

Übersetzung des Verfassers
SONDERDRUCK AUS
DER CHEMIE-INGENIEUR / BAND III, VERTER TEIL

HOCHDRUCKVERFAHREN FÜR DEN FLIESSBETRIEB

VON

G. NATTA

MILANO (ITALIEN)

MIT 27 FIGUREN IM TEXT



1 9 3 9

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

LEIPZIG

PRINTED IN GERMANY

Kapitel IV

Hochdruckverfahren für den Fließbetrieb

Von G. NATTA

§ 1. Einleitung

Bei industriellen Verfahren erweist sich häufig die Anwendung hoher Drucke als wirtschaftlich und in technischer Hinsicht als nötig, insbesondere bei Gasreaktionen, welche mit großer Volumenverminderung vor sich gehen, und für welche die Gleichgewichtsbedingungen bei Normaldruck keine zufriedenstellenden Ausbeuten gestatten würden. Alle praktisch angewandten Verfahren dieser Art entsprechen exothermen Reaktionen, bei welchen die Temperatur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen gehalten werden muß, da eine Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne der Dissoziation statt der Synthese zur Folge hätte, was sich zuungunsten der Ausbeute des gewünschten Produktes auswirken würde.

Die Reaktionen zwischen Gasen eignen sich zu Verfahren mit geschlossenem Kreislauf, wobei in jeder der verschiedenen Abteilungen der Anlage die besonderen Betriebsbedingungen konstant bleiben.

Infolge der hohen Kosten einer Hochdruckanlage und der Tatsache, daß meist brennbare oder giftige Gase zur Reaktion gelangen, ist es ratsam, möglichst kleine Mengen komprimierter Gase aufzuspeichern. Mehr noch als bei anderen Verfahren ist es somit bei der Hochdrucksynthese äußerst wichtig, die Abmessungen der Apparaturen so klein wie möglich zu gestalten. Dies bezieht sich insbesondere auf die Reaktionskammern, welche außer den mechanischen Beanspruchungen infolge des Innendruckes zuweilen auch recht hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Man verfügt jetzt über Spezialstähle, deren mechanische Eigenschaften weitaus jene der bisher benutzten Normalstähle übertreffen¹⁾, und welche die Anwendung viel gewagterer Betriebsbedingungen gestatten; der sehr bedeutende Anschaffungspreis dieser Spezialstähle kann sich jedoch recht wesentlich auf die Gesamtkosten der Anlage auswirken. Es kommt daher dem Problem, die allgemeinen Abmessungen möglichst klein zu halten, auch vom wirtschaftlichen Standpunkte eine ganz besondere Bedeutung zu.

Um hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, welche es gestatten, den Fassungsraum der Reaktionskammern auf ein Mindestmaß herabzusetzen, ist die Anwesenheit geeigneter, hochaktiver Katalysatoren erforderlich, deren Zusammensetzung je nach der zu beeinflussenden Reaktion verschieden ist.

¹⁾ Näheres im Kap. I dieses Teilbandes.

Bei Reaktionen zwischen Gasen kommen fest angeordnete Kontaktmassen zur Anwendung. Wie in der Folge noch ausgeführt werden wird, bedeutet dies eine Vereinfachung des Betriebes gegenüber anderen Verfahren, z. B. bei flüssiger Phase, in welcher der Kontakt mit den unter sich reagierenden Stoffen gemeinsam in die Kammern eingetragen wird. Die Anwendung eines fest angeordneten Kontaktes setzt jedoch eine genügend lange Wirksamkeit des Katalysators voraus, da ein Austausch der Kontaktmasse, abgesehen von der Stilllegung der Reaktionsapparatur, auch eine sehr erhebliche Arbeit und einen Ausbeute- und Energieverlust bei der Wiederinbetriebsetzung zur Folge hätte. Bei den meisten Reaktionen zwischen Gasen müssen daher die Gase einen hohen Reinheitsgrad besitzen, insbesondere in bezug auf solche Fremdstoffe, welche die Lebensdauer der Katalysatoren beeinträchtigen könnten.

Da fast alle hier in Frage kommenden Reaktionen zu Gleichgewichten führen, bei welchen die Umsetzung bei einem bestimmten Prozentsatz des Reaktionsproduktes stehenbleibt, der jeweils durch die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Bestandteile und ihren Gesamtdruck bedingt ist, ergibt sich als besonderes Kennzeichen aller dieser Prozesse, daß man die reagierenden Gase, nach Abscheidung der anfallenden Reaktionsprodukte, in den Kreislauf zurückkehren läßt. Die Abscheidung erfolgt in der Regel äußerst einfach durch Abkühlung und darauffolgende Kondensation der Reaktionsprodukte; zuweilen bedient man sich der Absorption mittels eines Lösungsmittels.

1. Allgemeine Gesichtspunkte für die Durchführung von Hochdrucksynthesen in der Gasphase

§ 2. Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute

Der Einfluß der Temperatur auf das Fortschreiten der katalytischen Reaktionen und auf die Apparatur selbst ist von derart großer Wichtigkeit, daß einige Betrachtungen darüber, noch vor der eigentlichen Beschreibung der katalytischen Vorgänge selbst, nicht zu umgehen sind.

Wenn einerseits die hohen Temperaturen sich günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken, so verschieben sie andererseits, wie dies bereits angedeutet wurde, das Gleichgewicht in ungünstiger Richtung.

Dabei ist nach der VAN T'HOFFSchen Reaktionsisochore¹⁾ die Gleichgewichtsänderung um so größer, je höhere Werte die Reaktionswärme annimmt; infolgedessen ist der Temperaturbereich, innerhalb dessen die Reaktion praktisch begrenzt bleiben soll, bei Reaktionen mit starker Wärmetönung ziemlich klein, wobei noch zu beachten ist, daß eine Temperatur, welche bestimmte, von der Natur des Kontaktes abhängige Grenzen übersteigt, die Wirksamkeit des letzteren u. U. schädigt.

¹⁾ Vgl. Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 67, Gl. 71a bzw. 72a.

Eine noch größere Temperaturabhängigkeit als die Gleichgewichtskonstante pflegt die Reaktionsgeschwindigkeit zu zeigen. Ein Beispiel für eine bei hohem Druck ausgeführte Reaktion bietet Fig. 1, welche sich auf die Synthese und die Spaltung des Methylalkohols, mit reinem Zinkoxyd als Katalysator, bezieht.

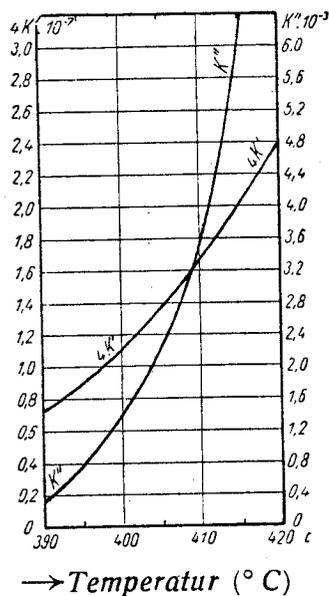


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Konstanten der Bildungsgeschwindigkeit (K') des Methanols aus $\text{CO} + \text{H}_2$ und der Zersetzungsgeschwindigkeit (K'')¹⁾. (Näheres im § 8a.)

Sowohl die Gleichgewichtskonstante K_p , als auch die Konstanten K' und K'' der Reaktionsgeschwindigkeit, zwischen denen der Zusammenhang der Gleichung

$$K_p = \frac{K'}{K''}$$

besteht, sind logarithmisch temperaturabhängig²⁾. Wenn man die Gleichgewichtskonstante mit K , die Reaktionswärme mit U und die absolute Temperatur mit T bezeichnet, so gilt:

$$\ln K_p = -\frac{U}{RT} + C,$$

während K' und K'' in gleicher Weise temperaturabhängig sind:

$$\ln K' = -\frac{E_1}{RT} + C_1$$

$$\ln K'' = -\frac{E_2}{RT} + C_2,$$

worin E_1 und E_2 die Aktivierungswärmen der Reaktion, und zwar die der Synthese bzw. der Spaltung darstellen. Die Differenz ($E_1 - E_2$) ist daher der Reaktionswärme U gleichzusetzen. Je nach dem angewendeten Katalysator können die Aktivierungswärmen bei einer bestimmten Temperatur trotz des Konstantbleibens ihrer Differenz verschiedene Werte annehmen. Daraus geht hervor, daß ein und derselbe Katalysator gleichzeitig Synthese- und Spaltungsbeschleuniger zu sein pflegt.

Die hier wiedergegebenen Gleichungen gestatten nun die Berechnung der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten und der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur.

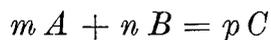
Während die Gleichgewichtskonstante auf Grund thermodynamischer Voraussetzungen theoretisch errechnet werden kann³⁾, ist die Geschwindigkeitskonstante nur empirisch zu ermitteln. Eine Kenntnis der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur ermöglicht aber die Berechnung der Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches nach einer bestimmten Reaktionsdauer bei einer bestimmten Temperatur, indem man die für den isothermen Um-

¹⁾ G. NATTA und G. PASTONESI, La Chimica e l'Industria **19**, 313. 1937; **20**, 587. 1938.

²⁾ Vgl. Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 203.

³⁾ Chemie-Ingenieur Bd. III/1 Kap. I Abschn. 3—6.

satz gültige Differentialgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit¹⁾ integriert; beispielsweise erhält man für die Reaktion



die Gleichung:

$$\frac{dc}{dt} = K' \left(a - \frac{c}{p} m \right)^m \left(b - \frac{c}{p} n \right)^n - K'' c^p \quad (1),$$

worin a , b die Anfangskonzentrationen der Stoffe A und B und c die Konzentration des Endproduktes C im Augenblicke t bezeichnen.

Manchmal bietet das Integrieren der Differentialgleichung ganz erhebliche Schwierigkeiten, doch vereinfacht sie sich, wenn die Anfangskonzentrationen dem von der Reaktion geforderten stöchiometrischen Verhältnis entsprechen.

Wir werden später, gelegentlich der Beschreibung der besonderen Verhältnisse bei der Ammoniak- und Methanolsynthese, auf den Verlauf der Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit von der Kontaktdauer zurückkommen.

§ 3. Maßnahmen zur Erzielung eines isothermen Reaktionsablaufs

Da die Geschwindigkeitskonstante temperaturabhängig ist, ist die Gleichung 1 nur dann anwendbar, wenn die Reaktion ganz genau bei der angegebenen Tem-

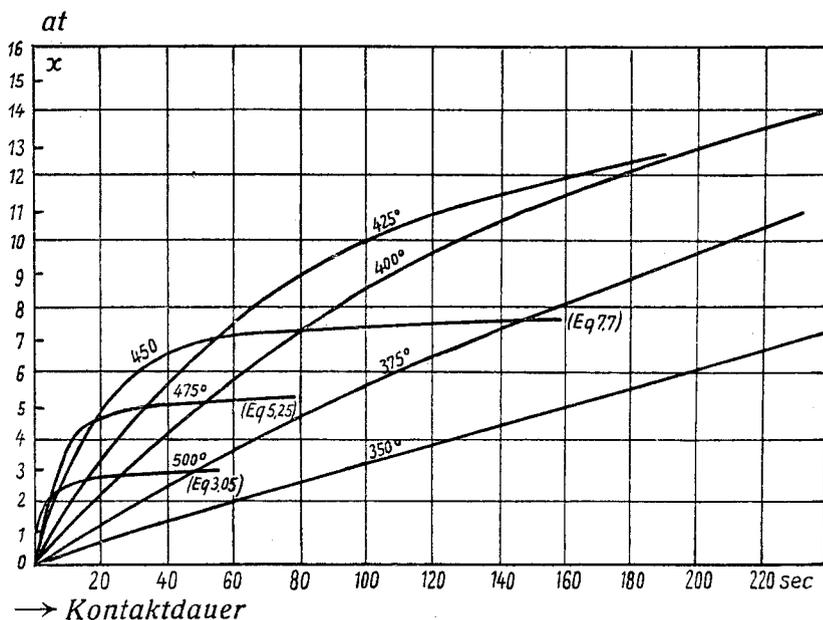


Fig. 2. Partialdruck x des Methylalkohols, ausgedrückt in at , in Abhängigkeit von der konventionellen Kontaktdauer t für isothermen Reaktionsverlauf bei einem Gesamtdruck von $240 at$ (anfangs $80 at CO$ und $160 at H_2$), bei Verwendung eines Katalysators mit einer Aktivierungswärme von $20000 cal$.

peratur geleitet wird. Die Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in Abhängigkeit von der Kontaktdauer ist je nach der Temperatur, bei welcher die Reaktion vor sich geht, verschieden. Für niedrige Temperaturen

¹⁾ Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 200 Gl. 12.

hat man einen beinahe geradlinigen Verlauf innerhalb eines ziemlich großen Temperaturbereiches; für hohe Temperaturen hat man anfänglich ein erhebliches Ansteigen, während im weiteren Verlauf die Zunahme sehr langsam vor sich geht, da hier nach kurzer Zeit die Gleichgewichtskonzentration schon nahezu erreicht ist.

In Fig. 2 sind als Beispiel die Isothermen für die Methanolsynthese wiedergegeben. Auf Grund dieser Kurven ist es möglich, für jede Kontaktdauer die entsprechende Temperatur festzustellen, bei welcher der größte Umsatz bei einem bestimmten katalytischen Volumen erfolgt, falls eine isotherme Reaktion durchführbar ist. Im Falle einer exothermen Reaktion ist die freiwerdende Wärmemenge dem gebildeten Endprodukt proportional; falls diese Wärme nicht aus dem System abgeleitet wird, erfahren die Reaktionsgase während der Umsetzung eine merkliche Temperatursteigerung, so daß dann die Bedingungen für eine isotherme Reaktion nicht mehr erfüllt sind.

Die im Augenblicke t pro Volumeneinheit abzuführende Wärmemenge wird $\frac{dc}{dt}$ proportional sein, und zwar $Q \frac{dc}{\tau dt}$, worin Q die molekulare Reaktionswärme und τ die Kontaktzeit bezeichnet.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Fortschreiten der Reaktion, falls diese isotherm geleitet wird, sinkt, wird auch die Wärmemenge, welche aus dem System in der Zeiteinheit abgeführt werden muß, mit der Kontaktdauer abnehmen.

Ganz allgemein werden diese Reaktionen technisch in der Weise zum Ablauf gebracht, daß man über einen fest angeordneten Katalysator ein Gasgemisch mit konstanter Geschwindigkeit leitet. Auf diese Weise werden gleichbleibende Reaktionsbedingungen hergestellt, in dem Sinne, daß in jedem normal zur Austrittsrichtung der Gase liegenden Querschnitt des Katalysators die Zusammensetzung bestimmte und konstante Werte annimmt. Ebenso gleichbleibend in der Zeiteinheit ist auch die aus jedem Element des katalytischen Volumens, für jeden Abschnitt des Katalysators abzuführende Wärmemenge. Diese Wärmemenge erreicht ihren Höchstwert bei Reaktionsbeginn, d. h. beim Eintritt der Gase in die Kontaktmasse, und umgekehrt den tiefsten Punkt, wenn die Gase die Reaktionskammer verlassen.

In der Praxis greift man nun zu zwei Maßnahmen, um die günstigsten Reaktionsbedingungen herzustellen: entweder wird die Wärme durch die Wänden eines Regenerators abgeführt, z. B. durch ein Rohrbündel, oder aber die Wärme wird durch Einspritzen kalter Reaktionsgase, welche sich dadurch vorwärmen, absorbiert. Die erste Arbeitsweise ist die weitaus häufigste, obwohl hier die Regelung der gewünschten Temperatur mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist als durch Einspritzen kalter Gase.

Zu Beginn der technischen Praxis wurde die Abfuhr des größten Teiles der Reaktionswärme durch Einsetzen von Rohrbündeln in die Reaktionskammer bewerkstelligt, in welchen die Frischgase, welche vorgewärmt werden sollen, nach

dem Gegenstromprinzip auf Kosten der heißen Reaktionsgase erwärmt werden, um dann vorgewärmt in die Reaktionskammer zu gelangen (Fig. 3).

Die hier dargestellte Vorkehrung in ihrer einfachen Ausführung führt zwar nicht vollständig zu dem angestrebten Ziel, das in einer möglichst weitgehenden Temperaturkonstanz besteht, da bei dieser Anordnung die maximale Temperaturdifferenz dort liegt, wo die Frischgase eintreten und die Reaktionsgase austreten, an einer Stelle also, wo die Reaktionswärmeentwicklung verhältnismäßig klein ist, während umgekehrt die Temperaturdifferenz eben dort ihren Mindestwert erreicht, wo die Wärmeentwicklung bei Reaktionsbeginn am größten ist. Diese Sachlage führt praktisch zu einer recht hohen Temperatur bald nach Reaktionsbeginn, welche dann in Richtung des Austritts der Reaktionsgase aus der Kammer abfällt. Diesem Übelstand ist teilweise dadurch Abhilfe geschaffen worden, daß an den verschiedenen Querschnitten des Regenerators die wärmeübertragende Oberfläche entsprechend vergrößert bzw. vermindert wurde, oder durch Regelung der Strömungsgeschwindigkeit der Gase an den wärmeübertragenden Berührungsflächen, wodurch auch der Wärmeübergangskoeffizient, welcher der Quadratwurzel der Geschwindigkeit annähernd proportional ist, eine Änderung erfährt. Letztere Vorkehrung ist in der Weise in die Praxis umgesetzt worden, daß im Inneren eines jeden Rohres des Regenerators, welches von den kalten Gasen durchströmt wird, Rundkörper verschiedenen Durchmessers eingesetzt wurden, um eine Drosselung des Durchgangsquerschnittes des Gases zu bewirken, wodurch der Wärmeübergangskoeffizient an den Stellen, wo eine besonders hohe Wärmeabfuhr erwünscht ist, eine Erhöhung erfährt. Bei schwach exothermen Reaktionen hingegen, oder bei sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten, bei welchen die freiwerdenden Wärmemengen nur klein sind und die verschiedenen Wärmeverluste nicht decken (durch Konvektion, Strahlung und von den austretenden Gasen abgeführte Wärme usw.), ist man gezwungen, um die Temperatur möglichst konstant zu halten, der Kontaktmasse Wärme von außen zuzuführen. Dies ist z. B. bei der Ammoniak- und Methanolsynthese der Fall, wenn man bei sehr niedrigen Drucken arbeitet. Praktisch sind die isothermen Arbeitsbedingungen sehr schwer zu erreichen; die thermischen Austauschflächen, welche bestimmten Arbeitsbedingungen theoretisch entsprechen würden (wenn einmal die Eintrittstemperatur der kalten Gase, die Durchflußmenge und der Druck festgelegt sind), ändern sich, wenn an diesen Bedingungen irgend etwas geändert wird.

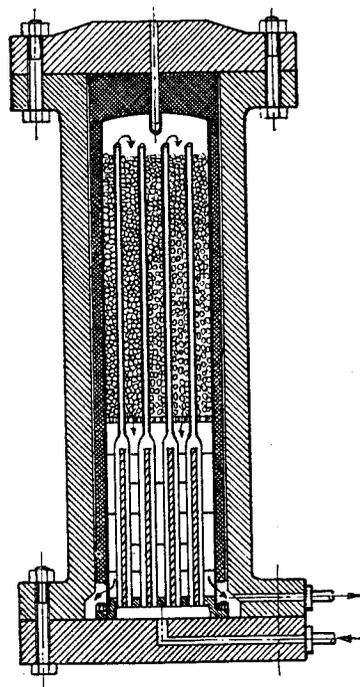


Fig. 3. Altes Kontaktrohr für Ammoniaksynthese nach dem FAUSER-Verfahren.

Eine Zunahme der Durchflußmenge bewirkt die Herabsetzung der in den Regenerator übertragenen Wärmemenge, bezogen auf die Volumeneinheit des durchströmenden Gases, obwohl der Wärmeübergangskoeffizient des Regenerators ganz wesentlich mit der Steigerung der Durchflußgeschwindigkeit des Gases zunimmt.

Hierzu kommt noch der folgende Umstand. Da der Anfall des Reaktionsproduktes in den aus der Reaktionskammer austretenden Gasen mit zunehmender Geschwindigkeit abnimmt, nimmt auch die frei werdende Reaktionswärme, bezogen auf die Volumeneinheit der durchströmenden Gase, ab, obwohl sich die auf einem bestimmten Volumen des Katalysators entwickelte Gesamtwärmemenge erhöht. Als Folge davon bewirkt eine Steigerung der Geschwindigkeit über eine Mindestgeschwindigkeit hinaus die Abkühlung der Reaktionskammer. Diese Erscheinungen haben eine sehr wesentliche praktische Bedeutung, indem man durch Erhöhung der Gasmenge die Leistung einer Kontaktapparatur steigern möchte, dies aber meist nur in der Weise erfolgreich erreichen kann, daß man den Wärmeverlust durch Zufuhr äußerer Wärme ausgleicht.

Im Falle von Reaktionen, welche mit einer Volumenverminderung verknüpft sind, steigert sich die Menge des gebildeten Reaktionsproduktes, und dadurch auch die frei werdende Wärme, ganz wesentlich mit einer Erhöhung des Druckes. Daraus ergeben sich bei ein und derselben Synthese ganz verschiedene Gesichtspunkte für die Konstruktion der Reaktionsapparatur, und zwar sucht man bei niederen Drucken alle zur Verfügung stehenden Maßnahmen anzuwenden, um die Wärmeverluste tunlichst auszuschalten, was durch thermische Isolation des katalytischen Raumes nach außen, große Wärmeaustauschoberflächen und geeigneten Umlauf der Gase bewerkstelligt wird, um auf diese Weise auch die nach außen übertragene oder ausgestrahlte Wärme zurückzugewinnen.

In den Anlagen, die mit sehr hohen Drucken arbeiten, ist aber die Wärmeentwicklung bezogen auf Volumeneinheit derart erheblich, daß die Rückgewinnung entweder ganz wegfällt oder auf einen kleinen Teil der entwickelten Wärme beschränkt werden muß. Dieser Umstand ermöglicht es, den Fassungsraum der katalytischen Kammer äußerst klein zu gestalten und den Hauptteil des Innenraumes für die Füllung mit dem Katalysator zu benutzen (z. B. bei der Ammoniaksynthese nach CLAUDE). Dies hat ein kleineres Gewicht der Hochdruckapparaturen zur Folge, obwohl bei solchen Reaktionsöfen, die bei sehr hohem Druck betrieben werden, das Verhältnis zwischen Wandstärke und Innendurchmesser größer ist; der Grund hierfür liegt in der Abwesenheit komplizierter innerer Wärmerückgewinnungsvorrichtungen und im kleineren katalytischen Raum, der durch die hohen Betriebsdrucke und die höhere Betriebstemperatur ermöglicht wird.

Eine ausführliche Schilderung der sich hieraus ergebenden Hoch- und Niederdruckverfahren wird später, bei der Beschreibung der Ammoniaksynthese, gebracht werden.

§ 4. Adiabatischer Reaktionsverlauf

Wird die entwickelte Reaktionswärme nicht vollständig aus dem System abgeleitet, so bewirkt sie eine Erhöhung der Temperatur der Reaktionsgase. Beim Eintritt der Gase in den Reaktionsraum, so lange die Temperatur niedrig ist, steigert sich die Temperatur nur langsam, da die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls gering ist. Die Temperatur steigert sich schneller, wenn man sich infolge der entwickelten Wärme jenen Temperaturen nähert, bei welchen hohe Synthesegeschwindigkeiten vorliegen, welche aber noch nicht von der in umgekehrtem Sinne kinetisch zu betrachtenden Zersetzung beeinflusst werden, und ist wiederum langsamer, wenn sich die Reaktion der Gleichgewichtskonzentration nähert, welche ihrerseits um so rascher erreicht wird, je höher die Temperatur ist.

Die Abhängigkeit der Konzentration des Reaktionsproduktes von der Kontaktdauer ist in Fig. 4 dargestellt.

Eine Reaktion kann daher in der Praxis nur dann adiabatisch geleitet werden, wenn das Gleichgewicht besonders vorteilhaft liegt, auch bei erheblich höheren Temperaturen als der des Reaktionsbeginns, so z. B. bei der Ammoniaksynthese, wenn bei Höchstdruck gearbeitet wird.

§ 5. Reaktionsführung unter Anwendung abnehmender Temperaturen im Reaktionsraum

Theoretisch erreicht man für ein bestimmtes katalytisches Volumen die größte Umsetzung eines exotherm reagierenden Gasmisches, wenn die Temperaturänderung in einer bestimmten abnehmenden Richtung verläuft, mit einem Höchstwert beim Eintritt der Gase in die Reaktionskammer, und einem Mindestwert beim Austritt aus derselben. Auf diese Weise sind anfangs die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, wenn die Konzentration des Reaktionsproduktes im Gasmisch Null oder noch gering ist und die Reaktion daher auch bei höheren Temperaturen verlaufen kann. Im weiteren Verlaufe, je mehr man sich den Gleichgewichtsbedingungen bei dieser Temperatur nähert, macht sich die Wirkung der hohen Zersetzungsgeschwindigkeit des anfallenden Produktes bemerkbar; aus diesem Grunde würde die Reaktion in der Folge zu langsam verlaufen. Wenn nun die Temperatur kontinuierlich herabgesetzt wird, verlangsamt man zwar die Synthesegeschwindigkeit, aber gleichzeitig drosselt man die

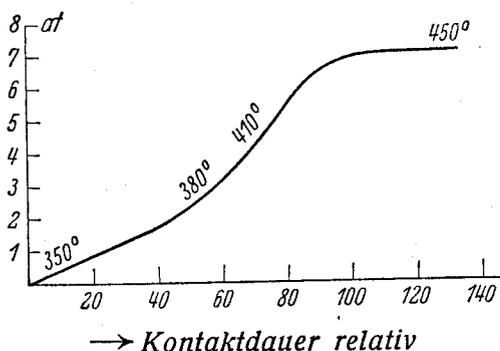


Fig. 4. Partialdruck des Methanols in at in Abhängigkeit von der konventionellen Kontaktdauer t für adiabatische Reaktion bei einem Gesamtdruck von 240 at (Anfangsdruck: 80 at CO und 160 at H₂) und für einen Katalysator mit einer Aktivierungswärme von 20000 cal.

Zersetzung, und man zieht auf diese Weise Nutzen aus der Verschiebung des Gleichgewichtes, um die höchste Umsetzung bei kürzester Kontaktdauer zu erreichen.

Praktisch kann die Festlegung des Diagramms der optimalen Temperaturen graphisch leicht dargestellt werden, falls die Gruppe der Kurven der Reaktionsisothermen bekannt ist, welche die Menge des umgesetzten Produktes in Zeitabhängigkeit für die verschiedenen Temperaturen angeben (Fig. 2):

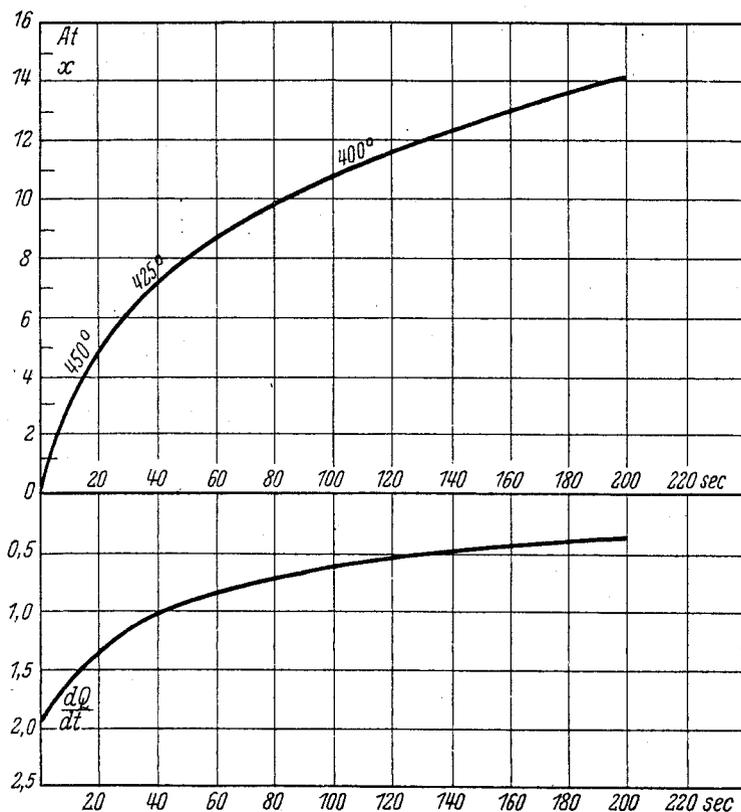


Fig. 5. Maximaler Partialdruck des Methanols x (oben) und Wärmeentwicklung $\frac{dQ}{dt}$ (unten) in kcal pro sec und m^3 des Gemisches für einen konstanten Gesamtdruck von 240 at und wechselnde abfallende Temperaturen von 450–400° in Abhängigkeit von der konventionellen Kontaktdauer t .

Neigung aufweist. Ein derartiger zeitabhängiger Temperatur- und Konzentrationsverlauf ist in Fig. 5 dargestellt; er bezieht sich auf die Synthese des Methylalkohols, wenn die Anfangstemperatur 450° beträgt. Diese Kurve ist auf Grund der Isotherme der Fig. 2 extrapoliert worden.

Obzwar die in diesem Diagramm festgelegten Arbeitsbedingungen der höchsten Umsetzung entsprechen, sind sie in der Praxis nicht durchführbar, da das Gas vor Reaktionsbeginn auf eine Temperatur gebracht werden müßte, die wesentlich höher liegt als die Austrittstemperatur aus der Reaktionskammer, und auch

Für jeden gegebenen Wert der Gaszusammensetzung verfolgt man diejenige Kurve, welche bei dieser Zusammensetzung die höchste Neigung aufweist, z. B. zu Beginn die Kurve, welche der höchsten Temperatur entspricht. Wenn die Konzentration erreicht ist, bei welcher die Tangente der beobachteten Kurve kleiner ist als die der darauffolgenden, sucht man diese zweite Kurve durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur zu verfolgen. In der gleichen Weise verfolgt man für jede weitere Konzentration diejenige Temperatur, für welche die Tangente der entsprechenden Reaktionsisotherme für die in Frage kommende Konzentration die größte

höher als an irgendeiner zwischenliegenden Stelle der Reaktionskammer selbst. Es müßte daher zur Vorwärmung des Gases Wärme von außen zugeführt werden, welche nur teilweise zurückgewonnen werden kann. Dies ist der Grund, weshalb einem anderen Temperaturverlauf der Vorzug zu geben ist, welcher die Vorwärmung des Gases ausschließlich mit der freiwerdenden Reaktionswärme gestattet und trotzdem eine hohe Umsetzung ermöglicht.

Zu diesem Zwecke wird die Reaktion im ersten Teile der Reaktionskammer tunlichst adiabatisch durchgeführt, d. h. man benutzt die Reaktionswärme selbst zur Vorwärmung der Reaktionsgase, bis zur Erreichung von Temperaturen, bei welchen die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend hoch ist.

Nach einer darauffolgenden Kontaktdauer bei praktisch gleichbleibender Temperatur, bei der die Reaktion einem isothermen Verlauf entspricht, führt man die Abkühlung des Gases durch, und zwar zuerst rasch, dann immer langsamer, um für jede bestimmte Konzentration des Reaktionsproduktes diejenige Temperatur zu erreichen, bei welcher die Tangente der entsprechenden Reaktionsisotherme die größte Neigung aufweist. Ein derartiger Temperaturverlauf in der Methylalkoholsynthese ist in Fig. 6 dargestellt.

