

711

*Ruhrbergwerk Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten*

Oberhausen-Holten, den 25. Oktober 1937.
RB Abtlg. BVA Ru/3tg.

Reduktion

Reduktion von Kobaltkontakten
bei vermindertem Druck.

0728

Folgende Überlegung gab den Anlaß, Reduktionsversuche unter vermindertem Druck vorzunehmen:

Es war bekannt, daß bei der Reduktion von normalen Kobaltkontakten nur ein sehr kleiner Teil des anzuwendenden Wasserstoffs für die chemische Reaktion verbraucht wird. Wenn man über eine längere Kontaktschicht bei geeigneter Temperatur kurze Zeit Wasserstoff leitet, so wird nur der vorderste Teil des Kontaktes merklich reduziert.

Nachdem der Wasserstoff durch wenige cm der Kontaktschicht gegangen ist, findet praktisch keine Reduktion der dahinterliegenden Schichten mehr statt, obwohl die Konzentration der Reaktionsprodukte (in der Hauptsache H_2O) offenbar noch weit von der des Gleichgewichtes der Reaktion entfernt ist.

Es lag nahe, eine Anreicherung der Reaktionsprodukte, besonders von H_2O , an der Kontaktfläche für die Reaktionshemmung verantwortlich zu machen. Gestützt wurde diese Annahme durch die Ergebnisse von ~~einigen~~ einigen Reduktionsversuchen unter Druck, die wir ausgeführt haben. Trotz einer Steigerung der Wasserstoffkonzentration durch Druckerhöhung auf das Zehnfache verlief die Reduktion langsamer als unter Atmosphärendruck. Da die Reaktion selbst ohne Volumenänderung verläuft, wird das Gleichgewicht durch Druckänderung nicht beeinflusst. Dagegen war zu erwarten, daß bei Verminderung des Druckes (unter sonst gleichen Bedingungen) ein schnelleres Austragen des adsorbierten bzw. bei der Reaktion gebildeten Wassers und somit eine Beschleunigung der Reduktion erfolgt.

Versuche vom 29.5.1937 bis 23.7.1937.

Die ersten orientierenden Versuche wurden ohne Unterteilung des Kontakts in Schichten ausgeführt. Sie zeigten, daß unter sonst gleichen Bedingungen die bei verminderten Druck reduzierten Kontakte immer einen höheren Metallgehalt hatten als die entsprechenden Kontakte, die bei Atmosphärendruck reduziert worden waren. Auch äußerlich war dies schon an der tieferen Schwarzfärbung der bei Unterdruck reduzierten Kontakte zu erkennen. Die Reproduzierbarkeit war jedoch bei diesen Versuchen nicht befriedigend, da ein Teil der Metallgehaltsbestimmungen unter Verwendung ungeeigneter Tränköle vorgenommen worden war. Bei allen folgenden Versuchen wurden die Metallgehaltsbestimmungen ohne Tränkung der Kontakte durchgeführt.

Zur Untersuchung des Abfalles des Metallgehaltes mit der Schichtlänge wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen der zu reduzierende Kontakt in 3 (bzw. 6) getrennte Schichten unterteilt war. Bei diesen Versuchen wurde eine etwa vier g Cobalt entsprechende Menge Fertigtorn (15 g) des Kornes von 25.11.36, 2 - 3 mm) reduziert. Bei einem Rohrdurchmesser von 15 mm betrug die Gesamtlänge der Anordnung in drei Schichten einschließlich der zwischeliegenden Glaswollepföpfen 23 cm.

Erste Schicht	2 cm	=	1,5 g,
zweite	"	18 cm	= 12 g,
dritte	"	2 cm	= 1,5 g.

(bei einigen Versuchen war die Mittelschicht noch in drei gleich lange Schichten von 6 cm geteilt). Das Kontaktrohr wurde jedesmal so eingelegt, daß zwischen der Kontaktschicht und dem Ende des Aluminiumblockofens ein Abstand von 20 cm bestand. Vor dem Einlegen des Kontaktes wurde der Ofen auf die Reaktionstemperatur gebracht. Das Glasrohr mit dem Kontakt wurde in den heißen Ofen schnell eingeschoben, die Wasserstoffzuführung setzte unmittelbar danach ein. Vor dem Einlegen wurde die Luft aus dem Kontaktrohr mittels Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch verdrängt. Die Versuchsanordnung ist aus beiliegender Skizze zu ersehen.

Auf Kurvenblatt 1 u. 2 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Der Abfall des Metallgehaltes in der Strömungsrichtung des Wasserstoffs war, wie aus den Zahlen hervorgeht, bei vermindertem Druck etwas geringer als bei Atmosphärendruck, bei einem etwas höheren Metallgehalt der Gesamtkontaktschicht.

