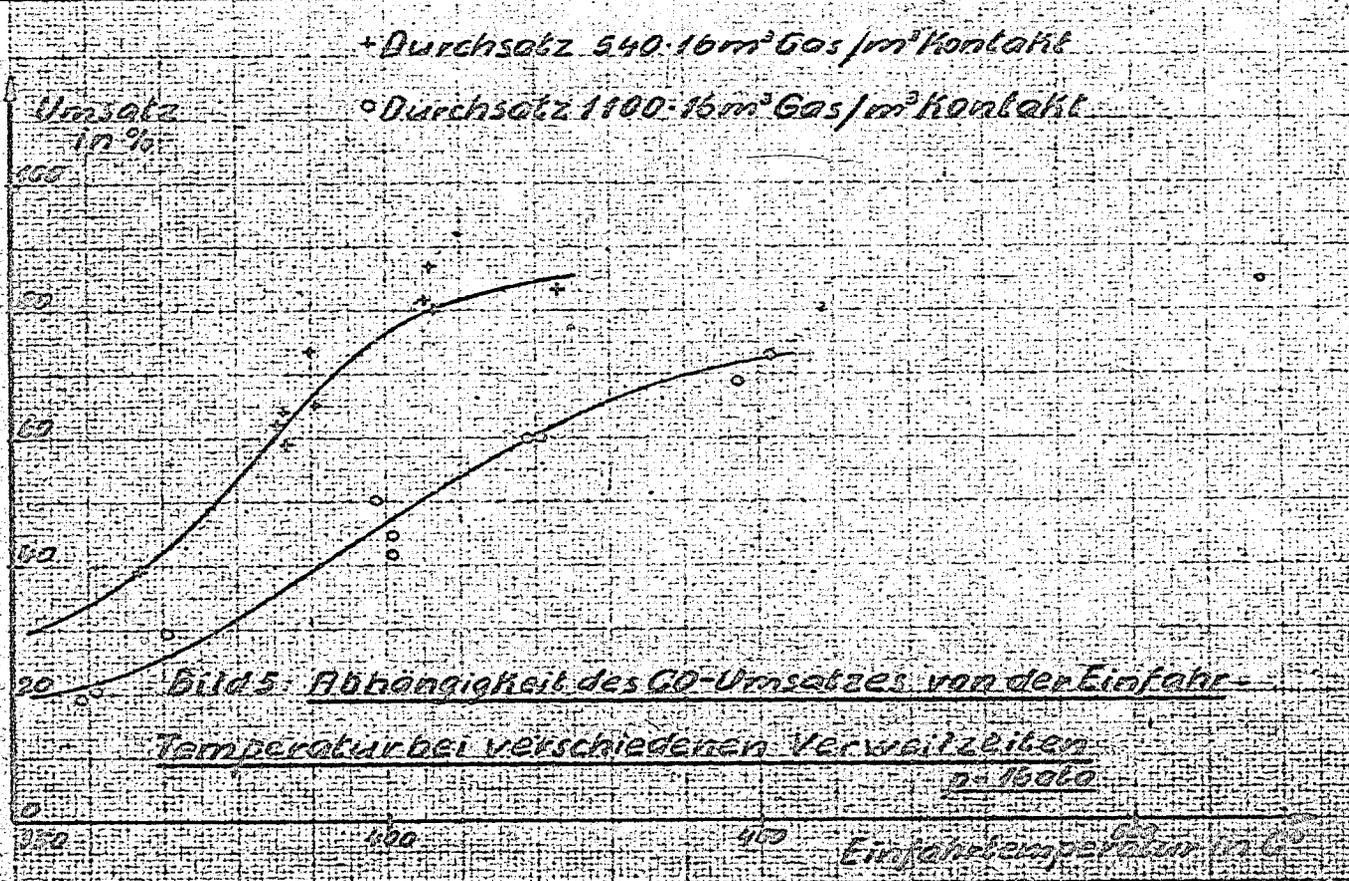