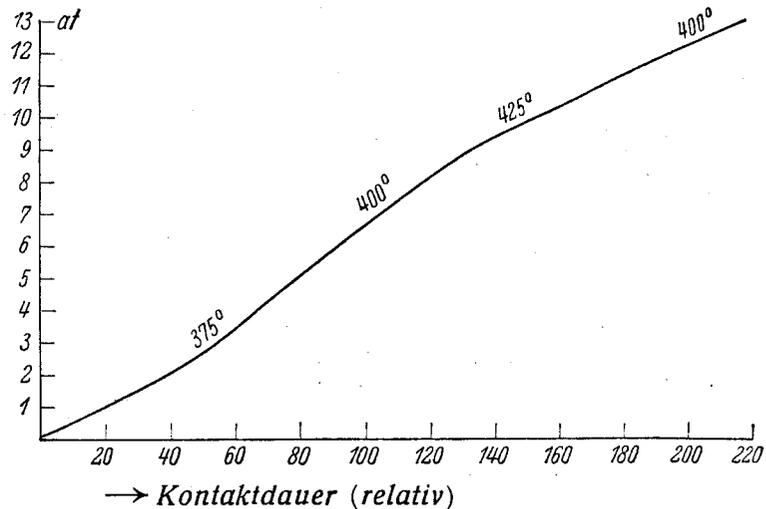


Fig. 6. Partialdruck des Methanols in at in Abhängigkeit von der konventionellen Kontaktdauer t bei einem Partialdruck von 240 (Anfangsdruck 80 at CO und 160 at H_2) für einen Katalysator mit einer Aktivierungswärme von 20 000 cal bei einem Katalyseofen mit innerem Wärmeaustauscher.

Die Festlegung der Eintrittstemperatur des Gases in die Reaktionskammer ist keine willkürliche, sondern hängt von der Wirksamkeit des Katalysators und von der zur Verfügung stehenden Oberfläche für den Wärmeaustausch ab. Für jeden Betriebsdruck und jede Betriebskonzentration der Inertgase im Umlaufgas ist es möglich, die nötige Oberfläche für den Wärmeaustausch zwischen ein- und austretenden Gasen zu berechnen, sowie die Menge der Kontaktmasse, welche für ein bestimmtes katalytisches Gesamtvolumen die höchste Ausbeute ohne Zuführung von äußerer Wärme gestattet.

Mit einem solchen Temperaturdiagramm ist es möglich, die Reaktionswärme sowohl in der isothermen Phase als auch bei abfallender Temperatur abzuführen, wobei die abgeführte und zurückgewonnene Reaktionswärme zur Vorheizung der Frischgase benutzt wird. Wenn man nicht mit sehr hohen

Drucken arbeitet, ist die Reaktionswärme im allgemeinen nicht ausreichend, um die kalten Eintrittsgase bis zu einer solchen Temperatur vorzuheizen, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit nennenswerte Werte annimmt, und welche ein weiteres rasches Aufheizen des Gases auf Kosten der Reaktionswärme gestattet. Aus diesem Grunde führt man eine erste Vorwärmung des eintretenden

Gases mittels der Wärme der katalysierten Gase durch.

Ein praktisches Beispiel für die Vorteile, die durch die Anwendung dieser theoretischen Betrachtungen zu erzielen sind, ist in den Fig. 7 und 8 dargestellt. Diese Angaben beziehen sich auf die Ammoniak-synthese und wurden von G. FAUSER¹⁾ berechnet.

Fig. 7 zeigt die Temperaturänderung und den Gehalt an Ammoniak in einer Reaktionskammer ohne Wärmeaustauscher. Da die Temperatur sich infolge der entstehenden Reaktionswärme erhöht, nimmt mit dem Fortschreiten der Reaktion der theoretisch bei Gleichge-

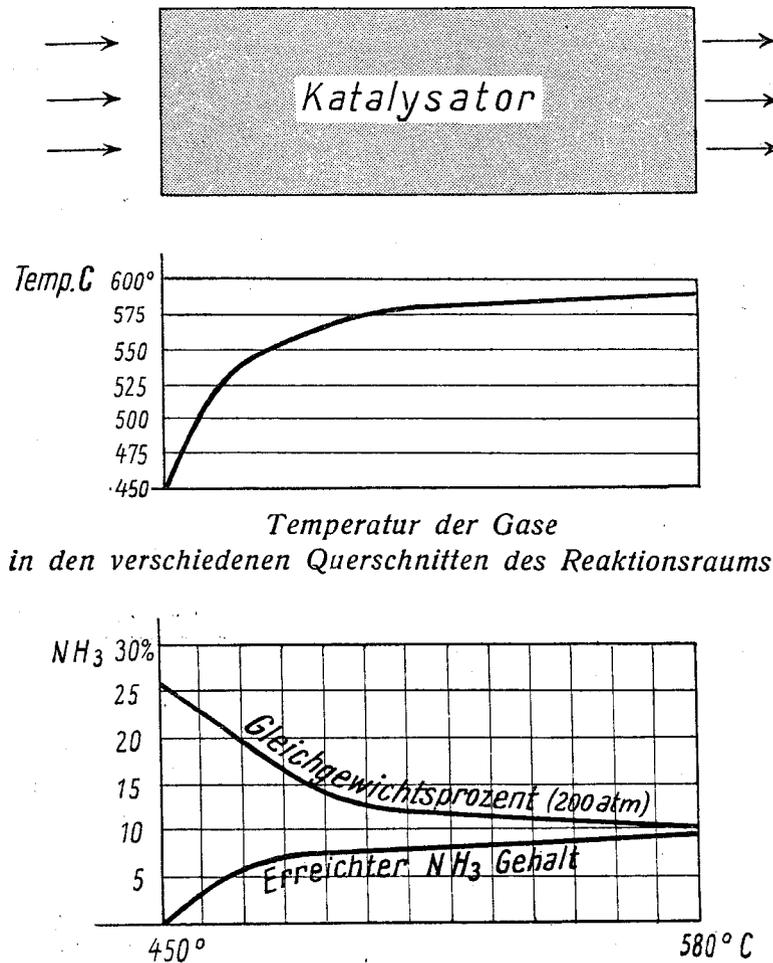


Fig. 7. Zunahme des NH₃-Gehaltes in einem nicht gekühlten Reaktionsraum.

wichtsbedingungen erzielbare Ammoniakgehalt ab, wodurch die Ausbeute innerhalb gewisser Grenzen beschränkt bleibt. Fig. 8 hingegen gibt den Verlauf bei Verwendung eines Wärmeaustauschers im Inneren der Reaktionsapparatur wieder, welcher das eintretende Gas auf Kosten der Reaktionswärme vorheizt.

Das Gas tritt mit einer Temperatur von etwa 325° in den Regenerator ein und wird darin auf die 550° betragende Reaktionstemperatur gebracht. Infolge der anfangs sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit steigert sich die Temperatur weiter auf 590°, bei welcher eine 7%ige Ammoniakumsetzung erfolgt. Nach dieser anfänglichen Temperaturerhöhung beginnt sich die Wirkung des Regene-

¹⁾ G. FAUSER, Giorn. di Chim. Ind. e Appl. 13, 361. 1931.

rators fühlbar zu machen, wodurch die Ausgangstemperatur der Gase auf nur 450° sinkt. Auf diese Weise erzielt man dank des günstigeren Gleichgewichtes bei 450° 18% NH₃, gegenüber dem Anfall von 10%, wie in Fig. 7 wiedergegeben.

Die hauptsächlich von den Amerikanern angewendete Methode, die Reaktionswärme in der Weise zu beseitigen, daß kaltes Gas in bestimmten Zonen des Katalysators eingeleitet

wird, stellt zwar eine leicht durchführbare Temperaturregelung dar, kann jedoch nicht als ein vollkommen rationell arbeitendes Verfahren angesprochen werden. Tatsächlich würde die kleine Partialdruckerniedrigung des Reaktionsproduktes unabhängig von der Temperaturänderung infolge der Verdünnung mit Frischgas lediglich eine äußerst kleine Steigerung der Affinität der Synthese bewirken, während die sehr erhebliche Affinität unausgenutzt bliebe, welche in Hinsicht auf die Reaktion jener Teil des Gases, der als Abkühlungsmittel benutzt wird, aufgewiesen hätte, falls er mit dem restlichen Frischgas gemeinsam bei Reaktionsbeginn eingeführt worden wäre.

Die maximale Arbeit (Affinität) der Reaktion, die anfänglich folgendermaßen zum Ausdruck zu bringen ist:

$$A = R T \left(\ln \frac{c_1^m \cdot c_2^n}{c_3^p \cdot c_4^q} - \ln K_e \right),$$

worin c_1, c_2, c_3 und c_4 die Anfangskonzentrationen und K_e die Gleichgewichtskonstante bedeuten, nimmt in dem Maße ab, wie sich die Konzentrationen dem

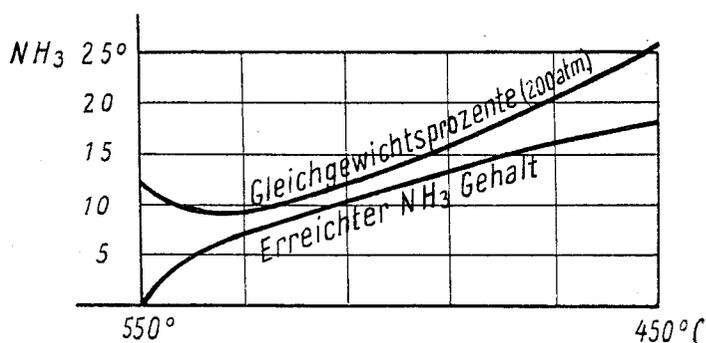
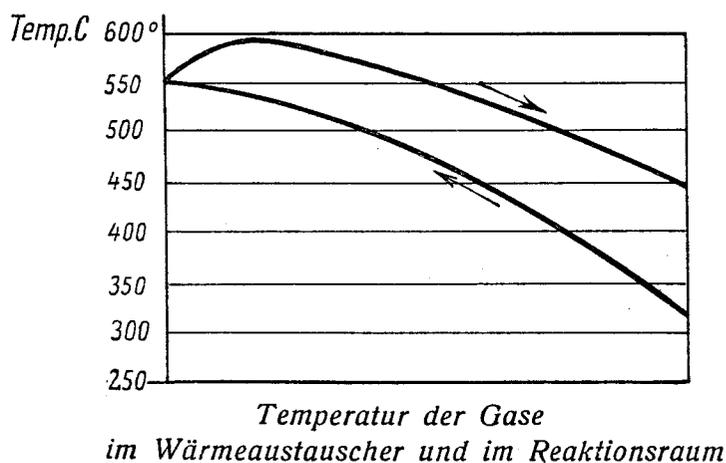
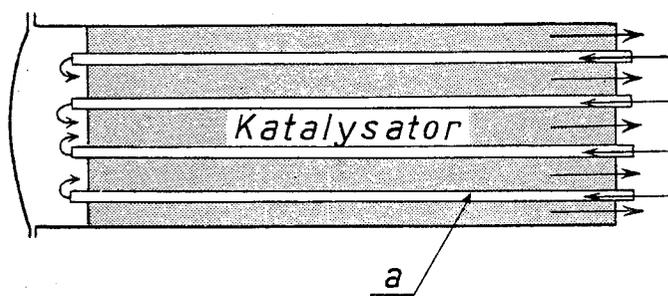


Fig. 8. Zunahme des NH₃-Gehaltes in einem Reaktionsraum mit abnehmender Temperatur.

Gleichgewichte nähern. Die maximale Arbeit, welche eine chemische Reaktion zu leisten vermag, erleidet eine Einbuße, wenn man einen Teil des bereits reagierten Gases mit einem Teil von noch unreaktiertem Gase zusammenbringt, da es sich hierbei um einen irreversiblen Prozeß handelt. Überdies nimmt die Geschwindigkeit des Gases infolge der Verdünnung des Gasgemisches in eben diesem Teil des Kontaktes zu, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit sich verlangsamt, und dies ist ein weiterer Nachteil dieser Anordnung.

§ 6. Anordnungen mit Gaskreislauf; Maßnahmen zur Beseitigung des Einflusses indifferenter Gase

Im Falle, daß nur ein Teil des Gases sich umsetzt, weil die relativen Konzentrationen der Moleküle der Reaktionsgase und der Reaktionsprodukte, selbst unter Gleichgewichtsbedingungen, nur eine teilweise Umsetzung gestatten, erscheint es nötig, die Restgase nach vorhergehender möglichst vollkommener Abscheidung der sich bereits gebildeten Reaktionsprodukte nochmals mit der Kontaktmasse in Berührung zu bringen. Zu diesem Zweck sind mehrere Rücklaufverfahren anwendbar.

Das verbreitetste Verfahren besteht darin, das Gas in geschlossenem Kreislauf zirkulieren zu lassen, wobei in kontinuierlicher Weise die gebildeten Reaktionsprodukte dem System entzogen und ebenso kontinuierlich eine dem Volumen des von der Reaktion verbrauchten Gases entsprechende Menge Frischgas dem System zugeführt wird. Selbstverständlich kann das Volumen des stündlich im Kreislauf zirkulierenden Gases sehr beträchtlich werden und beträgt manchmal sogar 10—20mal mehr als die Menge des in derselben Zeit zugeführten Frischgases. Wenn z. B. bei jedem Durchgang über den Kontakt sich 10% des umlaufenden Gases umsetzen, sollte sein Volumen 10mal so groß sein wie dasjenige des eingeführten Frischgases, wenn man wünscht, daß die Menge des sich bildenden Reaktionsproduktes der vollständigen Umsetzung des hinzugefügten Gases entspricht.

Dieses Arbeitsschema ist zwar äußerst einfach, gestattet jedoch nur dann die Erzielung gleichbleibender Arbeitsbedingungen der verschiedenen Teile einer Apparatur, wenn die reagierenden Gase einen hohen Reinheitsgrad besitzen, und somit keine indifferenten Gase enthalten, welche an der Reaktion nicht beteiligt sind, und wenn keine sekundären Reaktionen stattfinden, welche die Bildung von nicht kondensierbaren Gasen bewirken, die sich im weiteren Verlauf der Reaktion wie indifferente Gase verhalten (z. B. die Bildung von Methan in der Methylalkoholsynthese). In letzterem Falle reichern sich die nicht an der Reaktion beteiligten Gase im Kreislaufgas an und setzen den Partialdruck der anderen Verbindungen herab, was eine Änderung der Gleichgewichtskonzentration infolge des verminderten Partialdruckes der reagierenden Gase und demzufolge eine Verminderung des Umsatzes bei der Reaktion verursacht. Außerdem würde diese Anreicherung an indifferenten Gasen eine fortlaufende Änderung der Be-

triebsbedingungen zur Folge haben. Falls die Menge der mit den Frischgasen eingeführten indifferenten Gase sehr klein und gleichbleibend ist, gelangt man nach einer bestimmten Zeit zu einem physikalischen Gleichgewicht. Die Menge der indifferenten Gase, welche sich auf physikalischem Wege, z. B. infolge ihrer Löslichkeit in den Reaktionsprodukten, entfernen lassen, entspricht der mit den Frischgasen neu eingeführten Menge. Da die auf physikalischem Wege ausgeschiedenen Mengen dem Partialdruck der betreffenden Gase proportional sind, ist z. B. die Menge Argon in den Umlaufgasen der Ammoniaksynthese konstant und entspricht einem bestimmten Wert, welcher sich mit einer Änderung des Betriebsdruckes und der Art der Entfernung des NH_3 aus dem System ändert (z. B. ist die Argon-Menge verschieden, je nachdem ob das NH_3 durch Abkühlung verflüssigt oder unter Überdruck in Wasser gelöst wird).

Wenn hingegen die Menge der indifferenten Gase sehr groß ist und ihre Anreicherung im Umlaufgas den Partialdruck des Umlaufgases selbst wesentlich herabsetzt, ist es nötig, nach Abscheidung des Reaktionsproduktes eine kontinuierliche Entfernung dieser Gase aus dem System vorzunehmen, um den Prozentsatz der indifferenten Gase innerhalb gewisser Grenzen zu halten.

Wenn z. B. die Konzentration der indifferenten Gase, welche durch das Frischgas V in den Kreislauf der Reaktionsgase eingeführt werden, a ist, und die Konzentration der indifferenten Gase in letzterem a' entspricht, wird es nötig sein, kontinuierlich ein Volumen Umlaufgas $V' = \frac{a}{a'} \cdot V$ aus dem System zu entfernen.

Wenn man der Löslichkeit der indifferenten Gase im flüssigen Reaktionsprodukt Rechnung trägt, welche proportional ihrem Partialdruck ist ($\sigma \cdot a' \cdot v$, worin v das Volumen des flüssigen Reaktionsproduktes bezeichnet), ergibt sich

$$V' = \frac{aV - a'\sigma v}{a'}$$

Dies ist das Volumen Umlaufgas, das als Restgas entfernt werden muß.

Selbstverständlich bringt diese kontinuierliche Entfernung des Restgases einen wesentlichen Verlust an Nutzgasen mit sich, wodurch auch die Gesamtausbeute des Verfahrens herabgesetzt wird, es sei denn, daß man über ein physikalisches Verfahren zur Entfernung der indifferenten Gase aus dem System verfügt (z. B. durch Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel, in welchem die reagierenden Nutzgase wenig löslich sind). Aus diesem Grunde ist in der Praxis der Druckreaktionen der Reinheitsgrad der zur Verwendung gelangenden Gasgemische sehr wichtig. Diese Gemische sollen möglichst keine indifferenten Gase, welche nicht an der Reaktion teilnehmen, enthalten. Bei der Methanolsynthese und bei der Synthese organischer Stoffe handelt es sich hierbei hauptsächlich um Stickstoff; bei diesen Synthesen sowie bei der Ammoniaksynthese auch um Methan.

Die Gegenwart von indifferenten Gasen übt immer einen verlangsamenden Einfluß auf die Reaktion aus, welcher größer ist, als er sich auf Grund des Massen-

wirkungsgesetzes für die Erniedrigung des Partialdruckes der an der Reaktion teilnehmenden Bestandteile errechnet¹⁾). Dieser Erscheinung liegen kinetische Ursachen zugrunde, da die Wahrscheinlichkeit von Stößen zwischen den reagierenden Molekülen durch die Wahrscheinlichkeit von unwirksamen Stößen mit den anwesenden Molekülen der indifferenten Gase herabgesetzt wird.

In der Praxis ergibt sich auf Grund rein empirischer Feststellungen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gasgemisches, dessen Gesamtdruck P ist, in Gegenwart indifferenten Gases vom Partialdruck x , derjenigen eines Gemisches reiner Gase gleichwertig ist, dessen Gesamtdruck

$$P \left(\frac{P-x}{P} \right)^2$$

entspricht. Beispielsweise ist die in einer isothermen Reaktion bei 300 at mit einem stöchiometrischen Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff in Gegenwart von 10% indifferenten Gases erzeugte Menge Ammoniak die gleiche wie die mittels einem keine indifferenten Gase enthaltenden Gemisch bei 243 at erzeugte Menge. Dies gilt für solche indifferenten Gase, welche nicht vergiftend auf den Katalysator wirken, da in diesem Fall bereits Spuren genügen würden, um die katalytische Wirksamkeit herabzusetzen, wenn nicht gar vollkommen hintanzuhalten. Ein Beispiel für eine solche Wirksamkeitsverminderung bietet die Wirkung des Kohlenoxyds bei der Ammoniaksynthese.

Falls die Zusammensetzung des Gases nicht dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht, läßt sich die Wirkung des Überschusses des einen oder des anderen an der Reaktion teilnehmenden Gases auf das Gleichgewicht auf Grund des Massenwirkungsgesetzes ermitteln.

Für den besonderen Fall der Ammoniaksynthese ist der Einfluß des Massenwirkungsgesetzes und der Verdünnung durch indifferente Gase von C. TONIOLO und G. GIAMMARCO²⁾ auf Grund folgender Gleichung untersucht worden:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = K_p (1-i)^2 \frac{r^{1,5}}{(1-r)^2},$$

in welcher K_p die Konstante des Gleichgewichtes der Reaktion



α den Prozentsatz Ammoniak, r das Verhältnis $3 \text{H}_2 : \text{N}_2$, p den Gesamtdruck und i den Prozentsatz der indifferenten Gase bedeuten.

Die Kurven der Fig. 9 geben den Einfluß des Prozentsatzes Stickstoff: indifferentes Gas in einem Gemisch an. Die Ordinate des Diagrammes ergibt den Korrektionsfaktor α , welcher es gestattet, den Druck αP zu bestimmen, bei welchem ein reines, aus drei Teilen H_2 und einem Teil N_2 bestehendes, von indifferenten Gasen freies Gemisch sich in gleicher Weise wie ein verunreinigtes Gemisch bei einem Drucke P verhalten würde.

¹⁾ Vgl. hierzu Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 9.

²⁾ C. TONIOLO und G. GIAMMARCO, Giorn. di Chim. Ind. e Appl. 15, 219. 1933.

Aus dieser Kurve kann man den einschneidenden Einfluß der indifferenten Gase und den geringfügigen Einfluß des Mengenverhältnisses zwischen den an der Reaktion beteiligten Gase ersehen. —

Der Umlauf der Gase wird gewöhnlich durch Pumpen bewerkstelligt, welche den Gasdruck bei der Ammoniaksynthese auf 10—30 Atm. zu erhöhen und dadurch die Druckverluste im Hochdrucksystem, einschließlich Wärmeaustauscher, katalytische Kammern, Rohrleitungen und Abscheideapparaturen der Reaktionsprodukte, zu überwinden vermögen. Diese Pumpen müssen sich den Anforderungen bzw. der Leistung des Systems anpassen und die Umlaufgeschwindigkeit erhöhen, um die anfallende Menge des Reaktionsproduktes konstant zu erhalten, wenn infolge Alterung die Wirk-

samkeit des Kontaktes abnehmen sollte. Die Gesamtausbeute, welche infolge des kleineren Anfalls pro Volumeneinheit des Umlaufgases durch den niedrigeren Produktgehalt im katalysierten Gas vermindert werden würde, wird durch ein größeres Volumen Umlaufgas ausgeglichen. Anstatt der Umlaufpumpen, welche früher, insbesondere bei Höchstdrucken, manchmal Betriebsschwierigkeiten verursacht haben, wurde die Anwendung von Injektoren vorgeschlagen, um den Umlauf der ganzen zirkulierenden Gasmenge durch den Überdruck des eingeführten Frischgases zu bewerk-

stelligen. Diese Fördervorrichtung, welche bei der Ammoniaksynthese nach CASALE Anwendung findet, eignet sich nur für Hochdrucksynthesen, welche nicht übermäßig große Umlaufgasvolumina gegenüber der Frischgasmenge verwenden. Bei Anwendung von Injektoren sind Dichtungsverluste ausgeschlossen (übrigens sind sie auch bei den neuen Pumpensystemen praktisch kaum mehr zu befürchten), ebenso der Übelstand, daß irgendwie Öl mit dem Umlaufgas mitgerissen wird und an den Kontakt gelangt.

Ein Verfahren ohne Gaszirkulation und demzufolge ohne Umlaufpumpen und ohne Injektoren ist die Ammoniaksynthese nach CLAUDE. Dieses Verfahren beruht auf dem Durchdrücken des Gases durch eine große Anzahl von in Serie geschalteten Reaktionsöfen mit je einem Kühler und einem Abscheider des Reaktionsproduktes und bietet Vorteile, wenn bei jedem Durchgang durch den Reaktionsofen eine erhebliche Umsetzung stattfindet. Wenn z. B. ein von in-

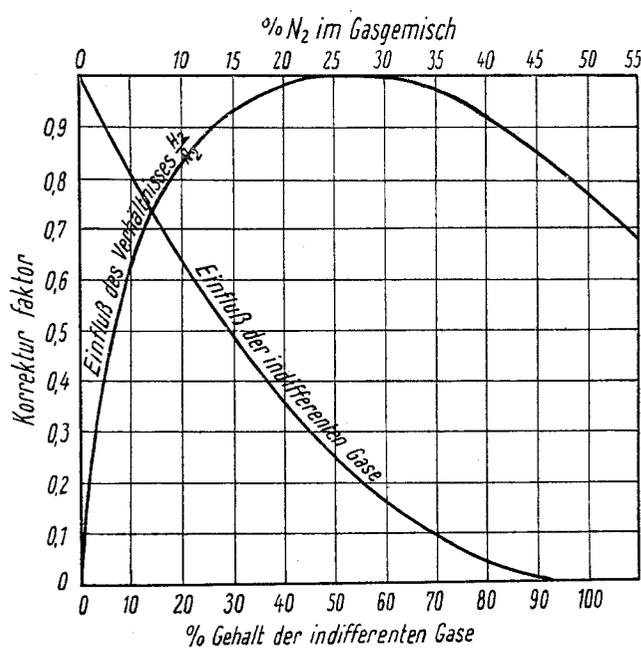


Fig. 9. Einfluß indifferenter Gase und des Verhältnisses H_2/N_2 auf die NH_3 -Synthese.

differenten Bestandteilen freies Gasgemisch durch n in Serie geschaltete Kontaktöfen geleitet wird, wobei die Umsetzung des Gases bei jedem Durchgang α % beträgt, so ist nach n Durchgängen die umgewandelte Gasmenge $\left(\frac{100-\alpha}{100}\right)^n V$, und der Anteil des nicht umgesetzten Gases $\left(1 - \left(\frac{100-\alpha}{100}\right)^n\right) V$.

Wenn beispielsweise bei jedem Durchgang durch den Kontakt die Umsetzung 10% beträgt, sind 22 Reaktionsöfen nötig, um 90% des Gases umzusetzen. In diesem Falle wäre das Verfahren praktisch nicht anwendbar, während bei einer 30%igen Umsetzung pro Kontaktdurchgang insgesamt sechs in Serie geschaltete Kontaktöfen genügen, um zusammen eine 92%ige Umsetzung des Gases zu erzielen.

Die in jedem Reaktionsapparat in der Praxis umzusetzende Menge kann nur dann im voraus berechnet werden, wenn man den Prozentsatz der anwesenden indifferenten Gase berücksichtigt, welcher in dem Maße, in dem die Umsetzung erfolgt, zunimmt. In der Praxis jedoch beginnt der Einfluß der indifferenten Gase auf das Gleichgewicht sich erst in den letzten Reaktionsapparaten wesentlich bemerkbar zu machen, wenn schon der größte Teil des Gases umgesetzt ist. Aus diesem Grunde erweist sich das Verfahren mittels mehrerer in Serie geschalteter Kontaktöfen besonders bei Verarbeitung von Gasen vorteilhaft, welche sehr reich an indifferenten Gasen sind, und welche sich daher schlecht für eine Kreislaufanlage eignen würden, und zwar bei gleichzeitiger Anwendung sehr hoher Drucke, welche hohe Ausbeuten bei jedem Durchgang durch den Kontakt bewirken.

Dieses Verfahren erfordert verhältnismäßig kleine katalytische Gesamtvolumina, da angesichts des niedrigen Gehaltes an indifferenten Gasen in den ersten Reaktionsöfen mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu rechnen ist. Das katalytische Volumen ist für jeden einzelnen Kontaktöfen, im Vergleich zu den Umlaufverfahren, auffallend klein. Die thermischen Verluste hingegen sind entsprechend höher, wodurch dieses Verfahren nur für stark exotherme Reaktionen und für hohe Ausbeuten, oder bei sehr erheblicher Reaktionswärmentwicklung mit Vorteil anwendbar ist. Dies ist eine der Ursachen, welche die Anordnung nur für Reaktionen bei Höchstdrucken (Ammoniaksynthese nach CLAUDE) geeignet machen.

2. Besprechung einzelner Hochdruckverfahren

§ 7. Die Ammoniaksynthese

α) Historisches

Unter den industriellen Verfahren, welche auf der Anwendung sehr hoher Drucke beruhen, um die Umsetzung von Gasen bei hoher Temperatur durchzuführen, ist sowohl geschichtlich als auch wirtschaftlich die Ammoniaksynthese zweifellos die wichtigste. Diese Industrie hat sich in zahlreichen Ländern aus-

gebreitet, und hat sich mit weitaus größerem Erfolg durchgesetzt als die anderen Verfahren zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffs.

Die Vielfaltigkeit und Anpassungsfähigkeit der Verfahren der Wasserstoffgewinnung aus den verschiedenen Rohstoffen (Elektrolyse des Wassers, Konvertierung des Wassergases, Verflüssigung der Kokereigase usw.) haben es ermöglicht, die Ammoniaksynthese in Ländern mit ganz verschiedenen wirtschaftlichen Grundlagen erfolgreich einzuführen. Der Weltverbrauch an Stickstoff, der 1913 nur 700 000 t betragen hat, wovon 70% aus Chilesalpeter gedeckt wurden, ist jetzt auf 2 000 000 t, hiervon 65% aus synthetischem Ammoniak, angestiegen.

Die vorbereitenden Studien von HABER und VAN OORDT¹⁾ reichen bis ins Jahr 1905 zurück; erst nahezu ein Jahrzehnt später folgte die erste Ammoniaksyntheseanlage auf industrieller Grundlage. Diesen Arbeiten folgten andere von NERNST²⁾, JUST, und später auch von HABER und LE ROSSIGNOL, und weiteren Mitarbeitern³⁾, welche in der Hauptsache den Zweck hatten, die z. T. fehlerhaften Ergebnisse der ersten Versuche richtigzustellen und die Gleichgewichtskonstanten so genau wie möglich festzulegen.

Die Badische Anilin- u. Sodafabrik, welche die Wichtigkeit dieses Problems in ihrer ganzen Tragweite erkannt hatte, finanzierte im Jahre 1908 die Versuche HABERS und ließ bald darauf seinen Gaskreislauf und die ersten Katalysatoren patentrechtlich schützen.

Der praktischen Anwendung dieses Verfahrens auf großindustrieller Grundlage widmeten sich C. BOSCH und A. MITTASCH, und im Jahre 1911 wurde der Bau der ersten großen Fabrik zur Erzeugung von synthetischem Ammoniak in Oppau begonnen, welche im September 1913 schon dem Betrieb übergeben werden konnte, zu Beginn mit einer Jahresleistung von 7000 t N₂, welche während des Krieges auf 60 000 t gesteigert wurde. Im Jahre 1916 wurde der Bau des Werkes Merseburg in Angriff genommen, welches 1917 in Betrieb gesetzt wurde. Die Anfangsproduktion von 30 000 t pro Jahr wurde später auf 130 000 t erhöht.

Nach dem Weltkrieg entwickelten sich verschiedene andere Verfahren, besonders in Frankreich und Italien, welche sich, wie später eingehender beschrieben werden wird, durch Betriebsdruck, Gasumlaufsystem oder Gewinnungsverfahren der reagierenden Gase voneinander unterscheiden.

Die sechs Verfahren, welchen in der Weltstickstoffgewinnung die größte Bedeutung zukommt, sind chronologisch, entsprechend ihrer Einführung in die technische Praxis angeführt, die Verfahren HABER-BOSCH, CLAUDE, CASALE, FAUSER, Nitrogen Engineering Corporation und Mont-Cenis. Gewöhnlich teilt man sie ein in Hochdruckverfahren (500—1000 Atm.), wie das 2. und 3., in

¹⁾ F. VON HABER und G. VAN OORDT, Z. anorg. allg. Chem. **44**, 341. 1905.

²⁾ W. NERNST, Z. Elektrochem. **16**, 244. 1910.

³⁾ G. JUST, F. VON HABER und R. LE ROSSIGNOL, Zusammenfassende Darstellung: Z. Elektrochem. **21**, 89. 1915; daselbst weitere Literaturangaben.

Mitteldruckverfahren (200—300 Atm.) wie das 1., 4. und 5., und in Niederdruckverfahren (100—200 Atm.), wie das letzte. Neuerdings wird ein bei noch höherem Druck arbeitendes Verfahren (bis 2000 Atm.) in Betracht gezogen, um unreine Gase ohne besondere Vorreinigung anzuwenden, doch liegen hierüber noch keine Angaben vor.