Nach diesen Ergebnissen vermuteten wir, daß die Druckverminderung bei trockenem Wasserstoff keine Beschleunigung, bei feuchtem Wasserstoff dagegen je nach dem Wassergehalt eine mehr oder weniger starke Beschleunigung bewirken würde. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die Länge der Kontaktschicht auf 2,5 cm = 2 g Kontakt verkürzt. Der Wassergehalt des angewandten H_2N_2 -Gemisches wurde mittels zweier in einem Bade bestimmter Temperatur angeordneter Waschflaschen auf die gewünschte Höhe gebracht.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 - 4 und auf Kurvenblatt 3 eingetragen. Bei kurzen Kontaktschichten war die Beschleunigung des Reaktionsvorganges durch Druckverminderung bei Anwendung trockenem Wasserstoffs nicht mehr eindeutig festzustellen. (Nach Vortrocknung des Koras durch kurze Behandlung mit H_2 schien der Reduktionsvorgang bei kurzen Kontaktschichten unter vermindertem Druck sogar etwas langsamer zu verlaufen, als bei gewöhnlichem Druck) Wurde der Wasserstoff jedoch angefeuchtet, so trat, wie aus Tabelle 3 u. 4 hervorgeht, die Beschleunigung durch Druckverminderung umso deutlicher in Erscheinung, je höher der Wassergehalt des reduzierenden Wasserstoffs war.

Zusammenfassung:

- 1.) Die Reduktion verläuft immer unter vermindertem Druck bei Anwendung von trockenem Wasserstoff nicht merklich schneller als bei Atmosphärendruck. Bei feuchtem Wasserstoff findet dagegen innerhalb der hier untersuchten Grenzen durch Druckverminderung eine wesentliche

200713

0700

Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit statt. Die Beschleunigung macht sich mit steigendem Wassergehalt stärker bemerkbar.

2.) Demnach kann die Anwendung von Vakuum folgende Vorteile bieten:

- a) man kann feuchteren Wasserstoff anwenden, oder
- b) man kann die Schichtdicke erhöhen, oder
- c) man kann in kürzerer Zeit reduzieren, oder
- d) man kann möglicherweise bei niedriger Temperatur reduzieren:

Rummel.

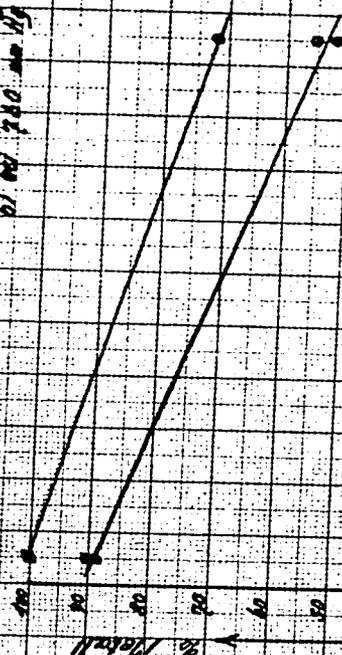
Ddr.: Hr. Prof. Martin,
" Dir. Waibel,
" " Alberts,
Katorfabrik.

Rae

Reduktion bei vermindertem Druck.

Abinken des Metallgehaltes mit der Schichtlänge bei 100 A. H. N. / h

a) bei 100 mm Hg
b) bei 750 mm Hg



Abkürzung des Schichtwases



Versuch-Nr.	10	15	20
Druck mm Hg	100	750	500
Schicht cm	% Metall		
1.	0-2	30	60
2.	2-20		
3.	20-20	55	60

15 mm Temp 350°; 100 A. H. N. / h
10 mm Schicht

Anzahl-Schicht 1.5 + 12 + 150 + 1.5 Co. Kern aus 2.5 x 1.5 + 1-1 mm

733

398

Blatt 3

Reduktion bei vermindertem Druck.