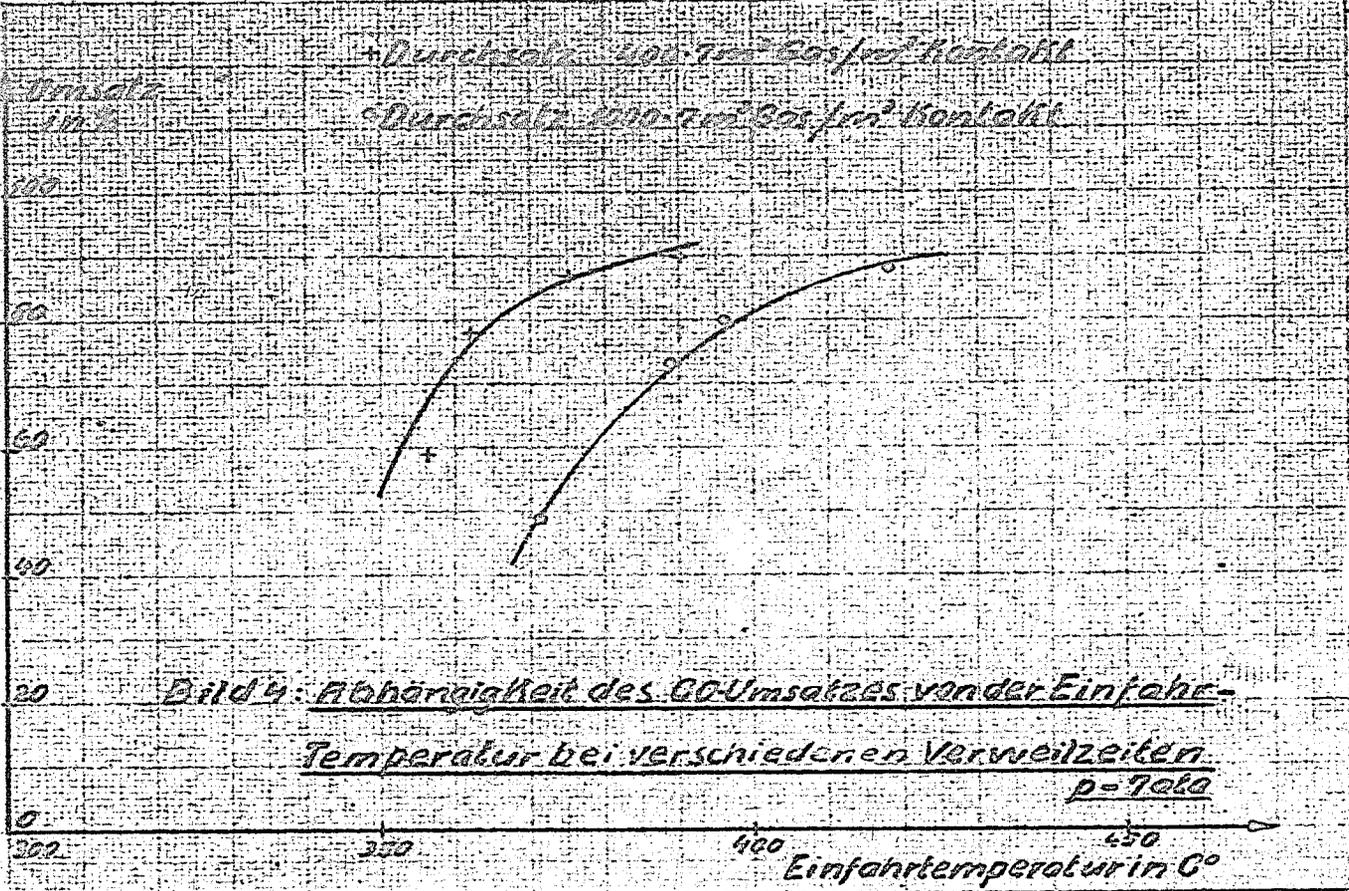