Da bei all diesen Verfahren nur sehr reine Gase zur Reaktion gelangen, und die Strömung der Gase in der Weise geregelt wird, daß die kalten Gase längs der Außenwand der Kontakttürme streichen, während die heißen Gase im Inneren der Apparatur verbleiben, ist es nicht nötig, für den Bau der druckfesten Apparatur besonders hochlegierte Stähle heranzuziehen, was z. B. der Fall sein müßte, wenn diese Apparaturen für die Hydrierung von Brennstoffen dienen sollten. Nur für die Kontaktrohre für das CLAUDE-Verfahren werden besondere hochlegierte Stähle angewandt. Für die Innenapparatur hingegen, insbesondere für die Kontakteinsätze und die Wärmeaustauscher, welche hohen Temperaturen ausgesetzt sind, werden Chrom- und Molybdänstähle vorgezogen.

β) Unterlagen für technische Berechnungen aus dem Gebiete der Ammoniaksynthese¹⁾

Die Gleichgewichtskonstante der Synthesereaktion

$$K_p = \frac{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \quad (2)$$

kann in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T durch die Formel von NERNST:

$$\log_{10} K_p = -\frac{2098}{T} + 2,5088 \log T + 1,006 \cdot 10^{-4} T - 1,86 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,1$$

oder durch die Formel von LARSON²⁾, welche letztere Drucke bis 1000 Atm. berücksichtigt, berechnet werden:

$$\log_{10} K_p = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \log T + \gamma T - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 - \vartheta,$$

worin für die Größen γ und ϑ die nachstehenden Werte zu verwenden sind.

P Atm.	γ	ϑ
300	$1,2560 \cdot 10^{-4}$	2 · 206
600	$1,0856 \cdot 10^{-4}$	3 · 059
1000	$2,6833 \cdot 10^{-4}$	4 · 473

Aus dem Ausdruck (2) kann man unter Berücksichtigung des volumetrischen Verhältnisses 1:3 zwischen Stickstoff und Wasserstoff, wenn man den Ge-

¹⁾ Vgl. hierzu auch Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 198 und 19.

²⁾ A. T. LARSON, Journ. Americ. chem. Soc. 46, 367. 1924.

samtdruck mit P bezeichnet, folgenden Ausdruck über die gegenseitigen Beziehungen zwischen Gleichgewichtskonstante, Gesamtdruck und den im Gleichgewicht erreichbaren Ammoniakdruck xP ableiten:

$$P_{\text{H}_2} = \frac{3}{4} (1-x) P; \quad P_{\text{N}_2} = \frac{1}{4} (1-x) P; \quad P_{\text{NH}_3} = x P;$$

$$K_p = \frac{3^3}{4^4} \frac{(1-x)^4}{x^2} \cdot P^2$$

Somit folgt:

$$x = 1 + a - \sqrt{a^2 + 2a} \quad \text{mit} \quad a = \frac{8\sqrt{K_p}}{P\sqrt{27}}.$$

Die nach dieser Formel für eine Reihe von Temperaturen und Drucken zu berechnenden NH_3 -Gehalte sind in Fig. 10 graphisch dargestellt.

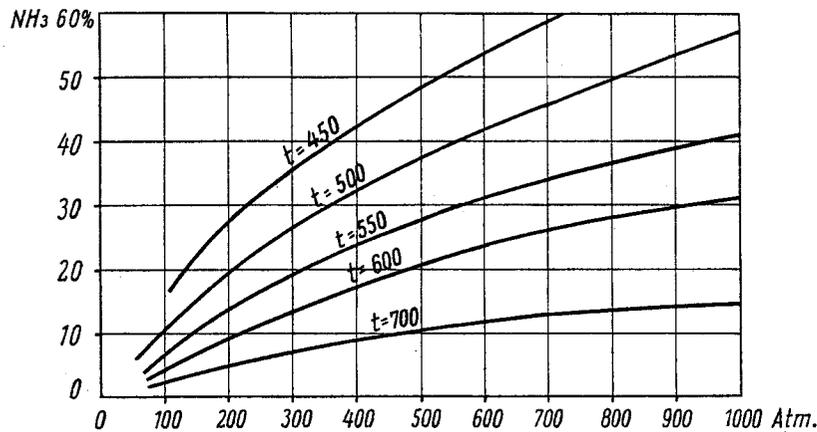


Fig. 10. NH_3 -Gehalt einer Reaktionsmischung von $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ im Gleichgewicht bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

Die Reaktion der Ammoniakbildung ist exotherm. Die Wärmetönung beträgt 21900 cal bei 0°C , 26400 cal bei 640° pro 2 Mole NH_3 entsprechend 770 kcal pro 1 kg NH_3 .

Die Verdampfungswärme von 1 kg Ammoniak entspricht 320 kcal bei -30° , und 296 kcal bei $+17^\circ$.

Theoretisch benötigt man für 1 kg Ammoniak $0,658 \text{ m}^3 \text{ N}_2$ und $1,98 \text{ m}^3 \text{ H}_2$, bezogen auf 0° und 760 mm Hg; in der Praxis muß man jedoch, angesichts einer gewissen Löslichkeit der Gase im flüssigen Ammoniak und andere Verluste, mit $0,73 \text{ m}^3 \text{ N}_2$ und $2,2 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ rechnen.

Die spezifische Wärme der Mischung bei konstantem Druck kann in Abhängigkeit vom Druck (bezogen auf 1 kg $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) durch folgenden Ausdruck mit guter Annäherung dargestellt werden:

$$C_p = 0,80 + 0,002 (P - 1) \text{ kcal.}$$

Für den Energiebedarf zur Kompression des Gasgemisches bei der Herstellung von 1 t synthetischem Ammoniak, bei 80%iger Leistung des Kompressors und 92%iger Leistung des Motors gilt:

Enddruck Atm.	Energiebedarf für die Kompression (Pferdekraftstunden)
100	845
200	965
1000	1340

In bezug auf die Wahl des geeignetsten Druckverhältnisses ist zu sagen, daß der hier angegebene Kraftbedarf auf Grund der Verdichtungsfaktoren von BARTLETT berechnet wurde¹⁾. Zur Berechnung des Gesamtkraftbedarfes muß außer den angegebenen Werten noch der Energiebedarf für den Umlauf der Gase berücksichtigt werden, welcher vom zirkulierenden Gasvolumen abhängig ist.

Nach der erwähnten Mitteilung FAUSERS erreicht man nach Durchgang durch den Kontakt eine Ammoniakbildung, welche 80% des Gleichgewichtes bei 550° entspricht, folgende Werte für den Umsatz:

Druck Atm.	Theoretischer Umsatz %	Effektiver Umsatz %
100	7	5,6
200	12	9,6
1000	41	32,8

Bei Berücksichtigung der Dampfspannungen des Ammoniaks bei den verschiedenen Temperaturen in bezug auf die Partialdrucke des Gemisches kann der Prozentsatz des bei + 20° und — 20° kondensierten Ammoniaks berechnet werden.

Druck Atm.	Anteile NH ₃ kondensiert durch Abkühlung auf	
	+ 20°	— 20°
100	0	0,73
200	0,52	0,904
1000	0,974	0,995

Bei Höchstdrucken spielt die Abkühlung keine große Rolle; bei Mitteldrucken genügt es, einen Teil des hergestellten Ammoniaks zu verdampfen, um 90% zu verflüssigen, während bei niedrigem Drucke eine zusätzliche Kühlanlage geschaffen werden muß.

In dem gewöhnlichen Fall der Abkühlung auf — 20° wird die NH₃-Konzentration im austretenden Gase infolge des unvermeidlichen Mitreißen von flüs-

¹⁾ Siehe G. FAUSER, G. Chim. ind. appl. 13, 361. 1931.

sigem NH_3 und der Dampfdruckerhöhung¹⁾ nicht genau der Dampfspannung des Ammoniaks bei -20° , dividiert durch den absoluten Druck, entsprechen; in der Praxis kann man mit folgenden Werten rechnen:

Druck Atm.	Konzentration bei Verlassen des Kontaktovens %	Konzentration nach der Kondensa- tion des NH_3 %	Differenz %	Volumen des Gemisches für 1 t NH_3 -Anfall m^3
100	5,6	2,83	2,77	48.700
200	9,6	1,95	7,68	18,260
1000	32,8	1,18	31,6	5,460

Wenn man bedenkt, daß der Druckverlust im Synthesekreislauf 10 Atm. nicht übersteigt, und wenn man für die Pumpe und den Motor eine 70%ige bzw. 92%ige Leistung annimmt, erhält man folgende Werte:

Druck Atm.	Volumen des zirkulierenden Gases bei Betriebsdruck m^3	Energiebedarf der Umlaufpumpe (Pferdekraftstunden)	Gesamtenergie- bedarf pro t NH_3 (Pferdekraftstunden)
100	487	113	958
200	110	26	991
1000	12,3	3	1343

Wenn man mit dem Druck von 200 auf 100 Atm. heruntergeht, hat man einen Minderverbrauch an Energie von nur 3,3%, während der Unterschied bei der Druckdifferenz von 1000 auf 200 Atm. 38% beträgt. Nach FAUSER stellt die Herabsetzung des Druckes von 200 auf 100 Atm. praktisch keinen Vorteil dar, da der Minderbedarf an Energie unbedeutend wäre, und da andererseits infolge der größeren Abmessungen und kleineren Wärmeübertragung die Regeneratoren zu kostspielig und umfangreich würden. Dem größeren Energiebedarf bei den Hochdruckverfahren, welcher die höheren Betriebskosten bedingt, stehen die kleineren Gesteungskosten der Anlage gegenüber. Die Instandhaltungskosten sind hingegen sehr hoch.

γ) Gewinnung der Ausgangsgase

Bevor wir zur Beschreibung der verschiedenen Verfahren übergehen, dürfte es angezeigt sein, die üblichen Verfahren der Wasserstoff- und Stickstoffgewinnung

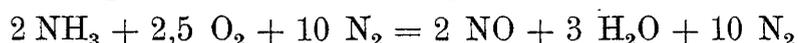
¹⁾ Es ist auch zu berücksichtigen, daß infolge des von den indifferenten Gasen ausgeübten Druckes eine Dampfdruckerhöhung stattfindet. (Vgl. hierzu etwa MÜLLER-POUILLET'S Lehrb. d. Phys., 11. Aufl. Braunschweig 1926, Bd. III S. 773; ferner A. EUCKEN und F. BRESLER, Z. physik. Chem. **134**, 230. 1928.) Dieser Effekt ist in technischer Hinsicht bereits bei der Trennung des Kohlenoxyds vom Wasserstoff durch Kondensation des ersteren genau untersucht worden und er ist hier sehr beträchtlich. (R. LINDE, Z. Ver. dtsch. Ing. **76**, 571. 1932.)

einer raschen Prüfung zu unterziehen. Diese Gase müssen nämlich in höchst reinem Zustande in die Synthesekammer eintreten, da die in den verschiedenen Verfahren benützten Katalysatoren besonders empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind, welche in den Gasen enthalten sein können, so z. B. H_2S , CO und Wasserdampf.

Die Stickstoffgewinnung erfolgt im allgemeinen durch Verflüssigung und anschließende fraktionierte Destillation der atmosphärischen Luft nach dem LINDE-Verfahren, welches auf dem THOMSON-JOULE-Effekt beruht, oder auch nach dem CLAUDE-Verfahren, welches die durch die Entspannung der Luft von 20—40 Atm. auf atmosphärischen Druck geleistete Arbeit zur Abkühlung benutzt. Diese Prozesse gestatten die Gewinnung von Gasen mit einem Reinheitsgrad von 99,9%, wobei als Nebenprodukt reiner Sauerstoff anfällt, welcher in chemischen Betrieben sehr nützliche Anwendung finden kann. Der Energieverbrauch in diesen Werken beträgt beiläufig 0,20 kWh für 1 m³ Stickstoff, in neuzeitlichen Anlagen auch wesentlich weniger¹⁾.

Ein sehr einfaches Verfahren zur Stickstoffgewinnung, welches aber nur in Werken Anwendung finden kann, welche über Wasserstoff zu außerordentlich billigen Preisen verfügen, besteht in der Verbrennung des Luftsauerstoffs mit Wasserstoff in einer besonderen Verbrennungskammer. Infolge der Verbrennungswärme steigt die Temperatur des Gemisches auf 850° und die entwickelte Wärme kann in geeigneter Weise zur Dampferzeugung oder zur Destillation von Wasser herangezogen werden.

Unter besonders günstigen Bedingungen arbeitet ein Verfahren, das in Ammoniakfabriken, die gleichzeitig auch Salpetersäure erzeugen, zur Anwendung kommt. Bekanntlich wird letztere durch Verbrennung des Ammoniaks mit dem Luftsauerstoff, entsprechend der Gleichung:



hergestellt. Wenn diese Reaktion durchgeführt ist, tritt aus den Absorptionstürmen der Stickoxyde elementarer Stickstoff aus, welcher noch Spuren von Stickoxyden und einige Prozente Sauerstoff enthält. Dieses Gas wird in Gegenwart von Wasserstoff über einen Kontakt geleitet, wodurch sowohl der Sauerstoff als auch die vorhandenen Spuren der Stickoxyde vollkommen entfernt werden.

Die beiden letztgenannten Verfahren haben jedoch den Nachteil, das ganze, in der verbrauchten Luft enthaltene Argon in das Reaktionsgemisch zu verschleppen, wodurch sich dieses Gas im Drucksystem derart anreichert daß die Leistung der Kontakte herabgesetzt wird. Wenn hingegen die Stickstoffgewinnung durch Verflüssigung der Luft erfolgt, entweicht das Argon, dessen Siedepunkt sehr nahe demjenigen des Sauerstoffs liegt, größtenteils mit diesem gemeinsam.

¹⁾ Vgl. hierzu auch Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 528ff.

Von den Verfahren zur Gewinnung des Wasserstoffs erwähnen wir, um uns nur auf die verbreitetsten zu beschränken, die Elektrolyse von Alkalihydroxyd-lösungen (gewöhnlich Ätznatron) und die Konversion des durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle erzeugten Wassergases, sowie die Verflüssigung von Koksofengasen (s. Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 520, 528).

Es gibt verschiedene Elektrolyseverfahren, nach PECHRANZ, KNOWELES, FAUSER, Bamag u. a.; ganz allgemein kann man von ihnen sagen, daß alle annähernd den gleichen Energieverbrauch aufweisen, in der Größenordnung von 4,8—5,6 kWh Gleichstrom für 1 m³ H₂ und 0,5 m² O₂.

Aus Kohle kann man Wasserstoff auf dem Wege des Wassergases mit anschließender Umsetzung des in letzterem enthaltenen CO mittels Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators gewinnen. Das konvertierte Wassergas besteht aus einem Gemisch, das annähernd die folgende Zusammensetzung besitzt: 65% H₂, 30% CO₂, 2% CO, 3% N₂. Die Kohlensäure wird mittels Wasser bei 10—20 Atm. ausgewaschen, das Kohlenoxyd hingegen, das die Wirksamkeit des Kontaktes beeinträchtigt, durch Kupferoxydammoniaklösung bei 200 Atm.¹⁾ oder mittels flüssigen Stickstoff.

Wasserstoff kann auch aus Kokereigasen mit der annähernden Zusammensetzung 50% H₂, 24% CH₄, 15% N₂, 5% CO₂ sowie andere Gase, durch Abkühlung und anschließende Verflüssigung der den Wasserstoff begleitenden Gase gewonnen werden. Die Reinigungsverfahren des Wasserstoffs sind im wesentlichen die gleichen wie die bei der Stickstoffgewinnung aus der atmosphärischen Luft angedeuteten. Es erfolgt zuerst ein unvollständiges Auswaschen der Kohlensäure mittels Soda, worauf nach Entfernung durch Abkühlung und Verflüssigung der nicht an der Ammoniaksynthese beteiligten Gase eine Feinreinigung mittels flüssigen Stickstoff folgt. Die Temperatur wird derart geregelt, daß eine teilweise Verdampfung des Stickstoffs erfolgt, um in den Endgasen das Verhältnis 3 H₂ + N₂ zu erreichen.

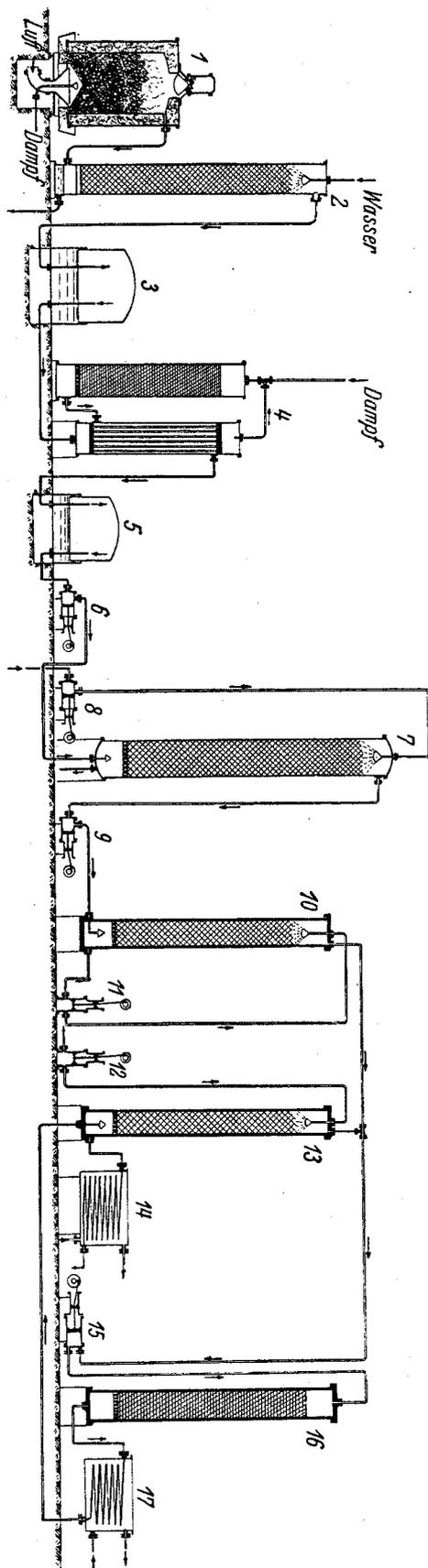
Die Wasserstoffgewinnung für die Ammoniaksynthese nach den drei hier angegebenen Verfahren, Elektrolyse des Wassers, Wassergas und Kokereigase, verteilt sich annähernd im Verhältnis wie 15% : 61% : 23%; der Rest stammt aus anderen, weniger wichtigen Verfahren.

δ) Das HABER-BOSCH-Verfahren

Das HABER-BOSCH-Verfahren arbeitet bei 200 Atm., und die Temperatur des Kontaktes, welche in allen Verfahren annähernd gleich ist, beträgt ungefähr 450—500°.

Der Arbeitszyklus der ersten HABER-BOSCH-Anlagen ist schematisch in Fig. 11 dargestellt. Im Generator 1 erfolgt die Vergasung des Brennstoffes durch Wasserdampf und Luft, deren Mengen derart geregelt sind, daß nach der Konver-

¹⁾ Vgl. hierzu Kap. III S. 102.

Fig. 11. Altes Schema des HABER-BOSCH-Verfahrens zur synthetischen NH_3 -Herstellung.

tierung des CO und Abscheidung des CO_2 das Verhältnis Wasserstoff : Stickstoff = 3 : 1 ist.

Nach dem Austritt aus dem Generator wird dem heißen Mischgas die Wärme entzogen, welche dann gewöhnlich zur Dampferzeugung ausgenützt wird. Diese Wärmerückgewinnung ist in der Figur nicht angegeben, und in Position 2 ist ein Wasserturm eingezeichnet, dessen hauptsächlicher Zweck darin besteht, die festen Teile abzusondern, welche gegebenenfalls durch das Gas mitgerissen worden waren.

Vom Gasometer 3 gelangt das Gas in die Konvertierungsgruppe 4, welche aus einem Wärmeaustauscher und einem mit dem Kontakt beschickten Reaktionsturm besteht; das Gas tritt von oben in den Reaktionsturm, und wird bei seinem Eintritt mit der für die Konvertierung zu CO_2 nötigen Dampfmenge vermischt.

Vom Gasometer des konvertierten Gases 5 wird das Gas durch den Kompressor 6 angesogen und bei 15—30 Atm. in den Wasserwäscher 7 gepreßt; die Wasserpumpe 8 ist meist eine Zentrifugalpumpe, und steht außer mit dem Motor auch mit einer Entspannungsturbine in Verbindung, um die Energie des Wassers zurückzugewinnen; das Wasser selbst wird aus dem Turm 7 abgelassen.

Das CO_2 -freie Gas wird vom Kompressor 9 (im Schema sind 6 und 9 separat gezeichnet, obwohl sie in einer einzigen Apparatur vereinigt sind) ergriffen, auf 200 Atm. verdichtet und in den Wasserturm 10 gepreßt, wo es durch eine Kupferoxydammoniaklösung, deren Umlauf durch die Pumpe 11 bewirkt ist, von den wenigen darin enthaltenen Prozenten CO ausgewaschen wird. Nach dieser Reinigung wird dieses Gas mit dem aus dem Wasch-

turm 13 austretenden Umlaufgas vereinigt und durch die Umlaufpumpe 15 in den mit dem Kontakt beschickten Reaktionsturm 16 geleitet; die Reaktionstemperatur beträgt 450—500°, und ein bestimmter Prozentsatz der Mischung setzt sich zu Ammoniak um. Das aus dem Turm austretende Gas wird im Wasserkühler 17 abgekühlt, in den Absorptionsturm 13 geleitet, wo das Ammoniak durch Wasser gelöst wird. Die ammoniakalische Lösung wird nach Abkühlung im Kühler 14 von unten aus dem Turm abgelassen und ist gebrauchsfertig.

Dieses Schema, wenigstens für den letzten Teil, stellt die erste Anordnung einer HABER-BOSCH-Anlage dar. Gegenwärtig wird das Ammoniak in wasserfreiem Zustand abgeschieden, teils als Gas, teils als Flüssigkeit, was durch Erhöhung der Wirksamkeit der Kontakte, welche hohe Umsetzungsausbeuten gestatten, ermöglicht wurde. Die Erhöhung des Partialdruckes des Ammoniaks gestattet die Abscheidung ohne Absorption durch Wasser, was einen großen Vorteil darstellt, da, abgesehen von der Vereinfachung der Anlage, die Kosten für die Destillation der Lösung eingespart werden.

Außerdem sind noch andere Verfahren für die Gewinnung von Gasen aus Braunkohlenkoks als Rohstoff eingeführt worden, welcher in besonderen Generatoren mit Sauerstoff vergast wird.

ε) Das CLAUDE-Verfahren¹⁾

In diesem Verfahren beträgt der Betriebsdruck 900—1000 Atm. bei einer gleichzeitigen Reaktionstemperatur von 500—650° C. Kennzeichnend für dieses Verfahren ist, wie bereits erwähnt, das Fehlen eines Kreislaufes der Gase, d. h. das Gas durchstreicht nur ein einziges Mal eine Reihe von Türmen, wo es durch den außerordentlich hohen Druck beinahe vollständig zu NH₃ umgesetzt wird. Weiterhin gestattet der sehr erhebliche Druck die Anwendung von weniger reinen Gasen als bei den anderen Verfahren. Im CLAUDE-Verfahren sind ein gewisser Prozentsatz indifferenten Gase, wie Argon und besonders Methan, ohne nachteilige Folgen zulässig, welche bei den Kreislaufprozessen eine erhebliche Herabsetzung der Ausbeute bewirken könnten. Natürlich besteht auch hier die Notwendigkeit, die Kontaktgifte aus dem Reaktionsgase zu entfernen. Wenn man aus Kokereigasen gewonnenen Wasserstoff benützt, beseitigt man die letzten Anteile CO nicht wie bei den anderen Verfahren mittels Kupferoxydammoniaklösung, sondern läßt das bereits auf 900—1000 atü. komprimierte Gemisch in einer Vorkatalysekammer durch einen Kontakt streichen, welcher die folgende Reaktion bewirkt:



In Fig. 12 ist das CLAUDE-Verfahren schematisch dargestellt. Beim Austritt aus dem Vorkatalyseofen sammelt sich das gebildete Reaktionswasser im darunter

¹⁾ G. CLAUDE, Eng. Chem. 14, 1118. 1922; Chim. et Ind. 3, 5. 1921; 11, 1055. 1924; Atti Congresso Naz. Chimica. Milano. 58, 1924; D. R. P. 341 230, 358 021, 359 900. 362 253, 365 011, 373 913, 404 687.

angeordneten Abscheider an. Das Gas gelangt in die beiden parallel geschalteten Reaktionsöfen und wird nach erfolgter Reaktion wassergekühlt, wodurch das NH_3 verflüssigt wird, während die gasförmigen Produkte einem Abscheider zugeführt werden. Es folgen andere in Serie geschaltete Öfen, jeder mit einem Kühler und einem Abscheider ausgerüstet, welche den Zweck haben, die Umsetzung zu vervollständigen. Das aus dem letzten Reaktionsofen austretende Gas besteht aus annähernd 10% des eingeführten Reaktionsgemisches, aus Methan und aus gasförmigem Ammoniak. Letzteres kann durch Auswaschen mit Wasser abgeschieden werden. Die Restgase werden entspannt und entweder als Kraftstoff verbrannt oder in den Gasometer der Rohgase zurückgeleitet, aus welchem dann

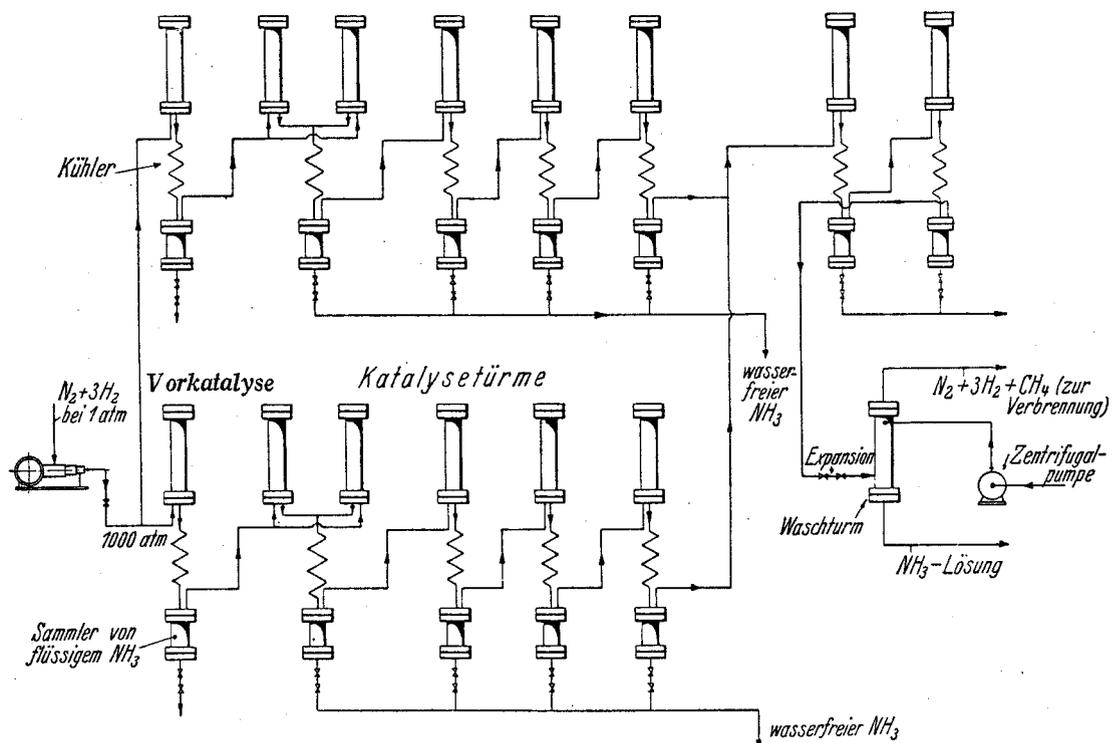


Fig. 12. CLAUDE-Verfahren.

durch Verflüssigung das Reaktionsgemisch hergestellt wird. In Anlagen, welche aus mehreren Serien von Kontaktöfen bestehen, werden die Restgase der verschiedenen Serien vereinigt und in eine weitere Serie, welche aus einer kleineren Anzahl Öfen besteht, eingeleitet. Auf diese Weise wird der Prozentsatz Restgas, bezogen auf das Ausgangsgas, herabgesetzt, ohne daß jede einzelne Serie aus einer übermäßig großen Anzahl Öfen bestehen müßte.

Dieses Verfahren besitzt außer dem bereits angedeuteten Vorteil, daß auch weniger reine Gase zur Anwendung kommen können, weiterhin auch den Vorzug, daß das ganze NH_3 in wasserfreier und vollkommen flüssiger Form anfällt. Übrigens kann man nach Entspannung und Verdampfung bei normalem Druck eine große Menge Kälteeinheiten (ca. 325 kcal/kg) gewinnen, für welche in jeder chemischen Fabrik Verwendungsmöglichkeiten bestehen.

Bei jedem Durchgang durch den Kontakt kann mit einer 30—40%igen Umsetzung des vorhandenen Gemisches gerechnet werden, falls die Reaktionstemperatur in der Gegend von 550° C liegt (vgl. Fig. 10). Wenn die Umsetzung 40% beträgt, ergibt sich nach dem Durchgang durch vier Kontaktöfen für die Gesamtumsetzung eine Ausbeute von 87%.

Erster Kontaktofen		0,4
Zweiter „	0,4 (1 — 0,4)	0,24
Dritter „	0,4 (1 — 0,64)	0,144
Vierter „	0,4 (1 — 0,784)	0,086
Insgesamt		<u>0,87</u>

Selbstverständlich ist angesichts der starken Umsetzung die Wärmeentwicklung derart bedeutend, daß man beim CLAUDE-Verfahren ohne Wärmeregeneratoren auskommen kann. Die starke Wärmekonzentration am Kontakt bringt jedoch wesentliche Übelstände mit sich. Es besteht die Gefahr einer Überhitzung des Kontaktes, und die dadurch bewirkte Einbuße der katalytischen Wirksamkeit hat eine häufige Erneuerung der Kontaktmasse zur Folge. Bezüglich der Wirksamkeitsdauer des Kontaktes, welche in den Verfahren HABER-BOSCH und FAUSER und im allgemeinen in allen Mittel- und Niederdruckverfahren mehr als ein Jahr beträgt, kann beim CLAUDE-Verfahren mit kaum mehr als einigen Wochen gerechnet werden. Obzwar jeder CLAUDE-Ofen leicht ausgeschaltet, auseinandergenommen und frisch zusammengebaut werden kann, ohne die Anlage stillzulegen, bedeutet die kurze Wirksamkeitsdauer des Kontaktes doch einen nicht zu unterschätzenden Nachteil.

Der CLAUDE-Ofen hat verhältnismäßig bescheidene Abmessungen, und ganz im allgemeinen kann gesagt werden, daß während ein Synthesefen für einen Betriebsdruck von 200 Atm. und 1 t NH₃ Leistung/Stunde einen Aufwand von 50 t Stahl, einschließlich Wärmeregeneratoren, erfordert, benötigt die entsprechende Apparatur für einen Betriebsdruck von 1000 Atm. nur 10 t Stahl. Während aber die Öfen für die bei niedrigerem Druck betriebenen Verfahren aus gewöhnlichen oder wenig legierten Stahlsorten hergestellt werden können, benötigt man aber beim CLAUDE-Ofen in Anbetracht der besonderen Betriebsbedingungen — hoher Druck und hohe Temperatur, die mit einer Wärmeabfuhr durch die Ofenwände verknüpft sind, — eine besondere Legierung, welche früher nach P. PASCAL¹⁾ folgende Zusammensetzung hatte: Ni 60%, Cr 34%, W 6%, C 0,4%, die aber neuerdings durch andere hochlegierte Stähle ersetzt wird.

Im Innenraum der Apparatur ist ein mit dem Kontakt beschicktes Rohr eingesetzt, welches von der Kammerwand mittels einer Isolationsschicht aus feuerfestem Material mit gleichmäßig abnehmendem Querschnitt getrennt ist. Das kalte Gas streicht durch den ringförmigen Raum, erwärmt sich dort auf Kosten der Reaktionswärme und tritt von oben in das Kontaktrohr ein. In den neuen

¹⁾ P. PASCAL, Synthèse et Catalyses Industrielles. J. Hermann, Paris.