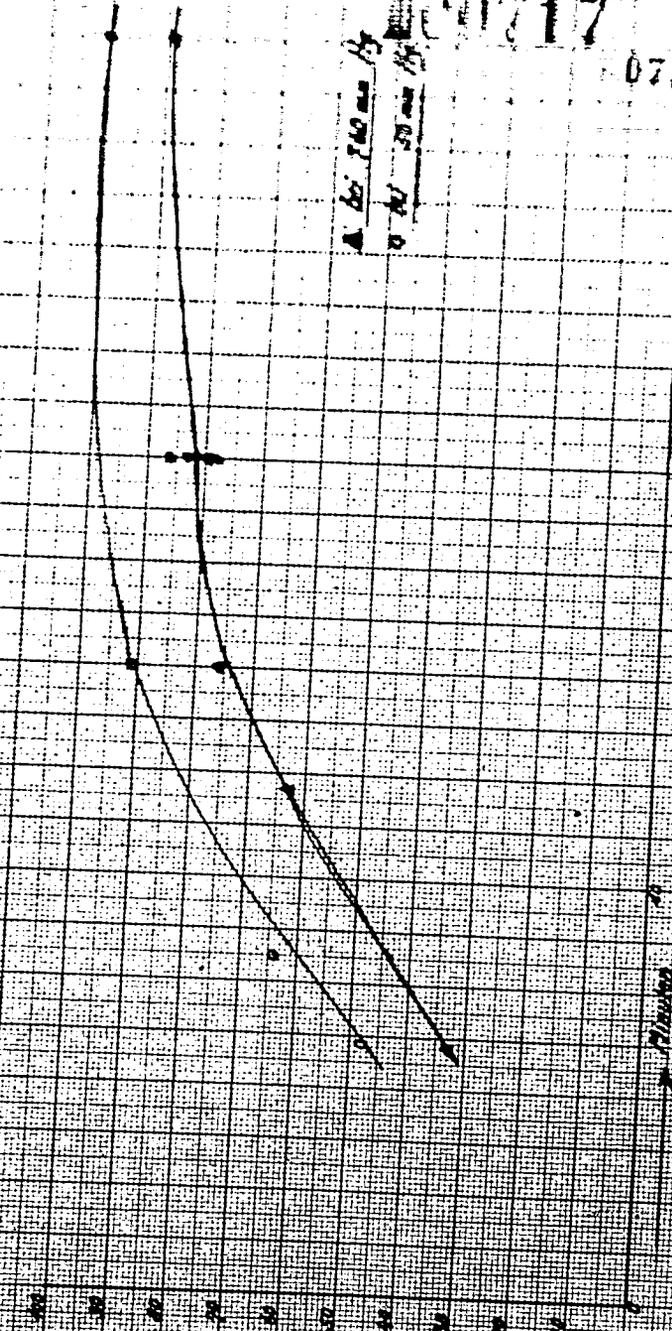
Versuche mit kurzer Schicht.

2 x Kunz 2,5 cm Schicht, Platten 15 mm φ, Kato von 2 F. 11. 10. 6, 2 - 2 mm,

Reduktions-Temperatur 350° H₂ N₂ Gemisch 100 & 10, mit Ca. Cl₂ getrocknet.

Keine Vorbehandlung mit N₂!

% Metallgehalt



Platten

734

Nr. 399

120717

0730

Δ bei 140 mm Hg
○ bei 200 mm Hg

22.7.37

435

Nr 400

8120718

073
5/11/32

Tafel 2

Reduktion bei vermindertem Druck, Versuch mit kurzer Schicht.

2 g Kontaktmasse - 2,5 cm Schicht; Glasrohr 15 mm ϕ , Kern vom 25. 11.36, 2-3 mm.
 Reduktions-Temperatur 350°; H_2/N_2 Gemisch-100 l/h, mit CaCl₂ getrocknet.
 Keine Vorbehandlung mit N₂!

Versuch - Nr:	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Reduktions-Zeit in Min.	30	15	8	6	30	15	6	20	12	20	20	20	20
Druck mm Hg	50	50	50	50	760	760	760	50	760	760	760	50	50
% Metallgehalt	100	91	64	46	89	76	33	78	63	80	80	86	83

736

Tafel 3

Reduktion bei vermindertem Druck; Versuche mit kurzer Schichtlänge.

2 g Kontaktmasse • 2,5 cm Schicht, Glasrohr 15 mm ϕ ; Korn von 25.11.36, 2-3 mm;
 Reduktions-Temperatur 350°, H_2/N_2 -Gemisch. 100 l/h, bei 0° mit H_2O -Dampf gesättigt.
 5 Minuten mit N_2 60 l/h bei 350° vorbehandelt.

Versuch - Nr	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Reduktions-Zeit in Min.	20	20	20	20	20	15	15	6	6
Druck mm Hg	760	50	50	50	760	760	50	50	760
% Metallgehalt	46	56	63	57	51	48	56	49	39

Nr. 401

6120719

073

15.37

737

Tafel 4

Reduktion bei vermindertem Druck; Versuche mit kurzer Schichtlänge.

In Gegenwart von Wasserdampf.

2 g Kontaktmasse - 2,5 cm Schicht; Glasrohr 15 mm ϕ ; Kern von 25.11.36, 2-3 mm,
Reduktions-Temperatur 350°; H_2/N_2 -Gemisch - 400 l/h; N_2 -Vorbehandlung. 5 Min.

Versuch - Nr.	59	60	61	62	63	64	65	66
Druck mm Hg	760	50	760	50	57	960	50	760
H_2O -Dampf-Sättigungst	25°	25°	22°	22°	22°	22°	20°	20°
Reduktions-Zeit in Min	20	20	20	20	20	20	30	30
% Metallgehalt	12	25	74	15	21,6	14,9	3,8	15

Nr. 402

L00720

737

22.7.37