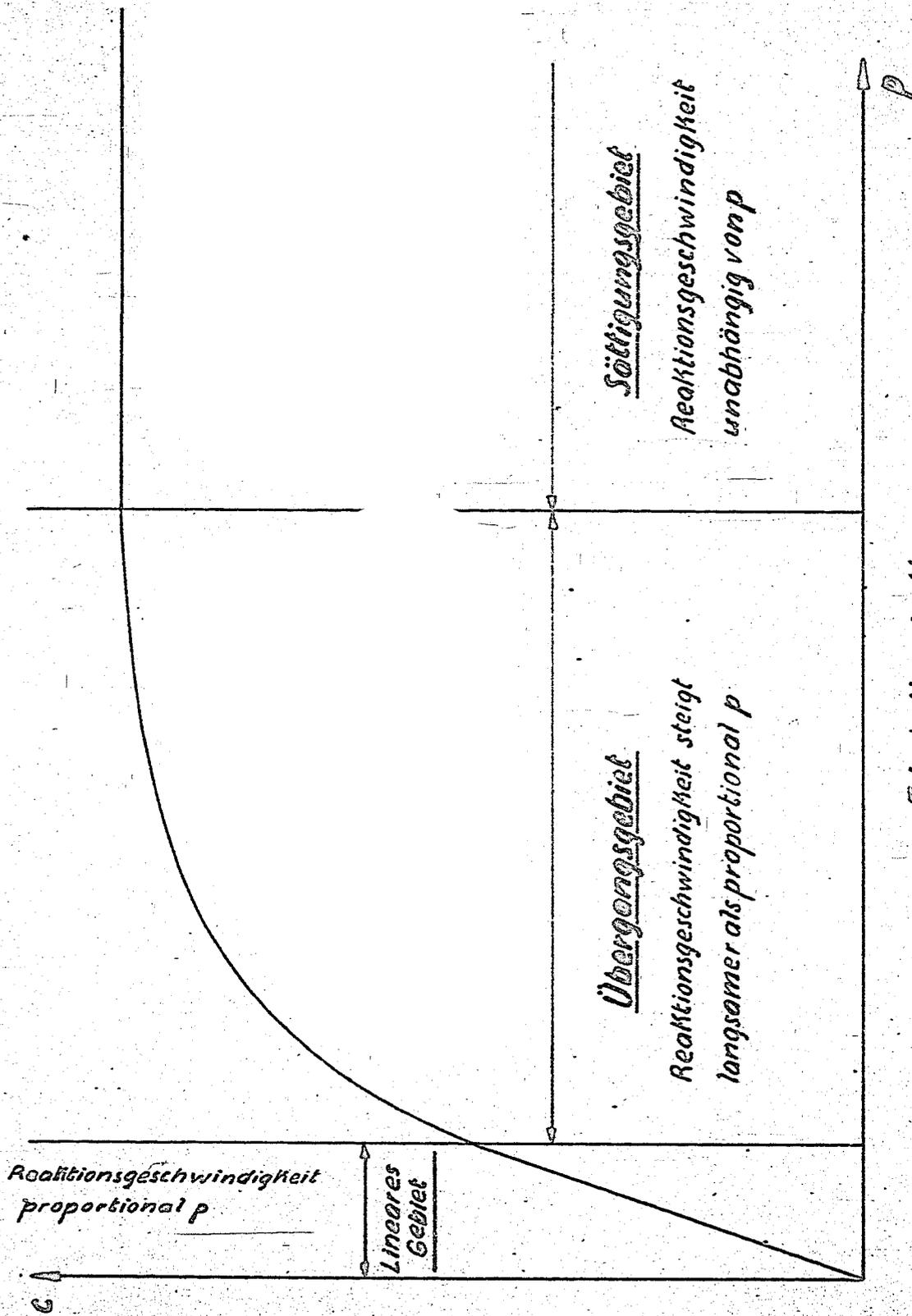




- 1 p = 1000 Durchsatz 580 m<sup>3</sup> Gas / m<sup>2</sup> Kontaktst. H<sub>2</sub>O / CO = 3,2/1
- 2 p = 7000 " 400 " m<sup>3</sup> " / m<sup>2</sup> " " = 2,4/1
- 3 p = 11000 " 540 " m<sup>3</sup> " / m<sup>2</sup> " " = 1,8/1
- 4 p = 16000 " 540 " m<sup>3</sup> " / m<sup>2</sup> " " = 1,4/1

*Kontaktaktivität bei verschiedenen Brücken*  
*CO-Umsatz in % des theoretischen Umsatzes in*  
*Abhängigkeit von der Einfahrttemperatur*





Reaktionsgeschwindigkeit proportional  $p$

Lineares Gebiet

Übergangsgebiet

Reaktionsgeschwindigkeit steigt langsamer als proportional  $p$

Sättigungsgebiet

Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von  $p$

Absorptionsisotherme

Abhängigkeit der Konzentration  $c$  auf der Oberfläche vom Partialdruck  $p$  im Gasraum