Kontaktöfen wird manchmal ein sehr kleiner Wärmeaustauscher, bestehend aus einer kleinen Stahlschlange, eingesetzt. Wie bei allen Reaktionen, welche auf der Einstellung eines Gleichgewichtes beruhen, hat die Geschwindigkeit der Ammoniakbildung einen exponentiellen Verlauf. Sie ist anfangs sehr hoch und demzufolge ist auch die Wärmeentwicklung sehr bedeutend. An dieser Stelle hat die Isolationsschicht den kleinsten Querschnitt, um eine möglichst rasche Wärmeabgabe zu bewirken. In dem Maße wie das Gas weiter den Kontakt durchdringt, nimmt sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Wärmeentwicklung ab, und um unter diesen Bedingungen die Temperatur innerhalb der nötigen Grenzen halten zu können, vermindert man die Wärmeverluste durch eine entsprechende Querschnittsvergrößerung der Isolationsschicht. Die Abmessungen einiger CLAUDE-Öfen betragen: 2200 mm Höhe, 100 mm Innendurchmesser und 225 mm Außendurchmesser. Die Stundenleistung wird mit 6 kg NH_3 /kg Kontakt angegeben. Bei 500° und 200 Atm. stellt sich das Gleichgewicht mit einem ca. 20%igen NH_3 -Anfall ein; bei 1000 Atm. entspricht dem Gleichgewicht eine NH_3 -Bildung von 58%.

Selbstverständlich muß außer den Vor- und Nachteilen, welche wir hier kurz geprüft haben, auch der erhebliche Kraftbedarf berücksichtigt werden, der nötig ist, um das Gemisch auf 1000 Atm. zu komprimieren, wobei auch der Teil des Gemisches $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ berücksichtigt werden muß, der nicht reagiert und als Restgas entspannt und wieder in den Gasometer der Rohgase zurückgeleitet wird.

Durch den logarithmischen Verlauf des Kraftverbrauches für die Kompression, in Abhängigkeit vom zu erreichenden Enddruck, steht der Kraftbedarf, welcher nötig ist, um das gleiche Gasvolumen von Normaldruck auf 200 Atm. bzw. auf 1000 Atm. zu verdichten, ungefähr im Verhältnis wie 1 : 1,3. (Näheres S. 132.)

ζ) Das CASALE-Verfahren

Dieses Verfahren arbeitet bei Drucken zwischen 600 und 900 Atm. und einer Temperatur von etwa 500° , mit Gaskreislauf, jedoch ohne Umlaufpumpe, da die Zirkulation der Gase durch einen Injektor beim Eintritt des Frischgases bewirkt wird. Der Druckabfall des Frischgases im Injektor beträgt ungefähr 50 Atm., daher muß das Frischgas bis zu einem Druck komprimiert werden, der 50 Atm. größer ist als der Betriebsdruck. Die Innenapparatur ist derart eingerichtet, daß an den Außenwänden eine möglichst niedrige Temperatur gewährleistet wird, wodurch von der Anwendung besonderer Stahlsorten Abstand genommen werden kann.

Nach Angaben, welche vor einigen Jahren veröffentlicht wurden, bilden sich bei einer stündlichen Umlaufmenge der Gase von 12000 bezogen auf Volumeneinheit des Kontaktes (die Umlaufmenge ist auf atmosphärischen Druck bezogen), bei einem Druck von 600 Atm., 20% NH_3 .

In der Fig. 13 ist ein CASALE-Ofen dargestellt. Der Kontakt ist im mittleren Teil angeordnet, während der aus gewelltem Blech bestehende Regenerator

koaxial zum Ofen angebracht ist. Das Frischgas tritt in den ringförmigen Raum zwischen Turm und Isolationszylinder, steigt dann zwischen letzterem und dem Wellblech 2 von unten nach oben, wobei es sich auf die Reaktionstemperatur erwärmt, und tritt von oben in den zentralen Raum ein. Die heißen Gase, welche bereits reagiert haben, treten dann von unten zwischen das Konvertierungsrohr 3 und die Scheidewand 4, streichen von hier längs der Wand des Wellblechrohres und verlassen das System unten in abgekühltem Zustande.

Der gesamte Energieverbrauch für Kompression und Zirkulation ist bei dem CASALE-Verfahren etwas größer (5—10%) als bei den bei niedrigem Druck betriebenen Verfahren, aber die Gestehungskosten der Anlage sind wegen des kleineren Gewichts der Synthese-Öfen (ungefähr 15 t für eine Leistung von 1 t/Stunde) und wegen des Fortfalls der Umlaufpumpe beträchtlich kleiner. Demzufolge ist das CASALE-Verfahren eines der verbreitetsten Verfahren.

η) Das FAUSER-Verfahren

Dieses Verfahren arbeitet bei Betriebsdrucken von 200—300 Atm. und bei Temperaturen, welche gleich nach Eintritt der Gase in die Kontaktmasse 600° und beim Austritt aus derselben 450° betragen. Trotz des verhältnismäßig niedrigen Druckes, den dieses Verfahren erfordert, ist es möglich, den ganzen NH_3 -Anfall in wasserfreiem Zustande zu gewinnen, teils als Gas, teils in flüssiger Form. Dies ist dank der sehr rationellen Anordnung der Innenapparatur möglich, welche die Erreichung sehr hoher NH_3 -Konzentrationen gestattet, in der Größenordnung von 13—18%. Das Verfahren fußt auf folgender Arbeitsweise: Hohe Temperatur, etwa 600°; beim Eintritt des $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ -Gemisches zur Kontaktmasse, und dementsprechende hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Bald vor Erreichung des Gleichgewichtes bei dieser Temperatur wird die Temperatur auf z. B. 550° herabgesetzt, wodurch eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeit, aber viel günstigere Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden, und so weiter bis 450°, bei welcher Temperatur die Geschwindigkeit der Ammoniakbildung noch technisch brauchbare Werte aufweist.

Zusammenfassend hat FAUSER den isothermen Ofen durch einen Ofen mit veränderlicher Temperatur ersetzt; diese Temperaturabstufung erfolgt ununterbrochen durch einen Wärmeaustauscher, der im Innern der Kontaktmasse angeordnet ist.

Auf Fig. 3 (S. 117) wurde bereits die Anordnung einer Kontaktkammer nach FAUSER wiedergegeben. Das verdichtete Gemisch tritt mit einer Temperatur

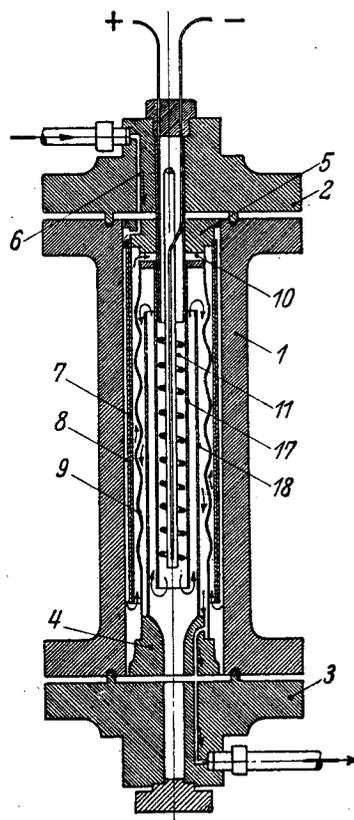


Fig. 13. CASALE-Ofen.

von 20—30° bei *A* ein, gelangt in den aus einem unteren und einem oberen Teil bestehenden Regenerator, welcher die Kontaktmasse durchquert und tritt bei *B* aus. Im unteren Teil der Austauschröhren sind Eisenspiralen angebracht, welche im Gase eine turbulente Bewegung und dadurch eine Zunahme der ausgetauschten Wärmemenge herbeiführen. Nach FAUSER besitzen die Gase beim Austritt aus dem Regenerator eine Temperatur von 550° und treten so von oben in die Reaktionskammer; durch die Reaktionswärme steigert sich die Temperatur auf 600°, um dann beim weiteren Durchdringen durch die Kontaktmasse stufenweise durch die vom Regenerator bewirkte Abkühlung abzufallen,

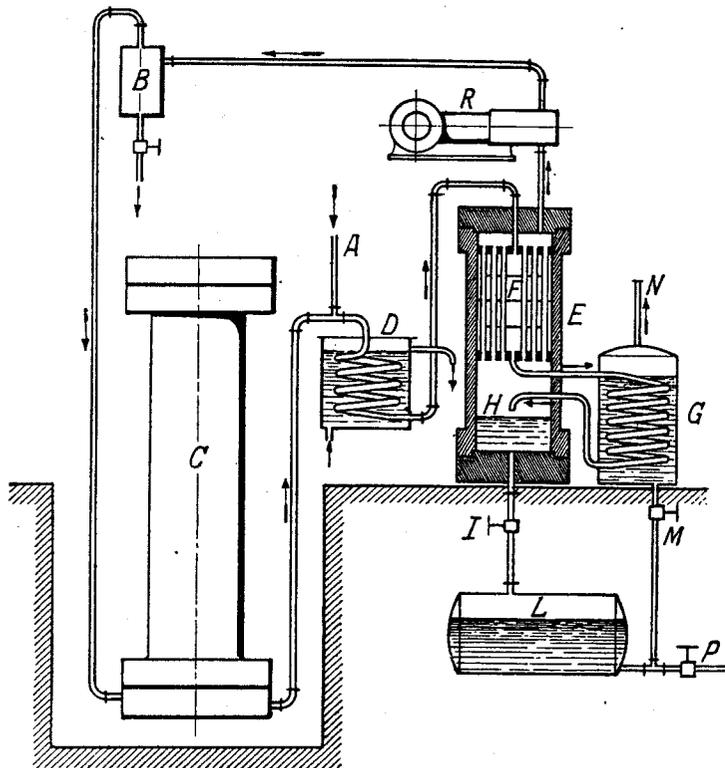


Fig. 14. Zyklus der Gase in der NH_3 -Verflüssigung bei dem Verfahren nach FAUSER.

welcher nicht nur die sich entwickelnde Reaktionswärme entzieht, sondern teilweise die Wärme der Gase selbst. Schließlich gelangen die Gase durch den Rohrboden in den unteren Teil des Wärmeaustauschers, der nicht mehr von der Kontaktmasse umgeben ist, und verlassen den Turm mit einer Temperatur von beiläufig 100° C.

In Fig. 14 ist die vollständige Anordnung einer FAUSER-Anlage dargestellt. Beim Austritt aus dem Reaktionsturm werden die Gase mittels kaltem Wasser im Wärmeaustauscher *E* auf 20° und noch weiter gekühlt und zwar auf Kosten

der sich vom Ammoniak abscheidenden Umlaufgase, deren Temperatur niedriger als 0° ist. Schließlich erreicht man eine weitere Abkühlung auf — 30° in einer Kühlschlange *g*, welche in wasserfreiem Ammoniak eingebettet ist, das bei gewöhnlichem Druck siedet. Von hier kehren die Gase in den Regenerator, *E* zurück, geben das NH_3 im unteren Teile *H* des Regenerators ab, und steigen mit einer tiefer als 0° liegenden Temperatur den Regenerator *F* entlang, um dann wieder von den Umlaufpumpen erfaßt zu werden, und mit dem aus den Kompressoren kommenden Frischgas zusammen in den Kontaktofen geleitet zu werden. Das flüssige NH_3 wird durch das Sammelgefäß *I* in den Behälter *L* abgelassen; ein Teil wird in den Verdampfer *G* geleitet, der andere wird in flüssigem Zustande gespeichert. Das verdampfte NH_3 gelangt direkt zur Anwendung.

Eine Kontakteinheit nach dem FAUSER-Verfahren kann eine Tagesleistung bis 40 t wasserfreies NH_3 erreichen, hiervon 40% in flüssigem Zustand. Wenn die Leistung derselben Einheit auf 25 t/Tag herabgesetzt wird, kann der ganze Anfall in flüssiger Form erhalten werden.

ð) Sonstige Verfahren

Das Schema des amerikanischen Verfahrens der Nitrogen Engineering Corporation und der Mont-Cenis¹⁾ lehnt sich an das HABER-BOSCH-Verfahren an, und unterscheidet sich im wesentlichen von letzterem nur durch die Anordnung der Innenapparatur. In den Anlagen der Nitrogen Eng. Co. werden die Gase bei Inbetriebsetzung mittels einer selbständigen Batterie von Röhren mit heißen Rauchgasen vorgewärmt. Wenn die Reaktion eingeleitet ist, werden diese Rohrbatterien ausgeschaltet. Bei den anderen Verfahren verwendet man zur Inbetriebsetzung elektrische Vorheizer, welche in den Reaktionskammern selbst angeordnet sind, beim CLAUDE-Verfahren aber erhitzt man die Reaktionsröhre elektrisch von außen.

In der Peoria-Anlage (U. S. A.) hat die Nitrogen Eng. Co. den Wasserstoff benutzt, der als Nebenprodukt der Herstellung von Butylalkohol aus Mais erhalten wird.

Das Mont-Cenis-Verfahren gehört zu den Niederdruckverfahren, da sein Betriebsdruck bei einer Temperatur von 400—425° nur 100 Atm. beträgt. Der Kontakt besteht aus komplexen Eisencyansalzen, welche sich jedoch, nach Reduktion bei hohem Druck und hoher Temperatur, röntgenoskopisch als nichts anderes als metallisches Eisen erweisen.

Die Weltproduktion der verschiedenen Ammoniakverfahren verteilt sich ungefähr folgendermaßen:

HABER-BOSCH-Verfahren	48%
CASALE- „	19%
FAUSER- „	11%
CLAUDE- „	9,5%
Nitrogen Engineering Corporation	6,3%
Mont-Cenis-Verfahren	6,2%

ι) Thermische Bilanz einer NH_3 -Syntheseanlage

Die nachstehend angeführten Werte sind einer FAUSER-Anlage entnommen (s. Fig. 14), für eine Tagesproduktion von 34,8 t, Ammoniakkonzentration 12,2%, Druck 220 Atm., Umlaufgasmenge 20,600 m³/h bezogen auf 0° und 760 mm Hg²⁾.

Zusammensetzung und Menge des Gemisches nach Abscheidung des NH_3 :

¹⁾ W. F. SCHOLVIEN, Chem. metallurg. Engng. **38**, 82. 1931.

²⁾ G. PASTONESI, G. Chim. ind. appl. **14**, 444. 1932.

Gas	Vol.-%	m ³	kg
H ₂	72	14,832	1,340
N ₂	24	4,944	6,160
NH ₃	1,8	371	289
Ar	2,2	453	806
	100	20,600	8,595

Zusammensetzung des aus dem Reaktionsturm austretenden Gases (stündliche Produktion: 1450 kg NH₃):

Gas	Vol.-%	m ³	kg
H ₂	64,0	11,979	1,065
N ₂	21,4	3,993	4,985
NH ₃	12,2	2,273	1,739
Ar	2,4	453	806
	100	18,698	8,595

Vor dem Eintritt in den Wasserkühler wird im Gemisch das in Ammoniak umgewandelte Gas durch Frischgas ersetzt; an dieser Stelle ergibt sich die Zusammensetzung des Gases folgendermaßen:

Gas	Vol.-%	m ³	kg
H ₂	65,95	14,832	1,340
N ₂	21,95	4,944	6,160
NH ₃	10,10	2,273	1,739
Ar	3,00	453	806
	100	22,502	10,045

Das aus dem Reaktionsturm austretende Gas besitzt eine Temperatur von 135°; beim Vermischen mit dem 50°igen aus dem Kompressor kommenden Gas sinkt die Temperatur des Gemisches auf 123°.

Da der Partialdruck des Ammoniaks 22,2 Atm. beträgt, wird seine Kondensation bei 52° einsetzen. Auf Grund dieser Angaben lassen sich die im Wasserkühler bei der Senkung der Temperatur von 123 auf 18° aufgenommenen Kalorien (Zahlenwerte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN) berechnen.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2 & 7500 \cdot 1,25 \cdot (123^\circ - 18^\circ) = & 982000 \text{ kcal/h} \\
 \text{NH}_3 \text{ gasförmig} & 1739 \cdot 0,778 \cdot (123^\circ - 52^\circ) = & 96000 \text{ „} \\
 \text{NH}_3 \text{ dampfförmig} & 1739 \cdot 0,821 \cdot (123^\circ - 18^\circ) = & 48500 \text{ „} \\
 \text{Ar} & 806 \cdot 0,126 \cdot (123^\circ - 18^\circ) = & 10690 \text{ „} \\
 & & \hline
 & & 1137190 \text{ kcal/h}
 \end{array}$$

Kondensation des Ammoniaks: Die Dampfspannung bei 18° beträgt 8 Atm., wodurch sich eine Kondensation von 64%, d. h. eine Verflüssigung von

1100 kg ergibt; da die latente Kondensationswärme zwischen 18 und 52° 270 kcal beträgt, werden dem Kühler weitere 300000 kcal entzogen, wodurch die Gesamtkalorien auf 1437190 kcal/h ansteigen.

Im Kondensator erfolgt ein Temperatursprung von 18 auf 3°; für die Energieaufnahme bei dieser Operation ergeben sich folgende Werte:

$N_2 + 3 H_2$	$7500 \cdot 1,25 \cdot (18^\circ - 3^\circ) = 141500$	kcal/h
NH_3 dampfförmig	$629 \cdot 0,697 \cdot (18^\circ - 3^\circ) = 6570$	„
NH_3 flüssig	$1110 \cdot 1,152 \cdot (18^\circ - 3^\circ) = 19200$	„
Ar	$806 \cdot 0,126 \cdot (18^\circ - 3^\circ) = 1530$	„
	<u>168300</u>	kcal/h

Die Dampfspannung des NH_3 bei 3° beträgt 4,8 Atm., demzufolge ist der Anteil des kondensierenden Ammoniaks bei dieser Temperatur 14,42% oder 251 kg. Die entsprechende Kondensationswärme (296 kcal/kg bei 3°) beträgt 74000 kcal.

Insgesamt nimmt der Kondensator 242700 kcal/h auf, im Verdampfer fällt die Temperatur der Mischung auf -14° , und die entzogenen Kalorien berechnen sich wie folgt:

$N_2 + 3 H_2$	$7500 \cdot 1,25 \cdot (3^\circ - 14^\circ) = 159000$	kcal/h
NH_3 dampfförmig	$333 \cdot 0,631 \cdot (3^\circ - 14^\circ) = 3580$	„
NH_3 flüssig	$1406 \cdot 1,07 \cdot (3^\circ - 14^\circ) = 25500$	„
Ar	$806 \cdot 0,126 \cdot (3^\circ - 14^\circ) = 1750$	„
	<u>189830</u>	kcal/h

Wenn man von 3° auf -14° (Dampfspannung 2,5 Atm.) heruntergeht, kondensieren weitere 178 kg NH_3 , wodurch 55200 kcal (310 kcal/kg bei -14°) aufgenommen werden.

Im Verdampfer werden insgesamt 245430 kcal ausgetauscht. Das Gemisch wird vom Verdampfer zum Kondensator zurückgeleitet, wo es vom mitgerissenen Ammoniak befreit wird. Der Berechnung zufolge sollte die Menge des kondensierten Ammoniaks 1586 kg/h betragen; in der Praxis kondensieren jedoch nur 1450 kg, was auf das Mitreißen eines Teiles des flüssigen Ammoniaks durch die Umlaufgase und auf die Dampfdruckerhöhung zurückzuführen ist¹⁾. Vor dem Austritt aus dem Kondensator wärmen diese Gase das aus dem Wasserkühler kommende Gemisch vor, mit einem thermischen Sprung von -14° auf $+14^\circ$.

Wenn man die stündliche Ammoniakproduktion in kg/h mit P , die stündlich zirkulierende Gasmenge, vor der Reaktion bei atmosphärischem Druck in m^3 gemessen mit V , die Prozentsätze Ammoniak vor und nach der Reaktion mit a_t , bzw. mit a_c bezeichnet, kommt man zum folgenden Ausdruck:

$$\frac{P}{0,765} = a_t \left(V - \frac{P}{0,765} \right) - a_c V, \text{ oder } P = \frac{V(a_t - a_c)}{1 + a_t} \cdot 0,765,$$

¹⁾ Vgl. auch Fußnote 1 S. 133.

welcher die Beziehungen zwischen Ammoniakgehalt, Leistung und niedrigster Temperatur des Zyklus angibt. In dieser Formel sind die mechanisch in den Abscheider mitgerissenen Ammoniakmengen und die Dampfdruckerhöhung nicht mitberücksichtigt, die infolge des von den indifferenten Gasen ausgeübten Druck entsteht.

Auf diese Weise läßt sich für die niedrigste Temperatur des Zyklus (bei einem gegebenen Ammoniakgehalt des Gases vor dem Durchgang durch den Kontakt) die erreichbare Ammoniakproduktion berechnen. Wenn z. B. die niedrigste Temperatur des Zyklus -10° wäre, hätte man eine Dampfspannung des Ammoniaks von 3 Atm., einen Ammoniakgehalt von 1,8% und eine Produktion welche 87% von derjenigen betragen würde, wenn die ganze Ammoniakmenge kondensiert worden wäre.

Die innere thermische Bilanz des Synthese-Ofens läßt sich leicht ableiten: die Wärmemenge, welche vom inneren Regenerator übertragen wird, entspricht der gesamten bei der Reaktion entwickelten Wärme, abzüglich der Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung durch die Wände des Reaktions-turmes, sowie der Wärme, die zur Temperatursteigerung des austretenden Gases gegenüber dem eintretenden erforderlich ist.

κ) Katalysatoren für die Ammoniaksynthese

Die wirksamsten Katalysatoren für die Ammoniaksynthese, wie übrigens für die meisten Hydrierreaktionen, sind die Metalle der achten und sechsten Gruppe des periodischen Systems¹⁾. HABER und LE ROSSIGNOL haben in ihren ersten einschlägigen Arbeiten zu diesem Zwecke Osmium, Eisen usw. angegeben.

Hand in Hand mit der industriellen Entwicklung dieser Synthese ist auch das Studium der Katalysatoren von zahlreichen Technikern, insbesondere von der Badischen Anilin- und Sodafabrik²⁾, systematisch fortgesetzt worden, um Kontakte aufzufinden, welche eine hervorragende Wirksamkeit und gute Altersbeständigkeit besitzen, und dabei billig herzustellen sind. Es ist hauptsächlich auf die Wirksamkeit der jetzt angewandten Katalysatoren zurückzuführen, daß die Leistungsfähigkeit der ersten Einheiten neuerdings mehr als verdoppelt werden konnte.

Da die außerordentlich aktiven Katalysatoren wie Platin, Wolfram und Molybdän angesichts ihres hohen Preises außer Betracht gelassen werden mußten, hat sich die Kontaktmassenherstellung fast ausschließlich dem mittels geeigneter „Promotoren“ verschiedenartig aktivierten Eisen zugewendet. Eine ganz besondere Aktivität weist ein mittels Reduktion von kompaktem Eisenoxyd, dessen Zusammensetzung der Formel des Magnetit Fe_3O_4 entspricht, hergestellter Eisenkontakt auf, bei dem das Verhältnis zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen im Eisenoxyd der Zahl 0,5 entspricht.

¹⁾ A. T. LARSON und A. P. BROOKS, Ind Engng. Chem. 18, 1305. 1936.

²⁾ A. MITTASCH und E. KUSS, Z. Elektrochem. 34, 159. 1928.

Die besondere Wirksamkeit der Kontakte, welche aus Eisenoxyd mit dieser Zusammensetzung hergestellt werden, läßt sich dadurch erklären, daß der Magnetit während der Reduktion sein scheinbares Volumen nicht verändert, wodurch ein reduziertes Eisen mit außerordentlich hoher Porosität entsteht. Da aber ein solches Eisen mit der Zeit und bei hoher Temperatur zur Kristallisation neigt, und dieser Umstand eine Abnahme der aktiven Oberfläche zur Folge hat, büßt der Katalysator mit der Zeit von seiner Wirksamkeit ein. Zwecks Hintanhaltung dieses Kristallisationsvorganges erscheinen bestimmte Promotoren sehr wirksam, insbesondere solche aus nicht reduzierbaren Metalloxyden, welche mit dem Magnetit feste Lösungen bilden können. In diesem Sinne wirken beinahe alle Spinelle, wie die Aluminate, die Chromite des Magnesiums und des zweiwertigen Eisens, sowie andere¹⁾.

Diese Spinelle, falls sie mit dem Magnetit verschmolzen werden, können mit diesem feste Lösungen bilden. Der stattgefundenen Reduktion zufolge befindet sich das unreduziert gebliebene Oxyd in äußerst feiner, beinahe molekularer Verteilung im Katalysator dispergiert, und verhindert mechanisch den thermischen Krystallisationsprozeß.

Die katalytische Wirksamkeit des Eisens wird außer auf die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren, welche allen Metallen der achten Gruppe eigen ist, auch darauf zurückgeführt, daß Eisen unbeständige Nitride bildet, welche wahrscheinlich nur als Oberflächenverbindungen bestehen können²⁾. Einige Forscher haben die katalytische Wirkung des Eisens geprüft, und es wurde auch die Anwendung eines Eisens vorgeschlagen, welches noch gebundenen Stickstoff enthält³⁾, der aus der Zersetzung von Ferrocyaniden stammt. Als Promotor wird auch Kaliumoxyd verwendet, welches nur in Gegenwart unreduzierbarer Oxyde, wie z. B. Aluminiumoxyd, wirksam ist⁴⁾.

Als Katalysatorgifte auf Eisenkontakte wirken sauerstoffhaltige Verbindungen und auch Wasserdampf, allerdings nicht mit anhaltender Herabsetzung der Aktivität, da die herabsetzende Wirkung reversibel sein kann, während andere Gifte, wie Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff, eine irreversible Vergiftung hervorrufen können⁵⁾.

¹⁾ R. W. G. WYCKOFF und E. D. CRITTENDEN, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2866. 1925.

²⁾ A. A. NOYES und L. B. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **43**, 475. 1921; P. H. EMMETT, S. BRUNAUER und S. B. HENDRICKS, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1456. 1930; insbesondere auch die das Gesamtgebiet der Ammoniakkatalyse behandelnden Arbeiten W. FRANKENBURGERS, Z. Elektrochem. **39**, 45, 97, 269, 818. 1933.

³⁾ A. MITTASCH, P. H. EMMETT und P. FUSS, Z. Elektrochem. **34**, 829. 1928; CURTIS, Fixed Nitrogen, The Chemical Catalog Co., New York, 166. 1932.

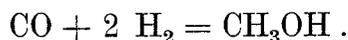
⁴⁾ A. T. LARSON, Ind. Engng. Chem. **16**, 1002. 1924.

⁵⁾ R. NITZSCHMANN, Metallboers **91**, 2525; **101**, 2864. 1928; G. PASTONESI, La Chimica e l'Industria **19**, 123. 1937.

§ 8. Die Methanolsynthese

α) Physikalisch-chemische Grundlagen (Kinetik der Methanolbildung)

Zu den wichtigsten organischen Synthesen, welche in den letzten Jahrzehnten in großtechnischem Maßstabe mit anorganischen Ausgangsprodukten ausgeführt werden, gehört die Methanolsynthese aus CO und H₂ unter hohem Druck:



Diese Synthese hat ihren Ausgang von den von der Badischen Anil.- u. Soda-Fabr. in 1913 angemeldeten Patenten genommen, nachdem beobachtet war, daß Gemische von Wasserstoff und Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart von Katalysatoren nicht nur Methan, sondern auch ein Gemisch von Akloholen, Aldehyden, Säuren usw. liefern¹⁾.

Im Großbetriebe ist es aber der Badischen Anil.- u. Soda-Fabr. in Leuna erst 1923 gelungen, das Methanol als Hauptprodukt der Katalyse mit einem Verfahren²⁾ zu gewinnen, welches die bei der Ammoniaksynthese gewonnene Erfahrung auf dem Gebiete der Gasreaktionen unter hohem Druck benutzen konnte. Außer bei den I. G.-Fabriken ist heute eine Reihe Methanolanlagen in verschiedenen Ländern (USA., Frankreich, Italien³⁾, England) im Betrieb.

Dieses Verfahren gestattet die Erzeugung von großen Mengen Methanol in verhältnismäßig kleinen Anlagen und zu sehr niedrigen Herstellungskosten, wodurch sich die Anwendungsgebiete des synthetischen Methanols ganz wesentlich erweitert haben.

Die rasche Entwicklung der Methanolsynthese ist der theoretischen Einfachheit der Synthesereaktion zu verdanken. Dessenungeachtet waren große technische Schwierigkeiten zu überwinden. Häufig, aber nicht ganz zutreffend, ist von der großen Ähnlichkeit der Methanol- und Ammoniaksynthese gesprochen worden; während aber Stickstoff und Wasserstoff nur im Sinne der Ammoniakbildung miteinander reagieren können, liegen die Verhältnisse bei Kohlenoxyd und Wasserstoff insofern anders, als diese Ausgangsstoffe, je nach der Art des angewendeten Kontaktes, verschiedene Produkte bilden können, wie Methan und andere Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Säuren usw.

Geht man von CO und H₂ aus, so ist unter den verschiedenen Reaktionen, die unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen ablaufen können, die Methanolsynthese nicht die einfachste. Die thermodynamische Affinität

¹⁾ Badische Anil.- u. Soda-Fabr. (A. MITTASCH und CHR. SCHNEIDER), D. R. P. 293787 (1913); Zus.-P. D. P. R. 295202, 295203 (1913); A. P. 1201850.

²⁾ Badische Anil.- u. Soda-Fabr. (MITTASCH, PIER und WINKLER), D. R. P. 415686 (24. 7. 1923), PATART, Franz. P. 571355; 575913, 585169 (1923). Über Prioritätsfragen s. Chemische Ind. 1925, 359; Chem.-Ztg. 49, 463. 564. 1925; Z. angew. Chem. 38, 546. 1925; 40, 164 und 166. 1927; Brennstoff-Chem. 4, 276. 1923; Ind. Engng. Chem. 17, 430. 772. 1925.

³⁾ G. NATTA, Öst. Chem.-Ztg. 40, 162. 1937.

der Reaktion der Methanolsynthese ist bei 400° und 100—400 at kleiner als die Affinität der Methansynthese und die der Zersetzungsreaktion des Kohlenoxyds zu Kohlenstoff und Kohlendioxyd. In der Methanolsynthese spielen daher die kinetischen Bedingungen eine ebenso große Rolle wie die thermodynamischen.

Die Unreinheit des Kontaktes, der Einfluß der Apparaturwände, eine ungeeignete Reaktionstemperatur und die Anwesenheit von Reaktionsgiften in den Ausgangsgasen können begünstigend auf die Bildung von Methan, Aldehyden, Säuren oder anderer hochmolekulärer Verbindungen, sowie auf eine Abscheidung von elementarem Kohlenstoff einwirken.

Angesichts des exothermeren Charakters der Methanolsynthese im Vergleich zur Ammoniaksynthese hat die Gleichgewichtskonstante für erstere einen größeren Temperaturkoeffizienten als für letztere. Dies erklärt die große Empfindlichkeit der Methanolsynthese gegen Temperaturschwankungen. In Fig. 15 ist die Kurve gegeben, welche den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur darstellt¹⁾. Praktisch jedoch läßt

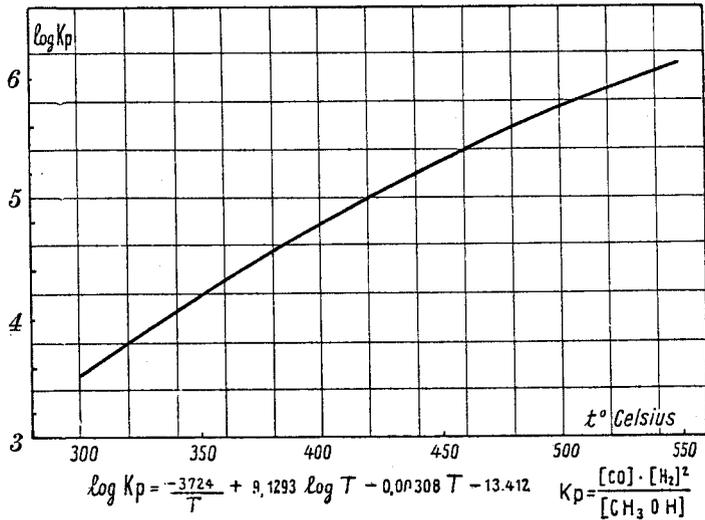


Fig. 15. Temperaturabhängigkeit des Methanolegleichgewichts.

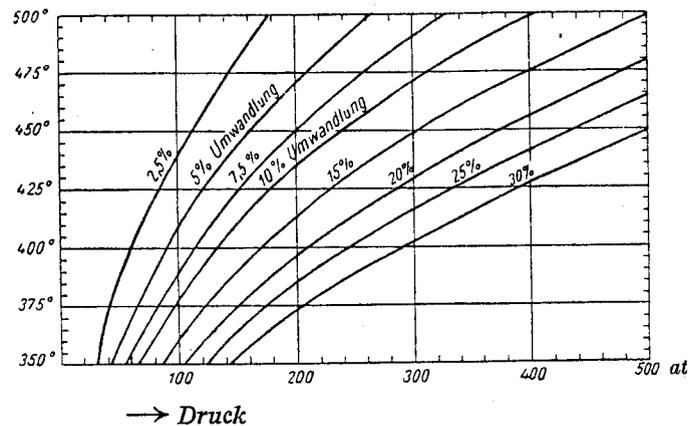
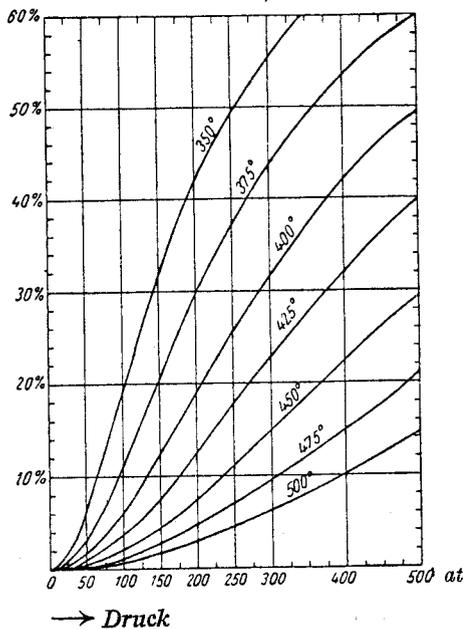


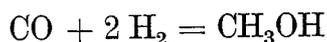
Fig. 16. Theoretischer Bildungsgrad (in Prozenten) des Methanols, bezogen auf das Gemisch (CO + 2 H₂) als Funktion von Druck und Temperatur.

¹⁾ R. NEWTON und B. F. DODGE, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1287. 1934. Betr. der thermodynamischen Berechnung des Methanolbildungsgleichgewichtes siehe auch Bd. III/1 S. 163 f.

sich die theoretische aus der Gleichgewichtskonstanten berechenbare (Fig. 16) Methanolkonzentration in den katalysierten Gasen nicht erreichen, da zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen die Strömungsgeschwindigkeit der Gase so groß sein muß, daß keine Gleichgewichtseinstellung stattfinden kann.

Schon hieraus ergibt sich, daß eine genaue reaktionskinetische Untersuchung der Methanolbildung keineswegs allein von theoretischem Interesse ist, sondern daß ihr auch eine große praktische Bedeutung zukommt, da nur auf diese Weise eine rationelle Berechnung der großtechnischen Apparatur, d. h. die Berechnung der in den verschiedenen Teilen derselben, beim Fortschreiten der Reaktion zuzuführenden oder abzuleitenden Wärmemengen möglich ist.

Das erste wesentliche Ergebnis derartiger Untersuchungen¹⁾, das sich übrigens bereits aus einer oberflächlichen Prüfung des Methanolgehaltes der Reaktionsgase bei wechselndem Drucke ableiten läßt, besteht darin, daß der Reaktionsablauf nicht, wie man es auf Grund der Bruttoreaktion



erwarten sollte, nach der dritten, sondern nach einer niedrigeren Ordnung erfolgt²⁾. Der Partialdruck des Methylalkohols nimmt mit zunehmendem Gesamtdruck und für kurze Kontaktzeiten viel weniger zu, als dies für eine Reaktion dritter Ordnung zu erwarten wäre.

Für die Praxis läßt sich daraus folgern, daß die durch sehr hohe Drucke hervorgerufene Wirkung kleiner ist als dies auf Grund des einfachen Massenwirkungsgesetzes zu erwarten wäre.

Im Falle einer Reaktion dritter Ordnung für die Methanolbildung und einer Reaktion erster Ordnung für den Methanolzerfall mußte die Änderung der Methanolkonzentration in den isotherm reagierenden Gasen von der Differenz zwischen Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit abhängen und müßte gelten:

$$\frac{dx}{dt} = K' (2a - 2x)^2 (a - x) - K'' x = 4 K' (a - x)^3 - K'' x,$$

worin

K' die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei konstantem Druck für die Bildung des CH_3OH ,

K'' die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzungsreaktion des CH_3OH und a den anfänglichen Partialdruck des CO in Atm. ³⁾

¹⁾ G. NATTA und G. PASTONESI, *La Chimica e l'Industria* **19**, 313. 1937; **20**, 587. 1938.

²⁾ Wegen der Bedeutung dieser Bezeichnung (im Gegensatz zu dem Ausdruck „trimolekulare Reaktion“) vgl. etwa F. TABAT, *Z. Elektrochem.* **42**, 85. 1936.

³⁾ Es wird hier und im folgenden stets der rechnerisch einfachere Fall eines stöchiometrischen Verhältnisses der Ausgangsmischung behandelt, also $P_{(\text{H}_2)} = 2 P_{(\text{CO})} = 2a$ gesetzt.

bedeuten. Durch Integration dieser Gleichung sowie unter Vernachlässigung der Glieder mit x^3 erhält man

$$K' = \frac{1}{4t\sqrt{-q}} x \left[\ln \frac{2Cx + B - \sqrt{-q}}{2Cx + B + \sqrt{-q}} - \ln \frac{B - \sqrt{-q}}{B + \sqrt{-q}} \right] \quad (1),$$

worin

$$B = - \left(a^2 + \frac{K''}{4K'} \right) = - \left(a^2 + \frac{K_p}{4} \right),$$

und K_p die Gleichgewichtskonstante

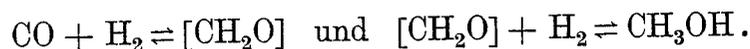
$$C = \frac{a}{3}, \quad A = a^3 \quad q = 4AC - \left(a^2 + \frac{K_p}{4} \right)^2$$

bedeuten.

Bei Kenntnis der Methanolmenge x welche sich nach einer Zeit t gebildet hat, läßt sich in obiger Gleichung die Konstante K' berechnen, und umgekehrt, bei Kenntnis von K' , läßt sich die Menge x in Temperaturabhängigkeit ableiten.

Wenn obige Voraussetzungen dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entsprechen würden, müßten die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion, für die verschiedenen Drucke berechnet, gleichgroß sein, weil man theoretisch für Gase, welche mit guter Annäherung den Gesetzen für ideale Gase gehorchen, annehmen darf, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion unabhängig vom Drucke seien¹⁾.

Die nach diesem Reaktionsverlauf berechneten Werte der Konstante K_1 ändern sich im Gegenteil in großer Weise bei Druckänderung (z. B. nach dem Verhältnis 1:3,35 bei Druckänderung von 240—120 Atm.), wodurch die Annahme, daß es sich um eine Reaktion dritter Ordnung handelt, unhaltbar wird. Eine viel bessere Übereinstimmung ist hingegen bei Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung, d. h. für die Hypothese einer in zwei Stufen verlaufenden Reaktion zu erzielen. Die mittels der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion errechneten Werte ändern sich dann weniger mit dem Druck; die Änderung bleibt sogar innerhalb unwesentlicher Grenzen beschränkt, wenn man die Flüchtigkeit der Gase bei hohen Drucken und den Einfluß der Diffusions-, der Absorptions- und der Deabsorptionsgeschwindigkeit der Gase in den Kontakten berücksichtigt. Man ist daher zur Annahme übergegangen, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft:



Ob das Zwischenprodukt $[\text{CH}_2\text{O}]$ wirklich aus Formaldehyd besteht, oder aus einem Isomeren des Formaldehyds, etwa aus dem hypothetischen Molekel $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Das Vorhandensein von Formaldehyd in den Reaktionsprodukten würde die Wahrscheinlichkeit der ersten Annahme bestätigen.

Da in Reaktionsprodukten der Synthese nur äußerst geringe Mengen Formaldehyd gefunden wurden, die ungefähr den Gleichgewichtskonzentrationen

¹⁾ Vgl. hierzu indessen Chemie-Ingenieur Bd. III/1 § 6.

entsprechen, kann angenommen werden, daß die zweite Reaktion sich unmittelbar an die erste anschließt oder wenigstens einen sehr raschen Verlauf hat, während die erste, welche für den Syntheseprozess die kennzeichnende wäre, langsam stattfindet. Das Gesamtgleichgewicht wäre das gleiche wie es vorhin betrachtet worden war, nur die Kinetik wäre eine verschiedene. Den beiden Reaktionen entsprechen zwei Gleichgewichtskonstanten, als Beziehungen der Partialdrucke der Komponenten.

$$K_{p1} = \frac{K_1''}{K_1'} = \frac{P_{(\text{CO})} \cdot P_{(\text{H}_2)}}{P_{(\text{CH}_2\text{O})}} \quad \text{und} \quad K_{p2} = \frac{K_2''}{K_2'} = \frac{P_{(\text{CH}_2\text{O})} \cdot P_{(\text{H}_2)}}{P_{(\text{CH}_3\text{OH})}}.$$

Die Konstanten der hier in Betracht gezogenen zwei Gleichgewichte stehen mit der definitiven Gleichgewichtskonstante $K_p = \frac{P_{(\text{CO})} \cdot P_{(\text{H}_2)}^2}{P_{(\text{CH}_3\text{OH})}}$ durch die Beziehung $K_p = K_{p1} \cdot K_{p2}$ im Zusammenhang.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit des CO erhält man dann

$$\frac{dx}{dt} = K_1' (a - x) (2a - x - y) - K_1'' (x - y) \quad (2),$$

worin

a den Partialdruck des CO,

x die in der Zeit t umgesetzte CO-Menge, die daher der gebildeten Formaldehydmenge gleich ist,

y die in der Zeit t zu Methylalkohol umgesetzte Formaldehydmenge,

$x - y$ die in der Zeit t vorhandene Formaldehydmenge bedeuten.

Für die Geschwindigkeit der Bildung des Methylalkohols aus dem Formaldehyd gilt:

$$\frac{dy}{dt} = K_2' (x - y) (2a - x - y) - K_2'' y.$$

Wenn man diese Reaktion als überaus rasch verlaufend annimmt, kann für die Hydrierung des Formaldehyds der Gleichgewichtszustand dauernd als eingestellt angesehen werden.

Experimentell wurde gefunden, daß im rohen Reaktionsprodukt der Synthese bei 400° der Formaldehydgehalt 0,04—0,10% des darin vorhandenen Methanols beträgt, oder $y = 0,9996$ bis $0,9990 x$.

Ohne wesentlichen Fehler läßt sich daher in beiden der oben angegebenen Formeln x durch y ersetzen, ausgenommen in den Fällen, wo der Ausdruck $(x - y)$ vorkommt.

Andererseits, im Falle der Annahme, daß die zweite Reaktion überaus rasch verlaufe und daß zwischen Formaldehyd und Methanol ein Gleichgewicht bestünde, kann die Menge $x - y$ der Gleichung (2) von der Isotherme des Gleichgewichtes selbst abgeleitet werden:

$$x - y = -P_{(\text{CH}_2\text{O})} = K_{p2} \frac{P_{(\text{CH}_3\text{OH})}}{P_{(\text{H}_2)}} = K_{p2} \frac{x}{2(a - x)}.$$

Die definitive Differentialgleichung, welche die zweimolekulare Reaktion regelt, wird daher:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dx}{dt} = 2 K'_1 (a-x)^2 - K''_1 K_{p_2} \frac{x}{2(a-x)} \quad (2')$$

Für die Konstante K_{p_2} wurde die Gleichung von NEWTON und DODGE¹⁾:

$$\lg K_{p_2} = -\frac{4600}{T} + 6,47$$

als gültig angenommen.

Durch einfachen Austausch erhält die Gleichung (2') dann folgende Form:

$$\frac{d(K'_1 t)}{dx} = \frac{1}{2(a-x)^2 - K \frac{x}{2(a-x)}} \quad (3).$$

Da die Integration des letzteren Ausdrucks erhebliche Schwierigkeiten bietet, wurde sie auf graphischem Wege durchgeführt, indem aus den Kurven $K'_1 t = f(x)$ für die verschiedenen Temperaturen und für ein als konstant angenommenes a , d. h. für ein und denselben Druck, die verschiedenen Werte für K'_1 berechnet wurden, wobei man sich der experimentellen Angaben, welche man mit einem ZnO-Kontakt aus ZnCO_3 erhalten hatte, bediente. Die Kontaktzeit t wurde konventionell als das Verhältnis zwischen dem Volumen der in einer Sekunde umlaufenden und bei normaler Temperatur gemessenen Gasmenge und dem Kontaktraum eingesetzt.

In der folgenden von NATTA²⁾ herrührenden Zahlentafel sind die verschiedenen berechneten Werte für $a = 80$ Atm. ($p = 240$ Atm.) wiedergegeben.

Temp.	K_p	K_{p_2}	$K_1 \cdot 10^3$	$K'_1 \cdot 10^6$	K''_1	$\lg K'_1$	$\lg K''_1$
395°	55,432	0,383	142,0	7,72	1,095	5,1124	0,0374
402°	66,222	0,452	145,8	9,25	1,348	5,0338	0,1303
403°	67,925	0,463	146,9	9,35	1,372	5,0292	0,1367
406°	73,313	0,494	148,5	10,55	1,568	4,9788	0,1959
415°	91,445	0,606	151,0	12,90	1,948	4,8896	0,2900
417°	96,095	0,636	151,2	13,30	2,012	4,8761	0,3032

Die beiden Kurven für K'_1 und K''_1 wurden bereits in der Fig. 1 S. 114 dargestellt.

Die Aktivierungswärmen der Bildungs- bzw. Zersetzungsreaktion des CH_3OH betragen, für 400°:

$$E'_1 = 21000 \text{ cal} \quad E''_1 = 23850 \text{ cal.}$$

Der Unterschied von 2850 cal ist der Bildungswärme des Formaldehyds aus CO und H_2 annähernd gleich, wie dies ganz zwangsläufig aus der früher aufgestellten Hypothese vorauszusehen war.

¹⁾ R. H. NEWTON und B. F. DODGE, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4747. 1933.

²⁾ G. NATTA und G. PASTONESI, La Chimica e l'Industria **19**, 313. 1937; **20**, 587. 1938.

Angesichts der annehmbareren Ergebnisse, zu welchen die Hypothese einer Reaktion in zwei Stufen führt, werden wir diese als Grundlage unserer weiteren Betrachtungen nehmen.

β) Berechnung einer Reaktionsapparatur auf Grund kinetischer Daten

Von einer industriellen Katalyseapparatur für Drucksynthesen wird die Erreichung einer Maximalleistung gefordert, d. h., die Apparatur soll unter den günstigsten Bedingungen betrieben werden können, damit sie eine hohe Umsetzung ohne die Zuhilfenahme übermäßig hoher Drucke, welche ihrerseits einen großen Energieaufwand und kostspielige Einrichtungen erfordern würden, liefere. Insbesondere wenn man bei hohen Drucken arbeitet, ist es nötig, ein begrenztes zur Verfügung stehendes Volumen für die Kontaktmassen bestmöglichst auszunützen. Durch zweckmäßige Abstufung der Temperatur des reagierenden Gasgemisches beim Durchgang durch den katalytischen Raum ist es möglich, optimale Betriebsbedingungen zu erreichen, z. B. die höchstmögliche Ausbeute an Methanol.

Für einen bestimmten Kontaktraum und für einen bestimmten Druck ist es möglich, dieses Optimum durch eine verhältnismäßig hohe Anfangstemperatur — welche die Reaktionsgeschwindigkeit begünstigt, wenn der Methanolgehalt noch niedrig ist — und späterhin durch immer mehr abfallende Temperaturen, welche zwar fortschreitend langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten bewirken, aber gleichzeitig das Gleichgewicht in Richtung immer größerer Methanolgehalte verschieben, zu erreichen. Dies bedeutet eine Maximaltemperatur, soweit dies der Werkstoff der Apparatur und die Wirksamkeit des Kontaktes gestatten, im ersten Teile des Reaktionsraumes, und stufenweise abfallende Temperatur in der Richtung des Austritts der Reaktionsgase aus dem Reaktionsraum, bis die Temperatur beim Austritt der Gase ihren Mindestwert erreicht, bei welchem die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch noch immer gewisse, vom Standpunkte der Methanolbildung brauchbare Werte besitzt.

Um den geeignetsten Verlauf der Kurve des Partialdruckes des Methanols (in Abhängigkeit von der Kontaktdauer und bei Änderung der Temperatur) zu ermitteln, haben wir die Gleichung 3 für einen konstanten Druck von 240 Atm. und Temperaturen zwischen 350 und 500° aufgelöst.

Die Werte der Konstanten, welche hier in Betracht kommen, sind:

t°	K_p	$K'_1 \cdot 10^8$	t°	K_p	$K'_1 \cdot 10^8$
350	11,680	263	425	100,000	1660
375	34,500	489	450	198,500	3090
400	58,500	891	475	321,000	5620

Die Reaktionsisothermen wurden in Fig. 2 eingetragen; wie ersichtlich, zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur einen hohen Anfangswert, läßt aber bald nach und erreicht nach wenigen Sekunden Werte, welche sich den Gleichgewichtswerten nähern. Bei niedrigeren Temperaturen schreitet die Reaktion trotz anfänglicher niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeiten auch für hohe Methanolgehalte weiter fort.

Aus diesem Schaubild für die in Frage kommenden Kontaktzeiten ist ersichtlich, daß es für den betrachteten ZnO-Kontakt zwecklos wäre, Temperaturen von 350° zu unterschreiten, da in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist; ebenso geht daraus hervor, daß es zwecklos ist, die Anfangstemperatur von 450° zu überschreiten, weil der Gleichgewichtsgehalt schon bei dieser Temperatur sehr rasch erreicht wird, und man dadurch eine Überhitzung der Kontaktmasse und die Bildung von sekundären Reaktionen umgeht. Mit besonderen Cu-Kontakten (AUDIBERT¹⁾) ist die Geschwindigkeit der Reaktion schon bei 300° groß, aber die Lebensdauer dieser Kontakte wird sehr stark durch schwefelhaltige Verunreinigungen herabgesetzt.

Durch Einführung einer stufenweise abfallenden Temperatur und Benutzung der in der Fig. 2 wiedergegebenen Isothermen für Gesamtdrucke von 240 Atm. wurde die in Fig. 5 wiedergegebene Kurve für den maximalen Partialdruck für Methanol, in Abhängigkeit von der Kontaktdauer, für Anfangstemperaturen von 450° abwärts bis zur Temperatur, welche in einem gegebenen Augenblicke die größte Umsetzung gestattet, gewonnen.

Aus dem Schaubild geht hervor, daß sich mittels dieses Hilfsmittels viel größere Ausbeuten erzielen lassen, als dies mit einer isothermen Reaktion möglich wäre.

Die Abkühlung der verschiedenen Zonen des Kontaktes kann durch Wärmeabfuhr mittels Wärmeaustauscher oder durch Einspritzung von kaltem Gas erreicht werden.

In der Kurve im unteren Teil der Fig. 5 sind die Wärmemengen angegeben, welche in einer Zeiteinheit aus einem Kubikmeter Reaktionsgas nach den verschiedenen konventionellen Kontaktzeiten abzuführen sind. Diese Wärmemengen setzen sich aus denjenigen zusammen, welche infolge der positiven Wärmetönung bei der Reaktion frei werden, einschließlich des Wärmeinhaltes, welcher durch die thermische Kapazität des Gemisches ($\text{CO} + 2 \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$) bedingt ist, und welche entzogen werden müssen, damit die Temperatur den wünschmäßigen Verlauf nimmt.

Die Kurve $\frac{dQ}{dt}$ obiger Figur bezieht sich auf Normalkubikmeter Gas, unter den Bedingungen, unter welchen sich dieses im gegebenen Augenblicke t befindet, wobei im Hinblick auf die Kleinheit des Methanolgehaltes die Änderung der spezifischen Wärme des Gases beim Fortschreiten der Reaktion vernachlässigt werden kann.

¹⁾ E. AUDIBERT, Ann. Office Nat. Combustibles liquides 6, 655. 1931.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse zur Erreichung einer Maximalleistung pro Einheit des katalytischen Volumens können nicht ohne weiteres in die Praxis übertragen werden, da man zu Beginn bei niedrigerer Temperatur arbeiten muß, welche möglichst der Maximaltemperatur entspricht, die durch die Vorwärmung der Reaktionsgase erreicht werden kann. Auf Grund der Reaktionsisothermen, welche in den vorhergehenden Figuren dargestellt sind, ist es jedoch leicht, für jeden gegebenen Fall den günstigsten Temperaturverlauf zu berechnen, z. B. kann man einen Zyklus ausrechnen, bei welchem das Gas in einer ersten Phase eine adiabatische Reaktion durchmacht, welche mittels einer isothermen Stufe sich an eine andere Reaktionsstufe anschließt, in welcher die Gase nach und nach abgekühlt werden.

Bei der Methanolsynthese ist es daher nicht möglich, mit einem praktisch adiabatischen Reaktionsverlauf, wie dies in der Ammoniaksynthese unter hohem Drucke der Fall ist, zu arbeiten.

In der Methanolsynthese spielt die Werkstofffrage eine große Rolle, da man angesichts der korrodierenden Wirkung des Kohlenoxyds, welches das gewöhnliche Eisen in eine gasförmige Verbindung, das Eisenpentakarbonyl, umwandeln würde, zu besonderen Stahlsorten greifen muß.

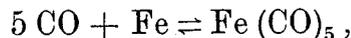
Überdies wirken Eisen und auch andere Metalle derselben Gruppe, wie Nickel und Kobalt, katalytisch unter Bildung von Kohlenstoff und Kohlensäure auf das Kohlenoxyd und auf das Gemisch $\text{CO} + \text{H}_2$ ein (im Sinne einer Umsetzung zu Methan). Die Badische Anil.- u. Soda-Fabrik¹⁾ hat die Beseitigung des Eisencarbonyls aus den Synthesegasen und die Anwendung von Fe-, Ni-, Co-freien Metallen und von Spezialstählen mit hohem Chromgehalt, G. NATTA²⁾ diejenige von Kupfer-Nickellegierungen patentrechtlich schützen lassen. Die korrodierende Wirkung des Kohlenoxyds auf Eisen unter gleichzeitiger Wegätzung dieses Metalls ist besonders bei Temperaturen zwischen 100° und 200° sehr stark. Bei höheren Temperaturen als 400° überwiegt die katalytische Wirksamkeit des Eisens in der Reaktion $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ unter Abscheidung von Kohlenstoff. Eisen, entstanden durch thermische Zersetzung aus Eisenkarbonyl, bewirkt keine eigentliche Vergiftung des Katalysators bei der Methanolsynthese im Sinne einer Erniedrigung der Katalysatorwirkung (wie z. B. Schwefel bei der NH_3 -Synthese); ein Niederschlag von feinverteiltem metallischen Eisen ist aber sehr schädlich, weil er die Rolle eines sehr aktiven Katalysators für die Methanolsynthese spielt, die kinetisch die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Methanols übertrifft.

Man hat behauptet, daß keine Spur von Eisencarbonyl in den Gasen vorhanden sein darf; es wurde jedoch späternachgewiesen, daß geringe Mengen nicht schädlich

¹⁾ Engl. Pat. 227147, 28. 8. 1923 (29. 12. 1924); 240955, 29. 7. 1924 (15. 10. 1925); 228955, 23. 8. 1923 (19. 2. 1925).

²⁾ Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 646928, 31. 7. 1934.

sind, da das Gleichgewicht der Reaktion



wie nachfolgende Tabelle zeigt, das Vorhandensein sehr kleiner Mengen gestattet¹⁾.

Gleichgewicht $\text{Fe} + 5 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_5$

$$K_p = \frac{p_{(\text{CO})}^5}{p_{[\text{Fe}(\text{CO})_5]}}$$

Temperatur	$\lg K_p$	Gleichgewichtskonzentration: gr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ pro cbm Gas (bei 100 Atm. CO-Druck)
250°	10,67	18,7 g/cbm
300°	12,37	0,37 „
350°	13,81	0,01 „
400°	15,12	0,007 „

Wenn man bei der Methanolsynthese bei niedrigen Drucken arbeitet, hat man erhebliche Schwierigkeiten bezüglich der Erwärmung der Gase, falls die Rückgewinnung der Reaktionswärme nicht genügen sollte, um die Gase auf die Reaktionstemperatur vorzuheizen. In russischen Anlagen wird die Vorwärmung der Gase in einer besonderen Apparatur vorgenommen. In Fig. 17 haben

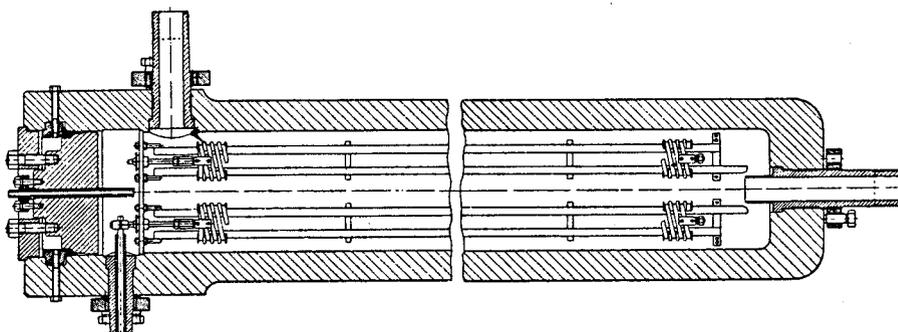


Fig. 17. Elektro-Heizofen (Hochdruckapparatebau: F. Uhde, Dortmund).

wir die Wiedergabe einer Apparatur, welche aus einem elektrischen Widerstand mit sehr großer Oberfläche besteht, in einer Bauart, welche eine gute Ausnützung des zur Verfügung stehenden Raumes gestattet.

In den italienischen Anlagen sind die Heizkörper im Inneren von Gasvorheizerröhren, welche die katalytische Kammer durchqueren, angeordnet; sie haben die Aufgabe, die Gase bei Inbetriebsetzung vorzuwärmen und die gegebenenfalls auftretenden Unzulänglichkeiten der thermischen Bilanz auszugleichen, falls eine große Menge indifferenter Gase vorhanden ist und falls mit niedrigem Druck oder sehr großer Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet wird.

Die wärmeübertragende Oberfläche dieser Heizelemente muß daher sehr groß sein, um eine übermäßige Erwärmung des Metalls und die Bildung schädlicher

¹⁾ G. NATTA, Öst. Chem.-Ztg. 40, 162. 1937.

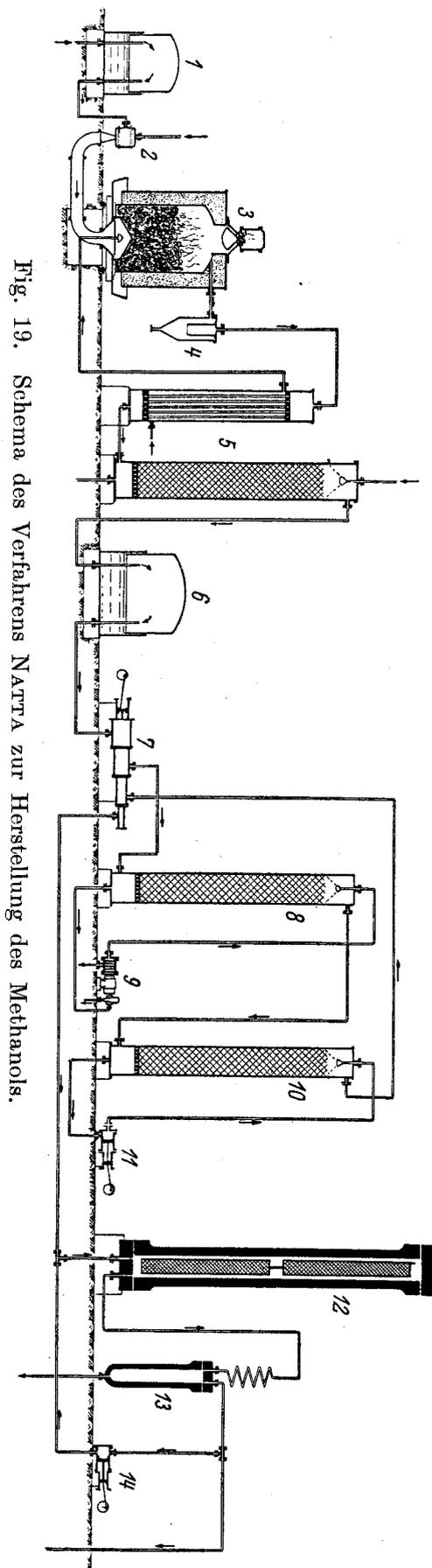


Fig. 19. Schema des Verfahrens NATTA zur Herstellung des Methanols.

Nebenreaktionen hintanzuhalten. In Fig. 6 wurde ein Temperaturdiagramm wiedergegeben, welches eine hohe Gasumsetzung ohne das Auftreten hoher Temperaturen und bei Verwendung eines beschränkten katalytischen Volumens gestattet. Dieses Diagramm ist unter der Voraussetzung einer Erhitzung des Gases auf 350° berechnet worden. Die weitere Erhitzung des Gases erfolgt adiabatisch, worauf dann eine Abkühlung folgt; die hierbei entzogene Wärme dient zur Erwärmung des eintretenden Gases, was angesichts des erheblichen Temperatursprunges möglich ist.

In der Methanolsynthese geschieht die Abscheidung des Reaktionsproduktes ganz einfach durch Abkühlung des Gases.

Bei 30° beträgt der Partialdruck des Methylalkohols $\frac{1}{10}$ Atm., und falls im Laufe der Reaktion Partialdrucke von 6—8 Atm. erreicht werden, so entspricht die Methanolmenge, welche nach erfolgter Abkühlung im Gase verbleibt, $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{70}$ der gebildeten Gesamtmenge. Bei der Berechnung der entwickelten Reaktionswärme und der Änderung des Methanolgehaltes in Abhängigkeit von der Kontaktdauer darf daher der Methanolgehalt des Umlaufgases ohne weiteres vernachlässigt werden.

Fig. 18 stellt eine schematische Darstellung eines Verfahrens (NATTA) zur Methanolsynthese dar. Ein Gasgemisch, bestehend aus 2 Teilen H_2 und 1 Teil CO (sowie 1,2 Teilen CO_2), wird durch Vergasung von Holzkohle oder Koks im Generator 3 erzeugt, welcher mittels eines aus dem Injektor 2 kommenden H_2O-O_2 -Gemisches von unten gespeist wird. Das Gas geht durch einen Aschenabscheider 4, einen Wärmereducer und einen Wäscher 5 in den Gasbehälter 6. Das Gas wird in der ersten Stufe eines Kompressors 7 bis 10—20 Atm.

verdichtet, im Waschturm 8 von der Kohlensäure befreit und im Waschturm 10 von den Schwefelverbindungen gereinigt. Die Energie für die Kompression des Wassers wird von der Pumpe 9 aufgebracht und zum Teil durch die mit der Pumpe gekuppelte Turbine zurückgewonnen. Das gereinigte Gas kehrt in die 3. oder 4. Stufe des Kompressors 7 zurück, wird auf Betriebsdruck gebracht, mit dem Umlaufgas vereinigt und durch die Pumpe 14 in den Reaktionsturm 12 gedrückt, in welchem sich ein Wärmeaustauscher und die Katalyseapparatur befindet. Das aus dem Syntheseturm austretende Gas wird gekühlt und der kondensierte Alkohol im Abscheider 13 aufgefangen. Der größte Teil des Gases wird nochmals von der Pumpe 14 erfaßt, während ein kleiner Teil (beiläufig $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{15}$ des angesaugten Gasvolumens) als Restgas abgelassen wird, um die Anreicherung von indifferenten Gasen (CH_4 und N_2), die im Frischwassergas enthalten waren, im Zyklus zu verhindern.

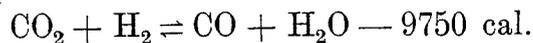
γ) Synthese des Methanols aus Kohlensäure und Wasserstoff

Die vom Gasgemisch $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ausgehende Synthese des Methanols wurde erstmalig auf industrieller Grundlage in Peoria, U. S. A., durch die Solvents Co. durchgeführt, welche das als Nebenprodukt von der Aceton-Butylalkoholgärung anfallende Gas zur Synthese heranzogen. Diese Synthese hat aber auch Interesse für den als Nebenprodukt von anderen Industriezweigen sich ergebenden CO_2 -Anfall, so z. B. den bei der Herstellung des Calciumnitrats aus synthetischer Salpetersäure und Kalkstein, in Verbindung mit elektrolytischem Wasserstoff. In diesem Falle wird die Methanolsynthese ohne irgendwelchen Aufwand an Kohle durchgeführt.

Die Gase der butyl-alkoholischen Gärung enthalten etwa 60% CO_2 und 40% H_2 . Die Kohlensäure wird teilweise mit Wasser unter Druck ausgewaschen, und man erhält mit Leichtigkeit ein Gasgemisch bestehend aus 25% CO_2 und 75% H_2 , aus welchem sich Methanol nach folgender Gleichung herstellen läßt:



Die von CO_2 und H_2 ausgehende Synthesereaktion des Methanols ist weniger exotherm als die Bildung aus CO und H_2 , bedingt durch den Wärmeverbrauch der Reduktionsreaktion des CO_2 zu CO , welche dem bekannten Gleichgewicht des Wassergases entspricht:



Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1)

$$\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{pa}$$

läßt sich leicht auf Grund der zwei bekannten Gleichgewichte berechnen

$$\frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_3\text{OH}}} = K_p$$

$$\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{pb}.$$

Hieraus folgt dann:

$$K_{pa} = K_p \cdot K_{pb}$$

oder

$$\lg K_{pa} = \lg K_p + \lg K_{pb},$$

wobei zu setzen ist:

$$\lg K_p = -\frac{3734}{T} + 9,1293 \lg T - 0,00308 T - 13,412,$$

$$\lg K_{pb} = -\frac{2190}{T} - 0,201 \lg T - 0,000393 T + 5,46 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 2,9792,$$

$$\lg K_{pa} = -\frac{5924}{T} + 8,928 \lg T - 3,47 \cdot 10^{-3} T + 5,46 \cdot 10^{-8} T^2 - 10,433.$$

Während für die Synthese von 1 kg Methanol theoretisch nur 2,1 Normal m³ CO + 2 H₂ benötigt werden, braucht man in der Praxis etwa 2,4 — 3,0 m³ Wassergas. In der Methanolsynthese aus CO₂ werden theoretisch 2,8, in der Praxis aber 3,2 — 4,0 m³ Gemisch verbraucht. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß ein Teil des Wasserstoffs sich zu Wasser oxydiert, wobei sich ein Teil des CO₂ reduziert, und daß ein weiterer CO₂-Anteil sich im wäßrigen Methylalkohol löst, der sich im Laufe der Reaktion bildet. Es ist daher nötig, daß das Frischgasgemisch, welches in den Hochdruckkreislauf eingeführt wird, reicher an CO₂ ist, als dies den stöchiometrischen Bedingungen entspricht um dadurch die CO₂-Verluste, welche durch die Löslichkeit dieses Gases im Methanol bedingt sind, auszugleichen. Dieser höhere CO₂-Bedarf kann aus dem CO₂-Anfall gedeckt werden, der bei der Entgasung des Methanols selbst entsteht. In den Kreislaufgasen stabilisiert sich nach einer gewissen Zeit die Gaszusammensetzung mit einem CO₂-Gehalt von 10—15%, welcher somit viel kleiner ist als der CO₂-Gehalt des zugeführten Frischgases, und mit einem CO-Gehalt, welcher jenem des Gleichgewichtes des Wassergases bei der Reaktionstemperatur entspricht.

δ) Katalysatoren für die Methanolsynthese

Die Methanolsynthese erfordert Katalysatoren mit milder hydrierender Wirkung, da solche mit kräftigerer Wirksamkeit die Bildung von wasserstoffreicheren Produkten, als es das Methanol ist, bewirken, z. B. Methan und andere Kohlenwasserstoffe.

Mittels Absorptionsmessungen ist festgestellt worden, daß die für die Methanolsynthese geeigneten Katalysatoren eine ganz bedeutende Absorptionsfähigkeit für Kohlenoxyd und Kohlensäure aufweisen, während die Absorptionskraft für Wasserstoff verhältnismäßig gering ist¹⁾.

Ein typischer Katalysator für die Methanolsynthese ist das Zinkoxyd, sowohl als solches oder in Verbindung oder Mischung mit geeigneten anderen Oxyden. Die Badische Anil.- u. Soda-Fabr. bzw. I. G. Farbenindustrie hat sich

¹⁾ G. NATTA und E. CASAZZA, G. Chim. ind. appl. **13**, 205. 1931.

zahlreiche Kontakte patentrechtlich schützen lassen, welche zwei oder mehr zu den verschiedenen Gruppen des periodischen Systems gehörende Metalloxyde enthalten¹⁾. Kennzeichnend für diese Anwendung sind die Kontakte, welche aus einem Gemisch von Chrom- und Zinkoxyd bestehen, z. B. durch Reduktion des basischen Zinkchromates²⁾.

Die Wirksamkeit der „Promotoren“ (Chromoxyd, Aluminiumoxyd usw.) ist anscheinend auch hier ausschließlich darauf zurückzuführen, daß sie die Rekristallisation des Zinkoxyds hintanhaltend, wie dies durch die Röntgenanalyse nachgewiesen wurde³⁾. Promotorische Wirkung besitzen auch gewisse zweiwertige Metalloxyde, z. B. Magnesium- oder Manganoxyd, deren atomischer Durchmesser jenem des Zinkoxyds sehr nahe kommt und welche fähig sind feste Lösungen zu bilden⁴⁾.

Im Gegensatz zu den Mischkontakten sind Einstoffkontakte vorgeschlagen worden. Äußerst wirksame Einstoffkontakte sind durch Dissoziation des neutralen kristallinen Zinkkarbonats (Smithsonit) hergestellt worden, welches bei hoher Temperatur das Kohlendioxyd abgibt, ohne sein scheinbares Volumen zu verändern, und ein mechanisch widerstandsfähiges und äußerst poröses Zinkoxyd bildet⁵⁾. Ein anderer sehr wirksamer Einstoffkontakt entsteht durch pyrogene Zersetzung von wasserfreiem geschmolzenem Zinkazetat⁶⁾.

Es wurden auch andere Kontakte vorgeschlagen, welche aus reduziertem Kupfer oder Gemischen von diesem mit Zinkoxyd bestehen⁷⁾. Falls die Reduktion des Kupfers bei sehr niedriger Temperatur durchgeführt wird, entstehen sehr wirksame Katalysatoren, welche aber den Nachteil einer großen Schwefelempfindlichkeit besitzen. Während nämlich bei Katalysatoren aus ZnO die Fixierung des Schwefels (aus Schwefelverbindungen der Ausgangsprodukte) einer reversiblen Reaktion entspricht, ist die Schwefelabsorption der Kupferkatalysatoren praktisch irreversibel, und die Vergiftung eine sofortige.

§ 9. Synthese der höheren Alkohole

Bei Anwendung von Kontakten, welche Alkalimetalle als Hydroxyde oder Karbonate oder andere Salze mit hoher Basizität enthalten, lassen sich aus Wassergas unter Druck außer Methylalkohol auch hohe Prozentsätze hoch-

¹⁾ Badische Anil.- und Soda-Fabr. (MITTASCH, CH. SCHNEIDER, PIER, K. WINKLER, O. SCHMIDT, UFER), Engl. P. 313467 (1928); Franz. P. 635950 (1927); Engl. P. 308181 (1927), 300294 (1927), 317808 (1928), 280522 (1927).

²⁾ G. PATAI, Franz. P. 618439 (1926).

³⁾ G. NATTA, G. Chim. ind. appl. **12**, 13. 1930.

⁴⁾ G. NATTA, It. P. 283343 (23. 10. 1929).

⁵⁾ G. NATTA, D. R. P. 614928 (25. 6. 1935); It. P. 267698 (13. 3. 1928).

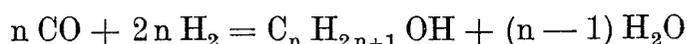
⁶⁾ G. NATTA, It. P. 342930 (18. 6. 1936).

⁷⁾ E. AUDIBERT, Soc. Nationale de Recherches sur le traitement des Combustibles, Franz. P. 606596 (1925), 613896 (1925), 610649 (1926), Engl. P. 271538 (1926).

molekularer Verbindungen, insbesondere höhere Alkohole, gewinnen. Die Herstellung des Synthols durch FISCHER¹⁾ mittels eines mit Alkali behandelten Eisenkontaktes hat wegen der zu großen Verschiedenartigkeit der gebildeten Produkte und der kurzen Lebensdauer des Kontaktes selbst keine weiteren Anwendungen gefunden.

Die Synthese von Alkoholgemischen mit hohem Butylalkoholgehalt ist hingegen wirtschaftlich bei Anwendung von Kontakten, die kein Fe, Ni, Co, sondern nicht reduzierbare Oxyde, dazu Kaliumverbindungen²⁾ enthalten, oder von guten Methylalkoholkontakten, welche noch mit Alkali behandelt wurden, so z. B. durch Zusatz von Kalihydroxyd oder Karbonat zu Zn — Cr-Kontakten (I. G. Farbenindustrie) oder durch Zusatz von Alkaliazetat (NATTA-Verfahren) zu ZnO-Kontakt³⁾.

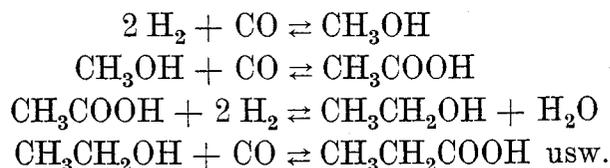
Die unter diesen Bedingungen vor sich gehenden Reaktionen sind außerordentlich komplexer Natur. Außer der Methanolsynthese und der Reaktionen, welche zur Synthese der höheren Alkohole führen, und welche durch die Gleichung:



zusammengefaßt werden können, spielen auch andere Reaktionen eine große Rolle, welche zur Bildung von Aldehyden, Ketonen usw. führen. Wegen der Bildung von Wasser nach der oberen Gleichung kommt auch die Konvertierung des CO in Betracht: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Das mit Eisen-Kalium-Kontakten erzeugte Synthol von FISCHER ist ein Beispiel solcher sehr komplizierter synthetischer Produkte, die außer den obengenannten Verbindungen auch Kohlenwasserstoffe enthalten und keine wirtschaftliche Trennung der einzelnen Bestandteile gestatten.

Einfachere Mischungen erhält man, wenn man Kontakte aus aktivem ZnO (z. B. ZnO aus Smithsonit) anwendet, das man mit Kaliumoxyd oder Karbonat tränkt. Mit einem Überschuß von H₂ erhält man aus CO mit solchen Kontakten unter hohem Druck außer Methanol auch große Mengen von höheren Alkoholen und kleine Mengen von Ketonen, Aldehyden, Säuren, usw. Der Prozentgehalt der letzteren steigt, wenn man mit Gasen arbeitet, die einen Überschuß von CO enthalten. Man kann die hohe katalytische Wirkung dieser Kontakte erklären, wenn man die theoretische Bildung der höheren Alkohole aus Wassergas betrachtet. F. FISCHER hat die folgenden Reaktionen betrachtet⁴⁾:



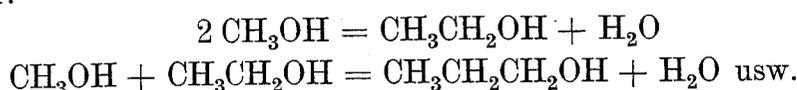
¹⁾ F. FISCHER, Conversion of Coal into Oils (1925), Benn, London.

²⁾ Badische Anil.- und Soda-Fabr., Engl. P. 238319 (1924), 313467 (1928).

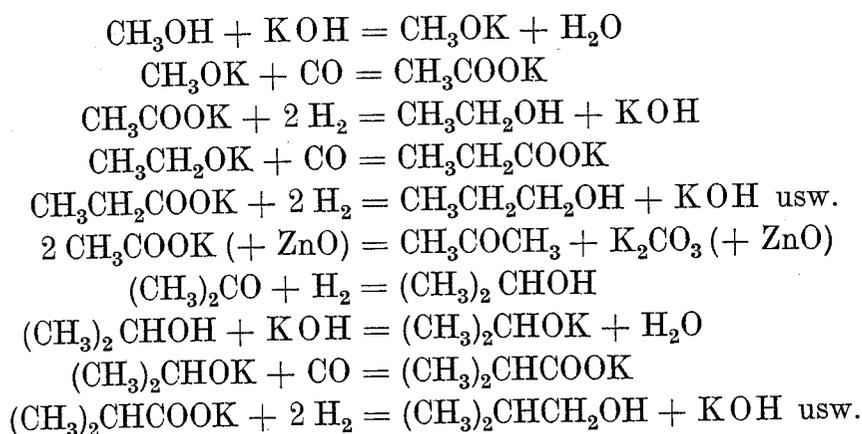
³⁾ G. NATTA, It. P. 273579, 16. 10. 1928 (24. 4. 1930), Engl. P. 340656 (16. 10. 1929).

⁴⁾ F. FISCHER und H. TROPSCH, Brennst.-Chem. 4, 276. 1923.

FROLICH¹⁾ hat außerdem behauptet, daß auch die folgenden Reaktionen stattfinden:



Solche Reaktionen erscheinen aber unwahrscheinlich, denn um die Synthese von höheren Alkoholen zu erreichen, genügt es nicht, einen gewöhnlichen Entwässerungskatalysator anzuwenden. Dagegen ist die Anwesenheit basischer Oxyde in den Kontakten unentbehrlich. Aus diesem Grunde ist angenommen worden²⁾, daß die basischen Bestandteile des Kontaktes (z. B. das Kaliumoxyd) in der folgenden Weise direkt oder mittels oberflächlicher Verbindungen an der Reaktion teilnehmen:



Es ließ sich experimentell beweisen, daß jede von diesen einzelnen Reaktionen tatsächlich vor sich geht. Aus Kaliumäthylat und Kohlenoxyd unter Druck wird Kaliumpropionat mit großer Ausbeute erhalten. Nach einer Reduktion der verschiedenen Kaliumsalze von Fettsäuren mit Wasserstoff, besonders bei Anwesenheit von ZnO, wurden sehr komplizierte Gemische erhalten, die zum großen Teil aus dem entsprechenden Alkohol der angewandten Säure bestehen³⁾. Es ist interessant, daß man aus Kaliumpropionat ein Gemisch von Iso- und n-Propylalkohol erhält. Eine Bestätigung obiger Annahme liefert die Tatsache, daß das ZnO, welches mit Kaliumacetat getränkt wurde, die Rolle eines sehr aktiven Kontaktes für die Synthese von höheren Alkoholen spielt. Außerdem enthalten die in dieser Synthese angewandten Kontakte (auch wenn sie zu Beginn nur aus ZnO und KOH oder K₂CO₃ bestanden) Salze von Fettsäuren. Die Anwesenheit von Ketonen, Aldehyden und Säuren in dem synthetischen Rohprodukt steht hiermit nicht im Widerspruch, da man durch eine thermische Zersetzung von zwei Molekülen Fettsäuren Ketone oder Aldehyde erhalten und nach Hydrierung der letzteren sekundäre oder primäre Alkohole gewinnen kann.

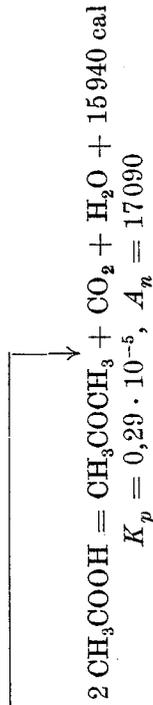
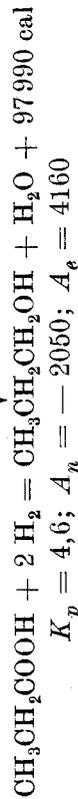
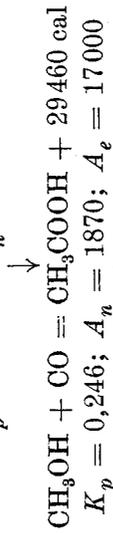
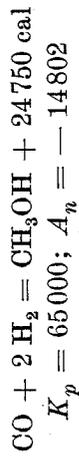
¹⁾ D. FROLICH und D. S. CRYDER, Ind. Engng. Chem. **22**, 1051. 1930.

²⁾ G. NATTA und M. STRADA, G. Chim. ind. appl. **12**, 169. 1930.

³⁾ G. NATTA und M. STRADA, G. Chim. ind. appl. **13**, 317. 1931.

Tabelle 1.

Annähernde Gleichgewichtskonstante, normale und experimentelle Affinität bei 400°.



Auf Grund dieser Tatsache hat MORGAN¹⁾ angenommen, daß die Aldehyde die erste Stufe der Synthese der höheren Alkohole seien, und daß sie bei nachfolgender Kondensation und Reduktion eine Reihe von höheren Verbindungen erzeugen. Um die Wahrscheinlichkeit von einigen oben erwähnten Reaktionen zu prüfen, hat man die verschiedenen aufeinanderfolgenden Reaktionen thermodynamisch untersucht und theoretisch mit den wenigen für die Reaktion bekannten oder interpolierten thermischen Konstanten die Gleichgewichtskonstante und die normale Affinität berechnet²⁾. Aus den experimentellen Werten, die analytisch aus einigen industriellen Versuchen zur Synthese von höheren Alkoholen entnommen worden sind, wurden die experimentellen Werte der Affinität der verschiedenen Reaktionen aus der Zusammensetzung der Gas-mischungen bestimmt, die den Reaktionsraum verlassen. (Siehe Tab. 1.)

Die experimentellen Affinitäten sind immer größer als die theoretisch berechneten, wodurch wahrscheinlich gemacht wird, daß die Reaktionen in der betrachteten Richtung erfolgen und die sonderbare Zusammensetzung der Rohprodukte der Synthese erklärt wird.

Experimentell findet man wenige Procente Äthanol, Isopropanol, n-Butanol und einen hohen Gehalt von Isobutanol und normalem Propanol (vgl. Tab. 2), ein Ergebnis, das thermodynamisch aus der beobachteten Affinität erklärlich wird, wenn man voraussetzt, daß in der betrachteten Reihe von Reaktionen diejenigen kinetisch rascher verlaufen, die höhere Affinität besitzen.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der gereinigten Gemische von synthetischen Alkoholen aus Wassergas. (Die Procente sind auf die entwässerten und methanolfreien Mischungen bezogen aus zwei verschiedenen Versuchsreihen I und II.) (NATTA und RIGAMONTI³⁾).

	I	II
Aethylalkohol	4,16	3,33
Propylalkohol	11,59	13,13
Isopropylalkohol	3,69	2,62
Butylalkohol	1,99	1,78
Isobutylalkohol	46,65	51,37
b-Methylbutanol	4,79	4,93
Andere Alkohole $K_p < 180^\circ$		
Primäre Alkohole	10,55	8,54
Sekundäre Alkohole	8,8	7,25
Alkohole von $K_p > 180^\circ$	7,78	4,26

¹⁾ G. T. MORGAN, D. V. N. HARDY und R. A. PROCTER, J. Soc. chem. Ind. 51, 1 T. 1932.

²⁾ G. NATTA, Österr. Chem.-Ztg. 40, 162. 1937; La Chimica e l'Industria 16, 185. 1938.

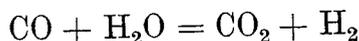
³⁾ G. NATTA und R. RIGAMONTI, G. Chim. ind. appl. 14, 217. 1932.

Für die Synthese der höheren Alkohole müssen die Reaktionsapparate aus einem gegen verdünnte organische Säuren beständigen Werkstoff hergestellt sein, welcher letztere sich auch infolge des hohen Druckes teilweise in der bei hoher Temperatur gehaltenen Apparatur kondensieren können. Jener Teil der Apparatur, der bei hoher Temperatur arbeitet, muß, wie dies auch in der Methanolsynthese der Fall ist, auch gegen Kohlenoxyd und Wasserstoff beständig sein.

Zum Unterschied der Methanolsynthese muß bei Herstellung der höheren Alkohole die Kontaktdauer eine viel längere sein, falls eine höhere Ausbeute dieser Produkte im Vergleich zur Methanolausbeute erwünscht ist. Statt eines abfallenden Temperaturdiagramms, wie im Falle der Methanolsynthese, ist ein Temperaturdiagramm mit möglichst konstanter und relativ hoher Temperatur angezeigt, da die Geschwindigkeit der aufeinanderfolgenden Kondensationsreaktionen des Methanols nur bei verhältnismäßig hoher Temperatur genügend hoch ist.

Da außerdem das sich bildende Methanol fortlaufend aus dem System infolge der weiteren Reaktionen entfernt wird, ist es nicht nötig, die Temperatur mit zunehmender Kontaktdauer herabzusetzen, um die Menge der gebildeten Alkohole zu erhöhen.

Die Synthese der höheren Alkohole gestattet die Anwendung von Gasgemischen, welche einen höheren Gehalt an Kohlenoxyd aufweisen als dies bei der Methanolsynthese zulässig wäre. Statt Gasgemischen in welchen CO und H₂ zueinander im Verhältnis wie 1 : 2 stehen, können auch Gemische im Verhältnis 1 : 1,3—1,8, also ähnlich wie im Wassergas, benutzt werden, da zufolge der Konvertierungsreaktion



CO verbraucht wird.

Dies ist eines der Gebiete, in welchen, ähnlich wie in der Krackreaktion und in der Hydrierung der Mineralöle, durch das gleichzeitige Bestehen zahlreicher Gleichgewichte die kinetischen Faktoren eine größere Rolle als die thermodynamischen spielen, und es nötig ist, die Reaktion bei genau festgesetzter Kontaktdauer und Temperatur durchzuführen, um die Bildung von vorwiegend schweren oder permanent gasförmigen Produkten zu verhindern, welche thermodynamisch unter den experimentellen Bedingungen beständiger sind.

Eine industrielle Verwertung der synthetischen Verfahren zur Herstellung höherer Alkohole aus Wassergas sollte eigentlich mit der Tatsache im Widerspruch stehen, daß sie nicht die Herstellung eines gewünschten Alkohols gestatten, vielmehr sehr komplizierte Mischungen von verschiedenen Alkoholen resultieren, deren Mischungsverhältnis sich nicht viel ändert. Nur Isobutyl- und Propylalkohol sind auf diesem Wege in verhältnismäßig großen Mengen gewinnbar.

Die Produktionsausbeute eines Alkohols wird daher meist nicht mit seinem kommerziellen Bedarf übereinstimmen. Diese Frage würde man nur durch eine

allgemeine Anwendung der überflüssigen Mengen der unverkäuflichen Alkohole als Brennstoff wirtschaftlich lösen können.

Die höheren Alkohole, z. B. der Propyl- und Butylalkohol, sind von diesem Standpunkt aus als Treibstoffe z. B. dem Methanol vorzuziehen. Ihr Gestehungspreis ist jedoch höher, da sie aus dem Methanol nach exothermen Entwässerungsreaktionen unter Gewichtsverlust gewonnen werden.

Sie zeigen aber die sehr wichtige Eigenschaft, in Benzin in jedem Verhältnis löslich zu sein und außerdem die geringe Löslichkeit des Methanols im Benzin stark zu vergrößern.

Eine der größten Schwierigkeiten, die bei der Anwendung des Methanols zur Herstellung von gemischten Treibstoffen überwunden werden mußte, war seine zu geringe Löslichkeit in den meisten Benzinen. Um das Methanol mit dem gewöhnlichen Benzin in jedem Verhältnis homogen zu mischen, muß man eine dritte Flüssigkeit hinzufügen, die die Rolle eines Bindemittels spielt. Die besten Bindemittel sind nun die Butyl-, Amyl- und Hexylalkohole.

Die synthetischen Verfahren aus Wassergas bieten außerdem die Möglichkeit, eine Mischung von Methanol und anderen höheren Alkoholen zu erzeugen, die mit Benzin in jedem Verhältnis vermengbar ist. Für diesen Zweck genügt es, Methanol mit einem Drittel seines Gewichtes mit entwässerten synthetischen höheren Alkoholen zu mischen.

Die Vergleichsversuche mit Motoren, die mit Benzin und Treibstoffen aus Methanol, höheren Alkoholen und Benzin betrieben wurden, lieferten sehr gute Ergebnisse. Trotz der geringen Verbrennungswärme des Methanols bzw. der Treibstoffe, die deswegen nicht mehr als 20—30% Alkohol enthalten sollten, ist die Wirksamkeit der Motoren sogar eher noch etwas höher und der Volumverbrauch etwas kleiner als bei der Anwendung von reinem Benzin¹⁾.

§ 10. Die Rohstofffragen für die Synthese von Methanol und höheren Alkoholen

Wegen des billigen Preises des Methanols nach der Einführung der synthetischen Verfahren und besonders wegen seiner Anwendung als Treibstoff spielt für seine technische Herstellung die Frage der Rohstoffe eine wichtige Rolle. Vom Standpunkt seiner Verwendung als teilweiser Ersatz des Benzins für Motoren könnte das Methanol alle jene Länder interessieren, die keine heimischen Erdölquellen besitzen. In Italien, wo eigentlich überhaupt keine (gute) Kohle und verhältnismäßig wenig Braunkohle gefunden wird, hat die Industrie des Methanols sich in der Richtung entwickelt, daß sie den kleinsten Verbrauch von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen ermöglicht. Daher sind die Methanolanlagen in solchen Orten errichtet worden, wo man Sauerstoff als unbenütztes Nebenprodukt

¹⁾ G. NATTA, *La Chimica e l'Industria* **20**, 185. 1938; *Österr. Chem.-Ztg.* **40**, 162. 1937.

anderer Industrien für die Erzeugung von Kohlenoxyd und Wasserstoff (nach Vergasung von Kohle) anwenden konnte.

Die Vergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf weist einige wichtige Vorteile gegenüber anderen Methoden auf, besonders für die Erzeugung von Gasen für chemische Synthesen. Die große Einfachheit des Betriebes, die hohe thermische Ausbeute des Vergasungsverfahrens, die Gewinnung eines stickstoffarmen Gases bei ununterbrochen laufendem Betrieb sind die wichtigsten Vorteile des Verfahrens bei Vergasung der festen Brennstoffe mittels Sauerstoff.

Obwohl Stickstoff nicht an der Reaktion teilnimmt, kein eigentliches Gift für die Kontakte ist und nur als indifferenten Bestandteil wirkt, ist seine Anwesenheit in den Gasen immer schädlich, weil er den Partialdruck der reagierenden Gase um so mehr herabsetzt, je mehr er sich im Kreislauf nach Verschwinden der reagierenden Gase anreichert. Die Leistung eines bestimmten Kontaktraumes ist der zweiten Potenz des Partialdruckes von H_2 und CO proportional.

Je größer der Anfangsprozentgehalt der indifferenten Gase ist, desto größer muß auch der Anteil des Gesamtgases sein, der als Restgas entfernt werden soll. Auch das Methan ist hier als indifferentes Gas zu betrachten. Bis jetzt hat man in Italien den Sauerstoff in denjenigen Fällen, wo er ein unbenütztes Nebenprodukt anderer Industrien darstellt, für die Vergasung des Kokes oder anderer Kohlenarten, z. B. Holzkohle angewendet.

Die neuen Anlagen zur Gewinnung von O_2 aus Luft durch Luftfraktionierung, die je nach der Größe der Anlage nur 0,4 oder 0,5 kW pro Kubikmeter und keine vorhergehende chemische Reinigung der Luft verlangen¹⁾, ermöglichen einen so billigen Preis des Sauerstoffs, besonders bei großen Leistungen, daß die Frage der Vergasung der Kohle mittels Sauerstoffs interessant sein kann, auch wenn O_2 eigens zu diesem Zweck hergestellt wird. Bei der neuen Anlage genügt eine Kompression (des größten Teils) der Luft, die man zu zerlegen wünscht, bis 5 Atm. Dieser Umstand erklärt den geringen Verbrauch an Kraft. Der Preis des Sauerstoffes beträgt, wenn man den Kraftverbrauch, die Betriebskosten und die Amortisation der Anlage in 10 Jahren mit berücksichtigt, ungefähr 2 Pf. pro Kubikmeter. Zieht man in Betracht, daß die Generatoren nur 0,14—0,18 m³ Sauerstoff pro Kubikmeter erzeugten Gases brauchen, so werden die Kosten des Sauerstoffes mit etwas weniger als 0,3—0,4 Pf. an den Kosten des Kubikmeter erzeugten Gases teilnehmen. In der folgenden Tabelle wird der Verbrauch von Brennstoff, von Sauerstoff und von Wasserdampf mit der Zusammensetzung der mit Sauerstoffgeneratoren erzeugten Gase verglichen.

Die gewünschte Temperatur wird durch ein bestimmtes Mischungsverhältnis zwischen H_2O Dampf und O_2 erhalten. Bei konstanter Temperatur und Gasleistung hat das Verhältnis H_2 zu CO wegen des ununterbrochenen Betriebes der mit Sauerstoff betriebenen Generatoren einen konstanten Wert.

¹⁾ Chemie-Ingenieur Bd. III/1 S. 525.

Tabelle 3.

 Vergasung von Brennstoffen bei niedrigen Temperaturen mittels Sauerstoffs und H₂O-Dampf.

Zusammensetzung des Gases:	Holzkohle %	Koks %	Anthrazit %
CO ₂ + H ₂ S	25—28	29—30	26
CO	23—24	22—23	24
H ₂	46—47	45—46	47
CH ₄ + N ₂	3—4	1—2	3—4
Verbrauch von:			
Brennstoff kg pro m ³ Gas	0,4	0,35	0,3—0,35
Dampf kg pro m ³ Gas	0,8	1,25	1,0
Sauerstoff m ³ pro m ³ Gas	0,15	0,175	0,152
Leistung des Generators: m ³ Gas pro m ² Querschnitte	700—1000	300—500	—
kg Brennstoffverbrauch pro kg Methanol	1,4—1,5	1,3—1,4	1,2—1,3

Um für das Verhältnis zwischen H₂ und CO den Wert 2 zu gewinnen, muß man bei verhältnismäßig niedriger Temperatur arbeiten, die sich mit der Reaktionsfähigkeit der Kohle ändert. Auch ändert sich mit dieser das zu verwendende Verhältnis H₂O zu O₂, um die gewünschte Zusammensetzung des Gases zu gewinnen. Man kann aus diesen Angaben leicht die Überlegenheit der Methode der Vergasung der Brennstoffe mit Sauerstoff erkennen¹⁾.

Infolge der großen Entwicklung der Methanolsynthese hat man sich nach billigeren Rohstoffen, als es Koks ist, umgesehen, d. h. man hat versucht, Kokereigas zu verwenden und auch direkt von Braunkohle auszugehen.

Leider konnte aus den Kokereigasen keine geeignete Gasmischung für die Methanolsynthese gewonnen werden, da der Gehalt an CO im Verhältnis zu Stickstoff zu klein ist. Die direkte Trennung dieser zwei letzten Bestandteile ist wegen ihres fast gleichen Siedepunktes sehr schwierig. Zwar ist die Entfernung von Spuren CO aus H₂-N₂-Mischungen bei der NH₃-Synthese technisch möglich und wird durch Auswaschen mittels flüssigem N₂ erreicht. Es ist aber nicht möglich, den N₂-Gehalt durch Auswaschen mittels flüssigem CO zu beseitigen. Durch Zerlegung einer geeigneten Mischung von Wassergas und Kokereigas könnte man ein für die Methanolsynthese geeignetes Verhältnis von CO zu H₂ gewinnen, aber die so erhaltenen Gase würden unvermeidlich einen

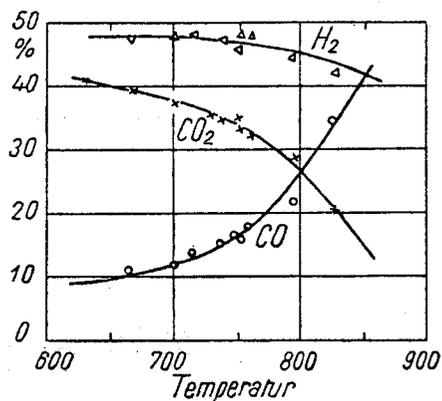


Fig. 19. Zusammensetzung des Wassergases als Funktion der Vergasungstemperatur (nach Entfernung des Wasserdampfes).

¹⁾ G. NATTA und M. STRADA, G. Chim. Ind. appl. 14, 76. 1932.

gewissen Gehalt an N_2 haben, der eine wirtschaftliche Anwendung des billigen Kokereigases für die Methanolsynthese in Frage stellt.

CLAUDE hat vorgeschlagen aus Kokereigas Methanol bei sehr hohem Drucke (1000 Atm.) zu gewinnen, um das Kohlenoxyd zu beseitigen und die Restgase der Methanolsynthese zur Ammoniaksynthese zu verwenden.

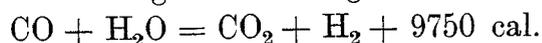
Wichtige CO-Quellen könnten noch die Gase der elektrothermischen Verfahren zur Herstellung von Eisenlegierungen und von Calciumcarbid sein. Leider hat sich bis jetzt keiner der angewandten Carbidöfen für die Gewinnung des als Nebenprodukt anfallenden CO als gut geeignet erwiesen. Außerdem hat die Calciumcarbidindustrie im allgemeinen keinen das ganze Jahr dauernden Betrieb, da sie nur sehr billige Wasserkraft anwenden kann, die im allgemeinen nur einen Teil des Jahres verfügbar ist. Die Anlagen zur Methanolsynthese, die eine verhältnismäßig große Kapitalsanlage erfordern, sollen dagegen in ununterbrochenem Betrieb arbeiten.

Aus den elektrothermischen Öfen zur Herstellung von speziellen Eisenlegierungen hat man in Italien und auch in anderen Ländern schon die als Nebenprodukt anfallenden CO-haltigen Gase für thermische Zwecke ausgenützt. Sie enthalten bis 80—85% CO und einige Prozente H_2 . Ihre Anwendung für organische Synthesen nach teilweiser Umsetzung von H_2O -Dampf mit CO zu H_2 ist prinzipiell möglich, trotz der Schwierigkeit, ein organisches Fabrikationsverfahren mit einem Unternehmen der Schwerindustrie unmittelbar zu verbinden.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß viele Nebenprodukte anderer Industrien und verschiedene Rohstoffe für die synthetische Herstellung des Methanols anwendbar sind. Besonders für eine sehr große Leistung der Anlagen, welche z. B. die Gewinnung von Methanol als Treibstoff verlangen könnte, ist die Verwertung von Braunkohlen mit einem der verschiedenen geeigneten Vergasungsverfahren in Betracht zu ziehen. In Ländern, die wegen der Devisenfrage und anderen wirtschaftspolitischen Gründen nach einer nationalen wirtschaftlichen Unabhängigkeit hinstreben, verfolgt man mit besonderem Interesse die Versuche zur Gewinnung von Wassergas oder anderen CO- H_2 -enthaltenden Gasgemischen aus inländischen Rohstoffen, um Methanol oder synthetische Kohlenwasserstoffe (FISCHER) zur Anwendung als Treibstoff herstellen zu können.

§ 11. Konvertierung des Wassergases

Eine Reaktion in der Gasphase, welche ohne Volumenänderung stattfindet, ist diejenige der Konvertierung des Wassergases:



Obwohl der Druck, wenn man die Gase als ideal betrachtet, nicht die Gleichgewichtsbedingungen beeinflußt, sind dessenungeachtet in den letzten Jahren industrielle Anlagen von erheblicher Leistungsfähigkeit geschaffen worden, in welchen die Konvertierung unter Druck durchgeführt wird. Die ersten Anlagen wurden unter einem Druck von 4—5 Atm. betrieben, in den neueren

Anlagen wurde der Druck sogar auf 15—30 Atm. erhöht. Die Gründe, welche für die Errichtung von Konvertierungsanlagen unter Druck maßgebend waren, können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- 1) Die Tatsache, daß das in der Konvertierung gebildete CO_2 unter Druck entfernt wird. In diesem Fall wird für die Kompression des CO_2 keine Energie aufgewendet, da vor der Reaktion nur das CO komprimiert wird, und der Wasserdampf gleich mit dem nötigen Betriebsdruck erzeugt wird.
- 2) Die Abmessungen der Apparatur, das Gewicht des Kontaktes, sowie die wärmeübertragenden Oberflächen können kleiner gehalten werden.
- 3) In der Konvertierung wird weniger Dampf verbraucht, als dies bei gleichem katalytischen Volumen ohne Druck der Fall wäre, wobei man sich außerdem infolge der längeren Kontaktdauer den Gleichgewichtsbedingungen besser nähert.

Wenn man die Gase als real ansieht, ergibt sich, daß der Druck infolge des etwas größeren Reaktionsvolumens einen leicht ungünstigen Einfluß ausübt (Fig. 20); in der Praxis jedoch kann dieser Umstand vernachlässigt werden¹⁾.

Die derzeitigen unter Druck betriebenen Konvertierungsanlagen wenden Kontakte mit mittlerer Wirksamkeit an, die kein Metall der Eisengruppe enthalten, wie dies in der Konvertierung bei Niederdruck der Fall ist, um zu verhindern, daß auch andere Reaktionen, welche durch hohe Drucke begünstigt werden, beispielsweise die Synthese des Methans, stattfinden. Die Kontaktmassen, welche früher zur Anwendung kamen, bestanden aus mit Alkali behandeltem MgO ²⁾. Die Kontakte aus ZnO ³⁾ sind zwar wirksamer, aber schwefelempfindlicher.

Um zu verhindern, daß die Wärmeentwicklung während der Reaktion die Temperatur zu sehr steigert, wodurch das Gleichgewicht sich in ungünstiger Weise verschieben würde, wurden die ersten Konvertierungsanlagen wie folgt ausgeführt:

Zwischen den zwei katalytischen Kammern, von welchen die erstere bei höherer Temperatur arbeitet, um hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, während die zweite die bei niedrigerer Temperatur starke Verschiebung des Gleichgewichtes in günstiger Richtung ausnützt, wird ein Wärmeaustauscher eingeschaltet, welcher die Verwendung des größten Teiles der Reaktionswärme für die Vorheizung des eintretenden Reaktionsgases gestattet. Ein zweiter Wärme-

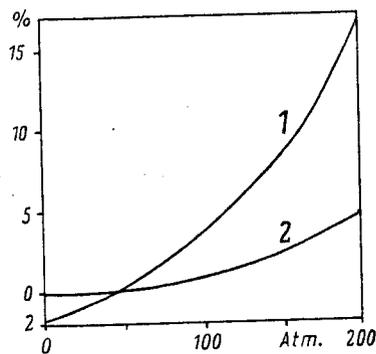


Fig. 20. Prozentuale Volumänderung in der Druckkonvertierung: Kurve 1: Gemisch aus 1 Teil CO und 1 Teil H_2O , Kurve 2: Gemisch aus 1 Teil CO , 1 Teil H_2 und 6 Teilen H_2O .

¹⁾ G. NATTA und R. RIGAMONTI, *La Chimica e l'Industria* 18, 623. 1936.

²⁾ Österreich-Am. Magnesit A. G., *Öst. P.* 142219 (1933).

³⁾ G. NATTA, *D. R. P.* 630963; *Engl. P.* 420652, 5. 6. 1934 (5. 12. 1931).

austauscher wird von den aus der zweiten katalytischen Kammer austretenden Gasen durchstrichen. Bei der zweiten katalytischen Kammer ist die Erwärmung des Gases sehr gering, da dort die Reaktion sehr langsam verläuft, und die entwickelte Wärme kaum genügt, um die Wärmeverluste zu decken. Der Zweck des zweiten Wärmeaustauschers besteht im wesentlichen darin, die erhebliche Wärme der austretenden Gase zur Vorwärmung der eintretenden Gase zu benützen.

Die neuesten Konvertierungsanlagen bestehen aus einer einzigen katalytischen Kammer mit eingebauten Wärmeaustauschern, in welchen die eintretenden Gase auf Kosten der abgeführten Reaktionswärme vorgeheizt werden. Eine weitere Regelung der Temperatur kann durch Einspritzen von Dampf in die verschiedenen Zonen des Kontaktes erreicht werden.

3. Die Druckhydrierung organischer Stoffe

§ 12. Überblick

Unter den kontinuierlich betriebenen Reaktionen, welche bei hohen Drucken bei Vorhandensein einer flüssigen Phase ausgeführt werden können, kommt der Hydrierung organischer Stoffe eine ganz besondere Bedeutung zu. Die ebenfalls wichtigen Reaktionen, welche auf der Hydrolyse unter Druck beruhen, werden meist nicht fortlaufend betrieben, und sind bereits im vorangehenden Kapitel besprochen worden. Übrigens werden diese Reaktionen unter Anwendung von mittleren Drucken und ohne feste Kontaktmassen vorgenommen. Demzufolge werden wir unsere Ausführungen nur auf Hydrier- und Reduktionsvorgänge beschränken.

Es ist nicht möglich, zwischen Hydrierung und Reduktion organischer Verbindungen eine scharfe Grenze zu ziehen, da erstere an und für sich einen Reduktionsvorgang darstellt. Technisch jedoch bezeichnet man als Reduktionsprozesse diejenigen Reaktionen, bei welchen dem Molekül Sauerstoff unter Bildung von Wasser entzogen wird, oder z. B. solche, in welchen eine Aldehyd-, Keton- oder Alkoholgruppe reduziert wird, während man als Hydrierung Reaktionen bezeichnet, welche eine Steigerung des Wasserstoffgehaltes zur Folge haben, wobei die Art der Bindung der Kohlenstoffatome im Molekül eine Veränderung erfährt, z. B. durch Sättigung einer Doppelbindung oder Spaltung einer langen Kette unter gleichzeitiger Bildung kürzerer gesättigter Ketten.

Während sich die Sättigung der aliphatischen Doppelbindungen und die Reduktion der Aldehydgruppen bei Anwesenheit eines geeigneten Katalysators und bei kaum erhöhter Temperatur vollzieht, erfordert die Spaltung der Ketten und die Reduktion der Hydroxylgruppe stark erhöhte Temperaturen. Dieser Umstand gestattet die Durchführung von stufenweisen Hydrierungen, wie z. B. im Falle des Phenols, das zuerst durch Anlagerung von Wasserstoff (ohne Angriff der Hydroxylgruppe) im Cyclohexanol übergeführt wird, und in einer weiteren

Stufe durch Wasserabspaltung in Cyclohexan. Es ist auch möglich, die Hydrierung selektiv durchzuführen in der Weise, daß nur die olefinischen Bestandteile eines Gemisches gesättigt werden, während die aromatischen unverändert bleiben. Wenn man bei sehr hohen Temperaturen arbeitet, werden die Reaktionen durch das Auftreten von Dissoziations- und Isomerieerscheinungen verwickelter, welche die Hydrierung selbst in den Hintergrund drängen können (siehe auch das folgende Kapitel: „Krackprozeß“).

Die Wichtigkeit der Hydrierung ist besonders offensichtlich, wenn man berücksichtigt, daß einer kürzlich veröffentlichten Übersicht der Weltvorkommen¹⁾ zufolge die Möglichkeit der Gewinnung von natürlichem Erdöl auf nur $5000 \cdot 10^6$ t angegeben wird, obzwar eine derartige auch nur annähernd richtige Schätzung kaum möglich ist. Wenn man aber bedenkt, daß in den letzten Jahren durch den immer steigenden Bedarf an Erdölprodukten die Gewinnung jährlich $240 \cdot 10^6$ t überschritten hat, so gelangt man zu der besorgniserregenden Feststellung, daß die bestehenden Erdölreserven aus natürlichen Quellen innerhalb von etwa 20 Jahren erschöpft sein dürften.

Gegenüber diesen begrenzten Erdölreserven verfügt man über beinahe unbegrenzte Vorkommen an festen Brennstoffen, welche auf rund 2800 Milliarden t Braunkohle und 1800 Milliarden t Steinkohle geschätzt werden, während der Weltbedarf kaum mehr als 1 Milliarde t Steinkohle und 0,18 Milliarden t Braunkohle beträgt.

Diese Zahlen allein würden genügen, um die Wichtigkeit der Umwandlung der Kohle zu Benzin ins richtige Licht zu setzen, sowie um jede Art der Veredlung der Erdölrückstände vollauf zu rechtfertigen.

Ein Erdöl, das normalerweise durch gewöhnliche Destillation 25% Benzin liefert, gibt, durch Krackdestillation, 40—50% Benzin, freilich unter Bildung von Nebenprodukten, und zwar Gas, Koks und schweren Rückständen. Durch Hydrierung kann die Benzinausbeute auf 80% erhöht werden, vorausgesetzt, daß der für die verschiedenen Reaktionen des Hydriervorganges nötige Brennstoff in anderer Weise dem System zugeführt wird.

Ein anderer Umstand, welcher die Umwandlung des Erdöls in leichte Brennstoffe rechtfertigt, ist der stetig zunehmende Kraftwagen- und Luftverkehr sowie der Einbau von Dieselmotoren in 75% der in den letzten Jahren vom Stapel gelaufenen Schiffe.

Der Vorteil, welchen die Hydrierung bietet, liegt insbesondere in der vollständigen Umwandlung des verarbeiteten Rohstoffes, ohne Bildung von festen Nebenprodukten, zum Unterschied von der Krackdestillation, wo die Menge des herstellbaren Benzins durch die gleichzeitige Bildung von Nebenprodukten herabgesetzt wird. Abgesehen von diesen eher mengenmäßigen Betrachtungen kommt den ausgezeichneten Eigenschaften der durch Hydrierung erhältlichen

¹⁾ L. PONDEVEAUX, Ind. chimique. Febr. 1938.

Produkte, welche im natürlichen Erdöl nur in sehr begrenztem Maße enthalten sind, eine große Bedeutung zu.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Vergasermotoren, bedingt durch die Entwicklung der Luftfahrt und des Kraftwagenverkehrs, haben zu einer erheblichen Steigerung der Leistung pro Hubvolumen und demzufolge zu einer größeren thermischen Ausbeute geführt, welche hauptsächlich durch eine Erhöhung des Kompressionsverhältnisses zu erreichen ist, was wiederum hochwertige Benzine mit hoher Klopfestigkeit, d. h. hoher Oktanzahl erfordert. Diese Benzine müssen, um eine gute Klopfestigkeit zu besitzen, in der Hauptsache aus aromatischen und Naphthen-Kohlenwasserstoffen, oder solchen mit sehr verzweigter Kette zusammengesetzt sein; sie sind aus dem natürlichen Erdöl nur in sehr be-

	O ₂ N ₂ S	100 C	H ₂
Kohle	15		5,5
Hochtemperaturteer	7,4		7,6
Urteer	11,5		9
Braunkohle	33,5		8,5
Teer aus Braunkohlenvergasung	9,7		11
Hochtemperaturteer aus Braunkohle	7,9		12,5
Wasserstoffarmes Erdöl	5		12,7
Wasserstoffreiches Erdöl	2		14,5
Heizöl	3,6		12,4
Pech	5		9
Reiner Asphalt	5		4,5
Schmieröl			15,2
Gasöl			15,7
Lampenöl			16,3
Benzin			16,7
Paraffin			17,3
Methan			33

Fig. 21. Wasserstoffgehalt der verschiedenen Brennstoffe bezogen auf 100 Teile Kohlenstoff.

schränktem Maße oder nur durch sehr kostspielige Umsetzungen herstellbar. Auf dem Wege der Hydrierung hingegen sind auf leichte und einfache Weise große Mengen zufriedenstellend klopfesten Benzins in sehr hoher Ausbeute herstellbar.

Um die Eigenschaften eines Kraftstoffes in Hinblick auf sein Klopfverhalten zum Ausdruck zu bringen, ist man übereingekommen, dem Isooktan, einem Kohlenwasserstoff mit ausgezeichneter Klopfestigkeit, den Wert 100 zuzuschreiben, während umgekehrt der Wert 0 dem Heptan, als dem wenigst klopfesten Kohlenwasserstoff zugeschrieben wird. Mit den zwischen 100 und 0 liegenden Werten bezeichnet man die Kraftstoffe, welche die gleichen Eigenschaften wie Gemische aus Heptan und Isooktan besitzen, wobei der darin enthaltene Prozentsatz Isooktan als Oktanzahl zum Ausdruck kommt.

Nachstehend bringen wir einige Angaben über das Klopfverhalten einiger natürlicher und bearbeiteten Benzine:

- Benzin, primär destilliert, je nach Herkunft, von Oktanzahl 42 (Midcontinent) bis 61 (West Texas),
- Krackbenzin, angesichts des bedeutend höheren Gehaltes an Aromaten im Vergleich zum Primärbenzin: Oktanzahl 65—75,
- durch Hydrierung von Kohle oder schweren Rückständen hergestellte Benzine: Oktanzahl 65—75,
- Synthese-Benzin nach dem Fischer-Verfahren (bei gewöhnlichem Druck aus Kohlenoxyd und Wasserstoff katalytisch hergestellt): Oktanzahl 47—50,
- Polymerisationsbenzin aus den Butylenfraktionen der Krackgase hergestellt: Oktanzahl 80—100.

heblichen Steigerung der Leistung pro Hubvolumen und demzufolge zu einer größeren thermischen Ausbeute geführt, welche hauptsächlich durch eine Erhöhung des Kompressionsverhältnisses zu erreichen ist, was wiederum hochwertige Benzine mit hoher Klopfestigkeit, d. h. hoher Oktanzahl erfordert. Diese Benzine müssen, um eine gute Klopfestigkeit zu besitzen, in der Hauptsache aus aromatischen und Naphthen-Kohlenwasserstoffen, oder solchen mit sehr verzweigter Kette zusammengesetzt sein; sie sind aus dem natürlichen Erdöl nur in sehr be-

Wir weisen darauf hin, daß insbesondere in den letzten Jahren eine immer steigende Nachfrage nach Kraftstoffen mit hoher Oktanzahl zu verzeichnen ist. Dieser Umstand bringt klar die große Bedeutung zum Ausdruck, welche der Hydrierung im Vergleich zu den anderen Benzinherstellungsverfahren zukommt, da durch Polymerisation von Butylenfraktionen der Krackgase nur begrenzte Benzinmengen erhältlich sind.

Außerdem kann man durch Hydrierung auch sehr hochwertige Schmieröle aus sonst minderwertigem Rohöl herstellen. Dieses Verfahren hat bereits vielfach Anwendung gefunden.

Mit den üblichen Extraktions-, Destillations- und Raffinationsmethoden ist es nicht möglich, auf die in einem bestimmten Rückstand enthaltenen Schmierölfractionen verändernd einzugreifen bzw. sie zu verbessern.

Durch die zunehmende Entwicklung der Motorisierung und durch die Tatsache, daß sich die Schmierung heutzutage unter bedeutend schwereren Bedingungen als noch vor einigen Jahren vollzieht — hohe Geschwindigkeit, Temperaturen, welche innerhalb weiter Grenzen schwanken —, benötigt man nunmehr Schmieröle mit ganz genau festgesetzten Eigenschaften, welche insbesondere ihre Schmierfähigkeit unter verschiedenen Temperaturbedingungen beibehalten müssen. Sie müssen außerdem einen erheblichen Oxydationswiderstand, einen hohen Flammpunkt und einen guten Conradsontest besitzen und dürfen bei der Erwärmung, welcher sie im Laufe des Betriebes ausgesetzt sind, keinen Kohlenbelag absetzen.

Die Schmierfähigkeit eines Öles in Abhängigkeit von der Temperatur wird als Viskositätsindex bezeichnet. Bei einem hochwertigen Öl soll die durch die Temperatur hervorgerufene Veränderung äußerst gering sein, um die Schmierung eines in Bewegung befindlichen Maschinenelementes bei verschiedenen Temperaturen zu gewährleisten, bei einem Motor z. B. sowohl beim Anlassen, also in der Kälte, als auch während des Betriebes, also bei erhöhter Temperatur.

Es wurde festgestellt, daß die Schmieröle paraffinischen Charakters einen ausgezeichneten Viskositätsindex besitzen, während der Gehalt an ungesättigten Fraktionen und an Naphthen-Kohlenwasserstoffen den Viskositätsindex herabsetzt, und damit den Schmierwert dieser Schmieröle auf bestimmte Temperaturbereiche beschränken.

Die Hydrierung der Schmieröle bietet einen doppelten Vorteil, indem sie den Bestandteilen die Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe verleiht (Umsetzung in Paraffinkohlenwasserstoffe) und die im Schmieröl enthaltenen Verunreinigungen entfernt, welche sonst durch die üblichen Raffinationsmethoden beseitigt werden müßten.

Die Hydrierung der Schmieröle ist leicht durchzuführen und vollzieht sich mit einer Ausbeute von praktisch 100% bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und ohne Rücklauf der gebildeten Produkte.

Die einzelnen Reaktionen, welche sich bei der Hydrierung von Doppelbindungen unter Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen vollziehen, sind für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe der verschiedenen Gruppen thermodynamisch untersucht worden. Die bekannten Gleichgewichtskonstanten gestatten mit genügender Annäherung die durch Hydrierung zu erreichenden Ausbeuten unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen im voraus zu bestimmen. In der folgenden Tabelle 4 bringen wir thermodynamische Angaben für einige der wichtigsten Kohlenwasserstoffe¹⁾:

Tabelle 4.

Wärmetönung und Gleichgewichtskonstanten einiger Hydrierungsreaktionen.

Reaktion	Wärmetönung cal	log K		
		bei 200	bei 300°	bei 400°
$C_6H_{12} + H_2 = C_6H_{14}$	32 000	— 8,5	— 6,1	— 2,6
$C_{12}H_{24} + H_2 = C_{12}H_{26}$	36 000	— 10,6	— 7,5	— 4,1
$C_{16}H_{32} + H_2 = C_{16}H_{34}$	37 000	— 11,2	— 8,0	— 4,4
$C_6H_6 + 3 H_2 = C_6H_{12}$	54 000	— 5,2 ²⁾	— 0,3 ²⁾	+ 4,0
$C_{10}H_8 + 5 H_2 = C_{10}H_{18}$	74 000	— 2,9	+ 3,9	+ 11,4
$C_{10}H_8 + 2 H_2 = C_{10}H_{12}$	30 000	— 1,4	+ 1,3	+ 4,4
$C_{10}H_{12} + 3 H_2 = C_{10}H_{18}$	44 000	— 1,6	+ 2,5	+ 7,1

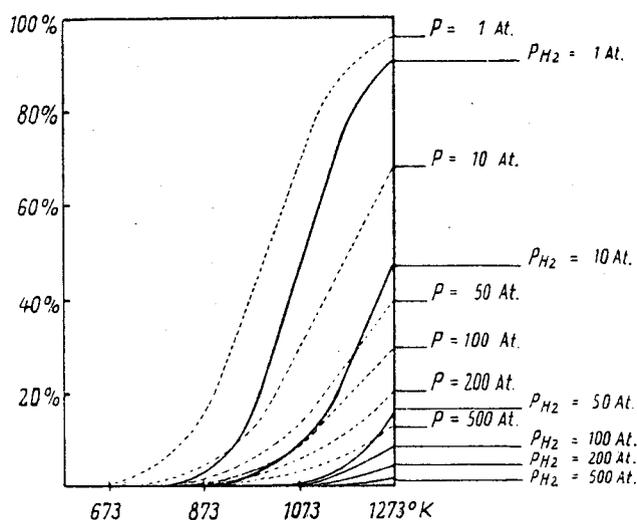


Fig. 22. Abhängigkeit des Gleichgewichtes: $C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ von Temperatur und Druck.

----- Dissoziationsgrad des C_2H_6 ,
 ————— Gleichgewichtskonzentration des C_2H_4 (in %).

Die positiven Werte der Logarithmen einiger Gleichgewichtskonstanten, insbesondere bei erhöhter Temperatur, zeigen, daß einige Hydriervorgänge, vornehmlich wenn man mit niedrigen Drücken und ohne erheblichen Wasserstoffüberschuß arbeitet, dazu neigen, im Sinne der Dehydrierung vor sich zu gehen. Dies erklärt die Anwendung der hohen Wasserstoffdrücke, um eine Verschiebung der Affinität der Reaktionen, welche unter Volumenkontraktion stattfinden, in die gewünschte Richtung zu lenken. Da mit zunehmender

¹⁾ G. S. PARKS und H. M. HUFFMAN, The Free Energies of Some Organics Compounds, New York 1932.

²⁾ Nach den LANDOLT-BÖRNSTEINSchen Tabellen, 5. Aufl., III. Eg., S. 2623 ergeben sich erheblich abweichende Werte: — 3,1 (200°), + 1,05 (300°).

Temperatur die Werte der Gleichgewichtskonstanten stets zunehmen, was einer Abnahme der Ausbeute entspricht, ist es nur durch Anwendung hoher Drucke möglich, auch bei hohen Temperaturen gute Ausbeuten zu erzielen, die gestatten, gleichzeitig auch mit sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu arbeiten.

In den Figuren 22, 23, 24 ist die Abhängigkeit der Gleichgewichte der Hydrierungsreaktionen für Äthylen, Octylen und Benzol von Temperatur und Druck wiedergegeben. Fig. 24 liefert ein typisches Beispiel für die zyklischen Kohlenwasserstoffe. Aus diesen Kurven ist ersichtlich, daß der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichtes für die aliphatische Serie klein, hingegen für die ringförmigen Kohlenwasserstoffe groß ist¹⁾. Man kann sogar, bei einem bestimmten Drucke, von einer Umkehrungstemperatur der Reaktion sprechen, so z. B. bei Drucken zwischen 80 und 100 Atm. benötigt man, um eine gute Ausbeute zu erzielen, einen Katalysator, welcher bei Temperaturen unter 400° eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit besitzt; bei höheren

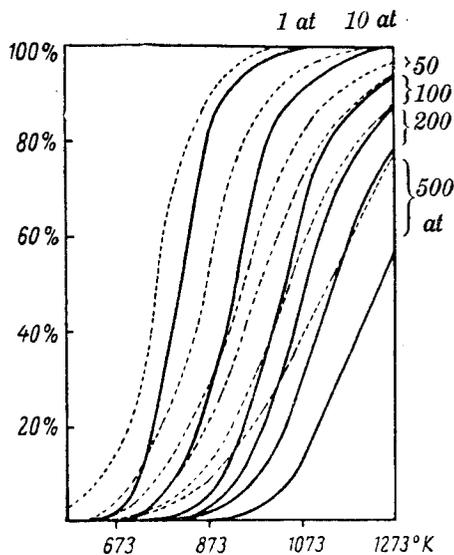


Fig. 23. Abhängigkeit des Gleichgewichtes: $C_3H_{16} + H_2 \rightleftharpoons C_3H_{18}$ von Temperatur und Druck.

----- Dissoziationsgrad des Paraffins bei bzw. 1, 10, 50, 100, 200, 500 at.
 — Gleichgewichtskonzentration des Paraffins (in %) bei einem H_2 -Druck von bzw. 1, 10, 50, 100, 200, 500 at.

Temperaturen tritt Dehydrierung ein, und nur durch Anwendung von Drucken von 200 Atm. gelingt es, auch bei 450° die Hydrierung durchzuführen.

Aus diesem kurzen Hinweis geht hervor, daß man mit Mitteldrucken auch bei niedriger Temperatur die Hydrierung durchführen kann, was freilich die Benützung eines sehr wirksamen Kontaktes voraussetzt.

¹⁾ Übrigens gelangt man zu diesem Ergebnis auch unmittelbar mittels der VAN'T HOFF'SCHEN Formel, da dann nach Tabelle 4 die Hydrierungswärmen der Aromaten meist erheblich größer sind als die der Aliphaten.

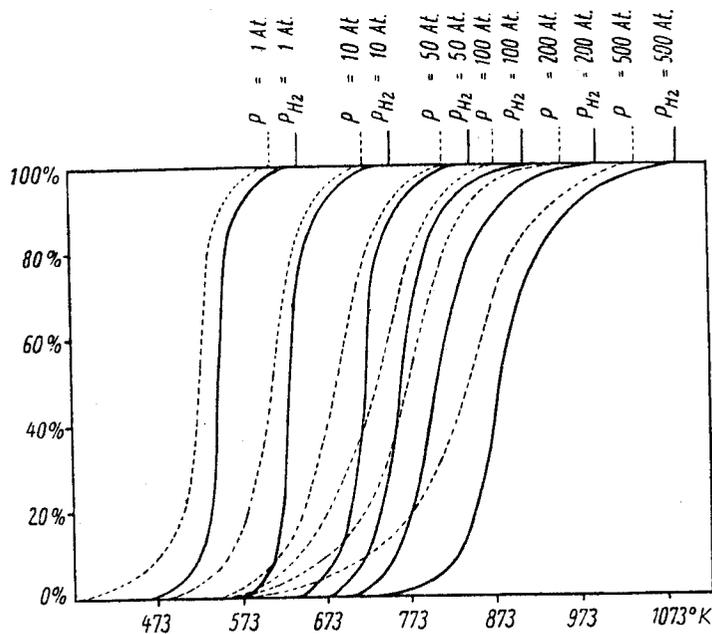


Fig. 24. Abhängigkeit des Gleichgewichtes: $C_6H_6 + 3 H_2 \rightleftharpoons C_6H_{12}$ von Temperatur und Druck.

----- Dissoziationsgrad des C_6H_{12} in %.
 — Gleichgewichtsprozentgehalt des C_6H_6 in einem C_6H_6 - und C_6H_{12} -Gemisch.

Bei zunehmender Temperatur wird das Zustandekommen anderer Reaktionen ermöglicht, auf welche der Druck entweder überhaupt keine oder eine ungünstige Wirkung hat, so z. B.:

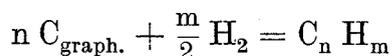
a) $C_n H_{2n+2} = C_m H_{2m} + C_p H_{2p+2}$, worin $n = m + p$ ist,
oder

b) $C_n H_{2n+2} + H_2 = C_m H_{2m+2} + C_p H_{2p+2}$.

Auf derartige Reaktionen wird im folgenden Kapitel über den Krackprozeß näher eingegangen werden, doch auch im Zusammenhange mit der Hydrierung kommt ihnen eine große Bedeutung zu.

Wir möchten darauf hinweisen, daß beim Krackprozeß die Reaktionen unter a), bei der Hydrierung die Reaktionen unter b) vorherrschen. Da auf die Reaktionen unter a) Polymerisations- und Hydrierungsvorgänge folgen können, ist es klar, daß man unter den für den Krackprozeß günstigen Bedingungen, oder mit anderen Worten, in Gegenwart kleiner Mengen Wasserstoff, zur Bildung zyklischer Kohlenwasserstoffe oder solcher mit verzweigter Kette gelangt, auch wenn das Ausgangsprodukt ein Öl mit aliphatischem Charakter war, während die Hydrierung vorwiegend zur Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen führt, es sei denn, daß das Öl schon anfänglich vorwiegend ringförmige Kohlenwasserstoffe enthielt, in welchem Falle sich die Bildung großer Mengen Naphthen-Kohlenwasserstoffe ergeben würde.

Die absolute Beständigkeit eines jeden Kohlenwasserstoffes (gegenüber dem Element) wird thermodynamisch durch die Affinität der Bildungsgleichung



festgelegt. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktionen wurde von PARKS und HUFFMAN berechnet¹⁾.

Die Logarithmen der Konstanten sind in Fig. 25 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Sie bieten einen Anhaltspunkt für die Beständigkeit jeder Verbindung.

Aus dieser Figur geht die große Beständigkeit der Paraffinkohlenwasserstoffe bei niedriger Temperatur hervor; diese Beständigkeit ist um so höher, je kleiner die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül ist. Demzufolge ist Methan als die beständigste Verbindung unter allen Kohlenwasserstoffen anzusprechen; 900° abs. nicht übersteigende Temperaturen greifen es nicht merklich an. Hingegen sind die Kohlenwasserstoffe der Olefin-Reihe und die Aromaten bei gewöhnlicher Temperatur thermodynamisch nicht beständig; ihre Beständigkeit steigt mit zunehmender Temperatur, so daß sie im Temperaturbereich zwischen 400 und

¹⁾ G. S. PARKS und H. M. HUFFMAN, The Free Energies of some organics compounds. New York 1932. Neuere von G. R. SCHULTZE herrührende Angaben finden sich in den LANDOLT-BÖRNSTEINSchen Tabellen. 5. Aufl. III. Eg. S. 2626f.; vgl. hierzu auch Chemie-Ingenieur Bd. III/1, Kap. I § 41.

500° C in dieser Hinsicht praktisch den Paraffinkohlenwasserstoffen gleichwertig werden.

Vom praktischen Standpunkte aus betrachtet sind diese Angaben über die Beständigkeit insofern von untergeordneter Bedeutung (vor allem bei niedrigen Temperaturen), da diese Reaktionen in diesem Gebiete nur sehr träge verlaufen.

Gegenüber dem Krackprozeß bietet die Hydrierung den Vorteil einer beinahe vollständigen Umsetzung der vorhandenen Kohlenwasserstoffe in leichte Fraktionen, ohne gleichzeitige Bildung fester Nebenprodukte.

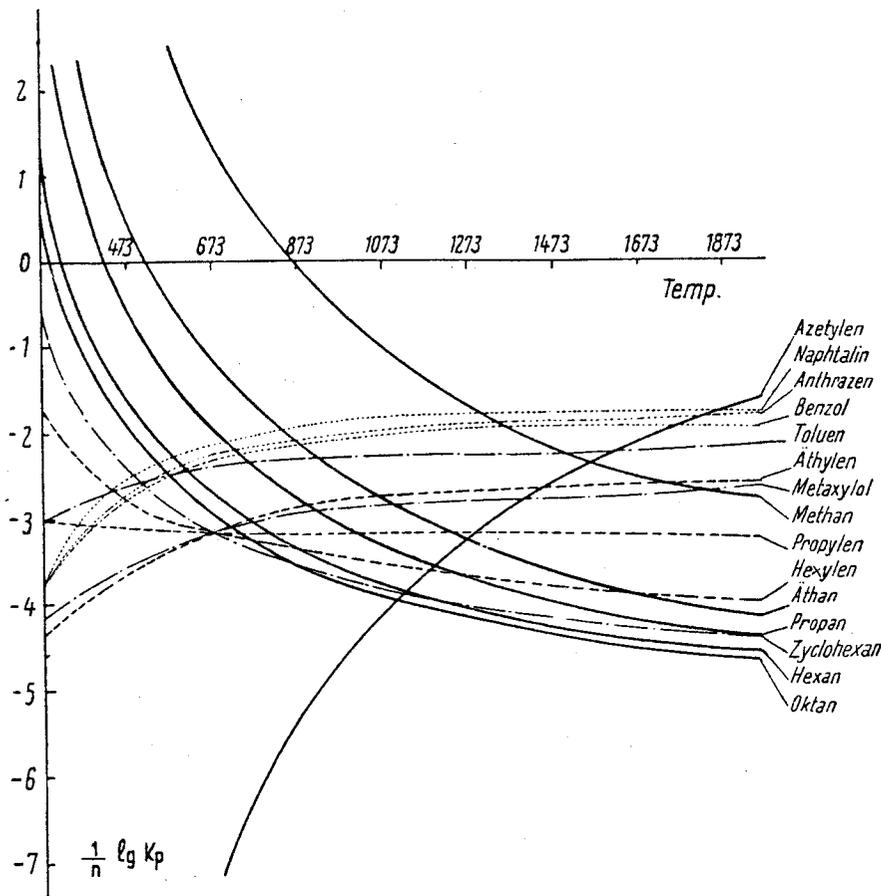


Fig. 25. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_p = \frac{p_{C_nH_m}}{p_{H_2}^{m/2}}$ einiger Kohlenwasserstoffe von der Temperatur.

Unter den normalen Arbeitsbedingungen des Krackprozesses ergibt sich, im Gegensatz zur Hydrierung, eine Wasserstoffanreicherung eines Teiles des Öles auf Kosten des anderen Teiles, welchem Wasserstoff entzogen wird: diese Dehydrierung kann sich bis zur Koksbildung steigern. Der Anfall an Koks oder an anderen schweren Produkten würde von der Kontaktmasse absorbiert werden und deren Vergiftung zur Folge haben; dies ist der Grund, weshalb der Krackprozeß gewöhnlich ohne Katalysator durchgeführt wird. Übrigens selbst bei der Hydrierung, in der sog. „Sumpffphase“, auf welche wir später noch zurück-

zukommen Gelegenheit haben werden, bei Behandlung von Stoffen mit hohem Molekulargewicht, wie Kohle, Teer oder sehr asphalthaltige Rückstände, welche von der Kontaktmasse aufgenommen werden und sie nach kurzer Zeit unwirksam machen, wird der Katalysator mit dem Hydriergut vermischt in die Kontaktkammer eingeführt und mit dem hydrierten Produkt zusammen abgeschieden und entfernt. Diese Kontaktmasse besitzt somit eine Aktivität, welche auf eine einmalige Reaktion in der Kontaktkammer begrenzt bleibt. Angesichts der großen Verdünnung und der kleinen Konzentration der sehr fein verteilten Kontaktmasse wäre die Rückgewinnung für einen nochmaligen Gebrauch ohne Wiederbelebung vom wirtschaftlichen Standpunkte aus nicht einmal lohnend.

Bei der Hydrierung organischer Stoffe, insbesondere dann, wenn die Hydrierwirkung sehr wirksam sein soll, ist man gezwungen, das Hydriergut in den Kreislauf zurückzuführen. Dies erklärt sich dadurch, daß bei einem längeren gemeinsamen Aufenthalt des schweren und des sich gebildeten leichten Produktes in der Kontaktkammer die schweren Anteile sich vollkommen zu leichten Kohlenwasserstoffen umsetzen würden; das bereits gebildete leichte Produkt würde aber infolge der hohen Temperatur einen hohen Prozentsatz gasförmiger, bei gewöhnlicher Temperatur nicht kondensierbarer Verbindungen ergeben, wodurch sich die Gesamtausbeute vom technischen Standpunkte unbefriedigend gestalten würde.

Ebenso wie beim Krackprozeß, hat man es auch bei der Hydrierung mit einem Kreislauf zu tun; während aber im ersteren Fall der Kreislauf hauptsächlich eine Herabsetzung oder eine Verhütung der Koksbildung bezweckt, kommt ihm bei der Hydrierung die Aufgabe zu, die Bildung gasförmiger Produkte zu verhindern. Falls die Hydrierung eine milde sein soll, kann die Umsetzung auch mit einem einzigen Durchsatz durch die Reaktionskammer praktisch genügen. Dies ist der Fall bei der Raffination der durch Schwefel verunreinigten Benzine, bei der Hydrierung der Naphthaline, Herstellung von Schmierölen, Hydrierung der Isooktene.

Die Hydrierungsverfahren können, sowohl was Apparatur als auch was Arbeitsbedingungen anbelangt (Druck, Temperatur, Katalysator), große Unterschiede aufweisen. Diese Unterschiede werden von der Natur des Hydriergutes und der Art des gewünschten Anfalles bedingt.

Wir werden in unseren Ausführungen die zur Hydrierung benutzten Apparaturen je nach der Art der Anwendung des Katalysators einteilen, und zwar in

- a) Reaktionen mit fein verteiltem Katalysator, und
- b) in Reaktionen mit fest angeordnetem Katalysator.

Dieser Unterschied besteht in der Hauptsache in der Inneneinrichtung des Reaktionsofens und in der Tatsache, daß im Falle des fest angeordneten Katalysators dieser in stückiger Form wie bei den Reaktionen zwischen schwer kondensierbaren Gasen zur Anwendung kommt, während er im anderen Falle fein

verteilt mit dem Hydriergut vermischt benützt wird. Dieser Unterschied ist kein absoluter, da einige Stoffe nach dem einen sowie auch nach dem anderen Verfahren hydriert werden können. Historisch betrachtet war es die Methode mit fein verteiltem Katalysator, welche zuerst, wenn auch nur bei periodischer Arbeitsweise, eine technische Bedeutung erlangte. Auf diese Weise wurden — und werden es auch vielfach noch heute — Naphthalin, Phenole und rohe Säuren aufhydriert, obwohl ihre Hydrierung auch mit fest angeordnetem Katalysator durchführbar wäre. Letzteres Verfahren eignet sich vornehmlich — in den Fällen in welchen es anwendbar ist — für kontinuierliche Arbeitsweise, welcher immer, wo es auf hohe Leistungen ankommt, der Vorzug zu geben ist.

Wie M. PIER in einer vor nicht langer Zeit erschienenen Arbeit darlegt¹⁾, neigt man immer mehr dazu, statisch angeordnete Kontakte zu verwenden, was durch die Auffindung von Katalysatoren ermöglicht wird, welche gegen den Angriff seitens bestimmter im Öl befindlicher und während der Hydrierung anfallender Verbindungen unempfindlich sind.

Bis vor kurzer Zeit war man der Ansicht, daß nur Öle, welche unter 325° überdestillieren, durch den Kontakt geleitet werden können, ohne daß letzterer von seiner Wirksamkeit einbüßt; neuerdings hat man sich aber davon überzeugt, daß nicht alle oberhalb 325° übergehenden Fraktionen die Wirksamkeit der fest angeordneten Katalysatoren beeinträchtigen, derjenigen Katalysatoren also, welche gewöhnlich in der Gasphase angewendet werden.

Heute gelingt es, Öle ganz verschiedenartiger Vorbehandlung, wie Teer- und Kracköle, sowie Vakuumdestillate die bei 400° übergehen, in Gegenwart fest angeordneter Kontaktmassen zu hydrieren, wobei manchmal der eigentlichen Hydrierung eine Vorkatalyse vorausgeht.

Der erweiterte Anwendungsbereich der fest angeordneten Kontaktmassen bietet einen erheblichen Vorteil, weil die Hydrierwirkung dank der großen Oberflächenaktivität und Konzentration des Katalysators im Vergleich zu der Menge des Hydriergutes es gestattet, viel größere Mengen Wasserstoff anzulagern, als dies in der Sumpffphase der Fall ist, in welcher der Katalysator nur in begrenzter Menge vorhanden ist.

Aus der folgenden Tabelle 5 geht hervor, daß bei der Hydrierung in Sumpffphase die Wasserstoffanreicherung für viele ganz verschiedene Verbindungen beinahe die gleiche ist, oder mit anderen Worten, daß die Hydrierprodukte aus der Sumpffphase einen Wasserstoffgehalt besitzen, welcher um einen bestimmten Betrag höher liegt als derjenige des Ausgangsproduktes. Bei der Hydrierung in der Gasphase hingegen erhält man im allgemeinen Produkte, deren Wasserstoffgehalt keine sonderlichen Verschiedenheiten aufweist, auch wenn die Ausgangsprodukte, und zwar Mittelöle, untereinander wesentlich voneinander verschieden sind.

¹⁾ M. PIER, II. Congrès Mondial du Petrole. Paris (1937); Ind. Engng. Chem. 29, 140. 1937.

Tabelle 5.
Wasserstoffgehalt in g H₂/100 g C:

	Rohöl	Braunkohlen- schwelteer	Kokerei- teer
Ausgangsprodukt	13,5	11,8	7,6
Destillationsmittelöl	15,0	12,1	7,7
Sumpffphase-Mittelöl	14,5	13,0	9,5
Benzin aus Gasphase, stark hydriert	17,9	17,6	17,0

Ein anderer Beweis der stärkeren Hydrierwirkung bei fest angeordnetem Kontakt gegenüber dem fein verteilten in der Sumpffphase findet man durch einen Vergleich der entsprechenden Fraktionen eines Rücklaufmittelöls eines Teerrückstandes. Das Mittelöl aus der Sumpffphase weist einen niedrigeren Anilinpunkt auf, welcher ein Zeichen für eine kleinere Absättigung der Kohlenwasserstoffe, oder einem kleineren Gehalte an Verbindungen der Paraffinreihe ist, weiterhin einen größeren Prozentsatz an Phenolen (in der Größenordnung von 5 gegenüber 0,1) und einen größeren Schwefelgehalt (0,2 gegenüber 0,05).

Aus folgenden Angaben, die einem Vortrag von M. PIER¹⁾ entnommen sind, ergibt sich deutlich die Temperaturabhängigkeit der Hydrierprodukte. Die Tabelle bezieht sich auf Benzine, welche aus einem mit verschiedenen Katalysatoren hydrierten Mittelöl in Gas- und Sumpffphase hergestellt wurden.

Benzin	I	II	III
Spezifisches Gewicht	0,731	0,745	0,808
Zusammensetzung:			
Paraffine %	50	37	11
Naphthene %	45	52	39
Aromaten %	4	10	48
Olefine %	1	1	2
Oktanzahl	68	76	85

Die bei niedriger Temperatur (etwa 450°) gewonnenen Benzine I und II weisen eine Ausbeute von 90% vom angewandten Ausgangsprodukt auf. Benzin II, das dank seines hohen Gehaltes an Naphthenen eine bemerkenswerte Klopfestigkeit besitzt, wurde mittels eines schwach wirksamen Katalysators gewonnen, welcher die Bildung von Isoparaffinen und gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen begünstigt. Benzin III hingegen, das sich durch einen hohen Gehalt an Aromaten auszeichnet, wurde bei höherer Temperatur als die vorhergehenden

¹⁾ M. PIER, Ind. Engng. Chem. 29, 140. 1937; II. Congrès Mondial du Petrole, Paris 1937.

hergestellt, und demzufolge ist hier die Ausbeute infolge des höheren Anfalls an gasförmigen Produkten geringer.

Der Einfluß der Druckänderung macht sich besonders bei wasserstoffärmeren Produkten in Gegenwart eines schwach wirksamen Katalysators bemerkbar. Dies ist bei der spaltenden Hydrierung der Fall, bei welcher mit Rücksicht auf die Lebensdauer des Kontaktes ein bestimmter Druck (etwa 200 Atm.) nicht unterschritten werden kann, während bei der Raffination auch kleinere Drucke genügen. Nach neuerdings veröffentlichten Angaben erhält man bei einem Gesamtdruck von 200—300 Atm. einen Partialdruck der Kohlenwasserstoffe von 5—30 Atm.

Aus der nachstehenden Tabelle 6 läßt sich die Bedeutung, welche dem Druck bei der Hydrierung in der Sumpffphase eines Steinkohleverflüssigungsmittelöls zukommt, gut erkennen.

Tabelle 6.
Gasphase.

	Sumpffphase Mittelöl	Schwach hydr. Kontakt	Stark hydr. Kontakt	Stark hydr. Kontakt
Betriebsdruck	250	250	250	600
Spezifisches Gewicht (15°)	0,942	0,888	0,856	0,829
Anilinpunkt	— 10°	23°	47°	65°
Siedebereich	200—325°	190—305°	196—300°	196—295°
Phenole %	16	0,2	0,1	Spuren
Schwefel %	0,09	0,03	0,02	0,01

Durch Anwendung geeigneter fest angeordneter Katalysatoren und einem Druck von 600 Atm. glaubt man auch asphalthältige Anteile mit höherem Siedepunkt als 325° hydrieren zu können, wobei Benzin anfällt und ein erheblicher Umsatz zu Mittelöl stattfindet.

In diesem Zusammenhange entlehnen wir abermals die nachstehende Tabelle einem Vortrag von M. PIER.

	Ausgangs- produkt	Hydrier- produkt
Spez. Gewicht	0,990	0,893
% bis 185°	6	12,0
% 185—325°	5,3	53,0
% Asphalt	6,2	0,2

Bei der Hydrierung zwecks Herstellung von Schmierölen, bei welcher normalerweise bei tieferen Temperaturen als bei Verwendung einer Sumpffphase ge-

arbeitet wird, hat sich die Anwendung eines fest angeordneten Katalysators bisher nicht durchgesetzt, auch wenn das zu behandelnde Öl mehr als 50% bei über 350° übergehende Anteile enthält.

§ 13. Verfahren mit fein verteiltem Katalysator

Dieses Verfahren findet eine kennzeichnende und wichtige Anwendung bei der Hydrierung der Rohöle und der Kohlen, welche ihrer Konstitution zufolge nicht mit fest angeordnetem Katalysator hydriert werden können, da letzterer sehr bald seine katalytische Wirksamkeit einbüßen würde. Die kurze Lebensdauer

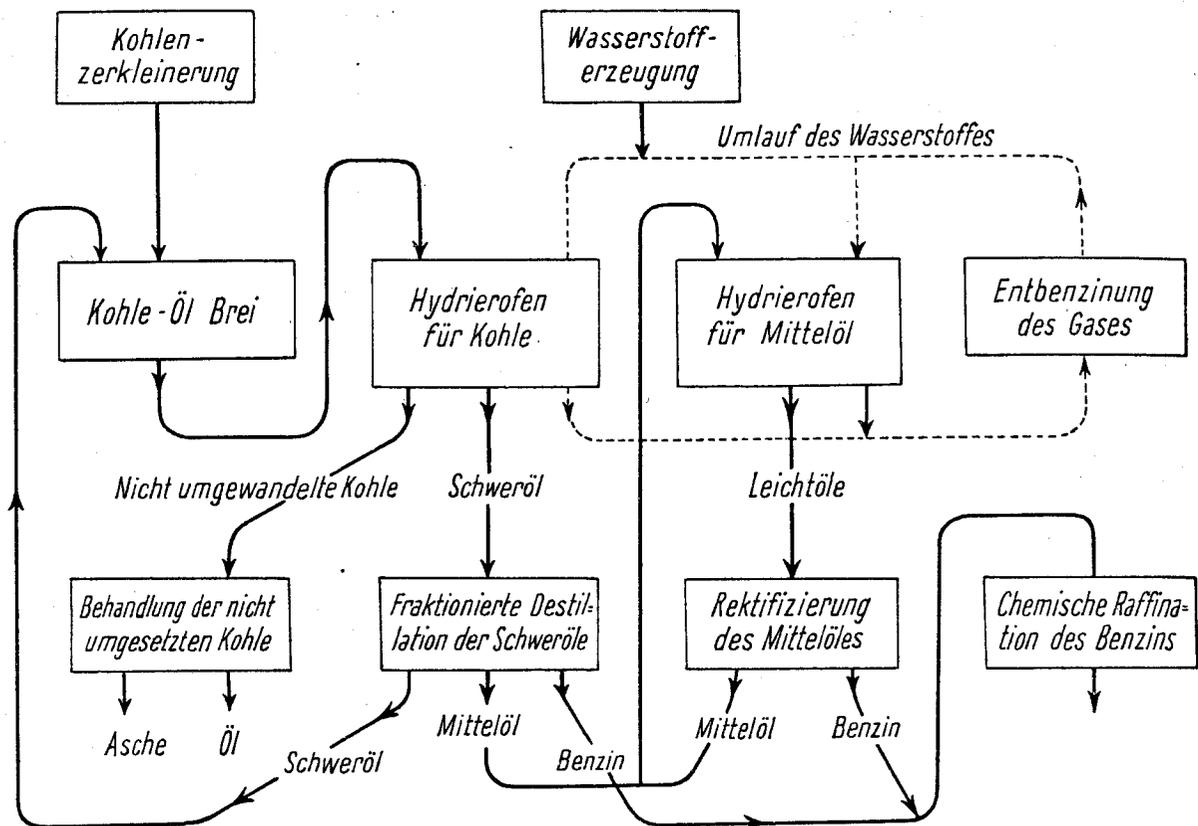


Fig. 26. Diagramm des I. G.-Verfahrens.

des Katalysators ist in diesem Falle dadurch bedingt, daß diese Rohstoffe Produkte von sehr hohem spezifischen Gewicht enthalten, welche vom Katalysator leicht absorbiert werden können, und überdies, besonders im Falle der Kohle, die Asche und besonders deren Alkaliengehalt außerordentlich schädlich wirkt.

Bei der Hydrierung der Kohle bestand eine technologische Schwierigkeit, die erst überwunden werden mußte, in der kontinuierlichen Beschickung der festen Substanz in die unter dem hohen Druck von 300 Atm. stehende Hydrierapparatur. Diese Schwierigkeit wurde in der Weise überwunden, daß die feinvermahlene Kohle mit einem schweren Öl, die aus dem eigentlichen Prozeß stammt, angerieben wurde. Zu dieser Kohle-Öl-Suspension, die leicht aufgepumpt werden kann, wird der Katalysator zugesetzt.

In Fig. 26 ist das I. G.-Verfahren für die Benzingewinnung aus Kohle schematisch dargestellt. Die Kohle wird fein vermahlen, so daß 95% durch ein Sieb mit 240 Maschen/cm² gehen; falls der Aschengehalt zu hoch sein sollte, muß die Kohle, wie dies in Billingham geschieht, erst teilweise entascht werden, um den Aschengehalt auf höchstens 2,5% zu bringen.

Die feinvermahlene Kohle wird bei 80—120° innig mit 50% schwerem, hochsiedendem Öl (Siedepunkt über 325°) und dem Kontakt angerieben; der Kohlenbrei wird auf 300 Atm. verdichtet, auf die 450—500° betragende Reaktionstemperatur aufgeheizt und mit dem Wasserstoff zusammen in den Hydrierofen eingeführt. Die Umsetzung mit dem Wasserstoff, die „Kohleerflüssigung“, geht in einem zähflüssigen Zustand vor sich, den man als „Sumpfphase“ bezeichnet.

Nach erfolgter Reaktion wird die nicht verwandelte Kohle abgeschieden und ausgeschleudert, um das Tränköl vom festen Rückstand, der bei bituminösen Kohlen in der Hauptsache aus Asche besteht, abzusondern. Das Öl, welches sowohl aus dem schweren Anreibeöl als auch aus der verflüssigten Kohle besteht, wird durch Destillation in Benzin, Mittel- und Schweröl zerlegt; letzteres kehrt als Anreibeöl in den Kreislauf zurück. Die beigefügte Kontaktmasse wird mit der Asche zusammen abgezogen; angesichts der kleinen Kontaktmenge wird von der Rückgewinnung abgesehen.

Das zwischen 180 und 325° siedende Mittelöl wird in Gegenwart von Wasserstoff bei einer etwa 10° tieferen Temperatur und dem gleichen Druck wie in der flüssigen Phase weiter hydriert. In diesem Kontaktofen, in dem die Reaktion in der Gasphase vor sich geht, kommt ein fest angeordneter Kontakt zur Anwendung, welcher in gelochte Tragkörbe eingefüllt wird. Sowohl in bezug auf Apparatur als auch auf Arbeitsbedingungen bestehen bei diesem Hydrierungsprozeß keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich der Natur des Hydrierungsgutes; z. B. ist es gleichgültig, ob dieses bei gewöhnlicher Temperatur ein fester oder flüssiger Brennstoff ist.

Die Umsetzung des Mittelöls zu Benzin beträgt für jeden Durchgang durch den Kontakt 50—60%; wird der Rücklauf der schweren Anteile mitberücksichtigt, so gelangt man zu einer Bruttogewichtsausbeute von 90%.

Durch Rektifizierung des Hydrierungsproduktes wird eine Abtrennung des nicht umgesetzten Mittelöls vorgenommen, welches gemeinsam mit dem aus der flüssigen Phase gewonnenen Mittelöl in den Gasphasenkreislauf zurückkehrt. Das erhaltene Benzin wird den üblichen chemischen Raffinationsbehandlungen unterworfen. Ähnlich wie in der Ammoniaksynthese wird der Wasserstoff durch Pumpen ununterbrochen in geschlossenem Kreislauf bei hohem Druck durch das System befördert.

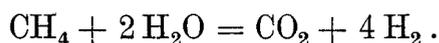
Nach der Abtrennung des Benzins enthält das Gas immer noch leichte Kohlenwasserstoffanteile, welche, einer neuerlichen Hydrierung bei hoher Temperatur unterworfen, vollständig in Gas umgewandelt werden würden, insbesondere

beim Arbeiten in einer Sumpffphase, in welcher eine hohe Reaktionstemperatur herrscht.

Falls man in flüssiger Phase arbeitet, wird das Umlaufgas zur Verhinderung weiterer Gasbildung nach Abscheidung der schwereren Hydrierprodukte gewaschen, um dadurch auch die leichtesten nicht kondensierbaren Produkte, die sonst in den Kreislauf zurückkehren würden, abzusondern. Diese Trennung wird durch Ölwäsche im Gegenstrom in einem besonderen Wäscher durchgeführt. Das Waschöl wird nach Absorption der leichten Bestandteile entspannt und erhitzt, wodurch es diese vollständig abgibt, und kehrt somit neuerdings in den Wasserturm zurück¹⁾.

Der im Zyklus durch die Kohle oder das Mittelöl verbrauchte Wasserstoff wird mittels Kompressoren kontinuierlich durch Frischwasserstoff ersetzt, wodurch der Wasserstoffdruck im System konstant erhalten wird.

Die während der Hydrierung in flüssiger sowie Gasphase gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe reichern sich im Zyklus bis zur Gleichgewichtseinstellung zwischen der sich bildenden Menge und der im Hydrierprodukt und im Waschöl gelösten Menge an. Diese gasförmigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der Entspannung der flüssigen Anteile gewonnen werden, können verschiedenen Verwendungen zugeführt werden. Häufig werden sie unmittelbar als Brennstoff benutzt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Äthan, Propan und Butan durch Kondensation abzuscheiden und diese Stoffe einzeln zu verwerten. Das übrigbleibende Methan kann mit Wasserdampf behandelt und daraus Wasserstoff für Hydrierzwecke gewonnen werden:



In den Hydrieranlagen der I. G. wird jedoch der Wasserstoff durch Umsetzung des aus Braunkohle hergestellten Wassergases mittels Dampf erzeugt.

Fig. 27 gestattet einen vollständigen Überblick des Verfahrens und zeigt die Anordnung der wichtigsten Apparaturen einer Kohlehydrieranlage. Die gleichen maschinellen Einrichtungen dienen auch für die Hydrierung von Erdölrückständen und Teer, abgesehen von den Apparaturen für das Anreiben der Kohle mit dem schweren Öl, welche für die letztgenannten Ausgangsstoffe in Fortfall kommen.

Die Injektionspumpe *c* saugt aus dem Speisebehälter *b* den Kohlebrei an, dessen Temperatur zwecks genügender Pumpfähigkeit bei etwa 80° gehalten wird. Der von den Kompressoren kommende Frischwasserstoff wird in *A* auf Betriebsdruck gebracht und vereinigt sich mit den aus den Hydrieröfen austretenden Gasen, welche durch die Pumpe *r* in Umlauf gehalten werden. Diese Gase werden in den Kohlebrei eingeleitet, nachdem sie auf Reaktionstemperatur vorgewärmt sind. Die erste Vorheizung vollzieht sich im Wärmeaustauscher *d*, bestehend aus einem hochdruckfesten Turm, dessen innerer Teil aus einem

¹⁾ Vgl. hierzu auch Bd. III/3 Kap. II.

Röhrenbündel gebildet wird. Die aufzuheizenden Produkte strömen hier dem bereits hydrierten Gute entgegen, dessen Temperatur sehr hoch ist (450—480°). Da beim Austritt aus dem Wärmeaustauscher die Temperatur des Hydriergutes noch nicht hoch genug ist, um die Reaktion einzuleiten, wird das Gasgemisch in den Vorheizer *e* geleitet, wo eine weitere Erwärmung durch Brenngase erfolgt. Die beiden Türme *f*, in welchen sich die Hydrierung vollzieht, sind durch eine besondere innere Auskleidung thermisch isoliert, wodurch die Temperatur

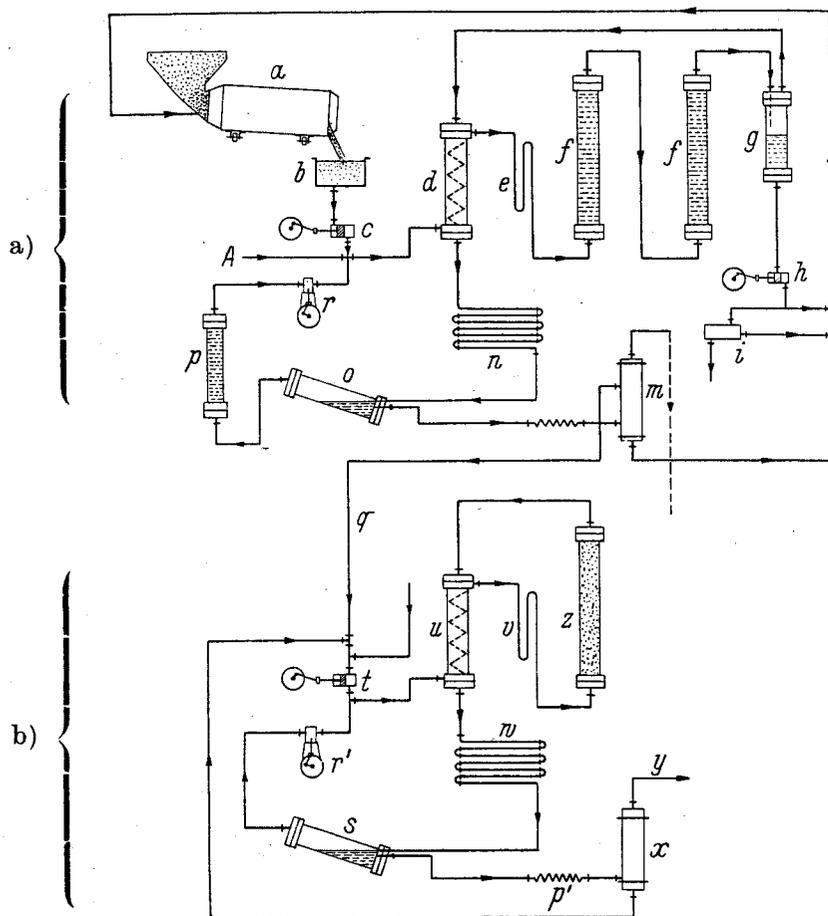


Fig. 27. Gesamtschema für die Hydrierung: a) in der Sumpffphase; b) in der Gasphase.

der Wände verhältnismäßig niedrig gehalten werden kann. Diese Türme enthalten keine inneren Apparaturen, und bezwecken lediglich den Aufenthalt der reagierenden Substanzen bei der optimalen Temperatur während der erforderlichen Kontaktdauer. Im Innenteil der Türme ist kein Aufheizsystem vorgesehen, da die Wärmeentwicklung wegen der exothermen Natur der Reaktionen genügt, um die Wärmeverluste zu decken. Um einer Überhitzung vorzubeugen, welche eine übermäßige Gasbildung zur Folge haben könnte, ist sogar durch in verschiedenen Höhen des Turmes angeordnete Pyrometer eine sehr strenge Temperaturkontrolle vorgesehen; nötigenfalls wird die Temperatur durch Einblasen von Frischwasserstoff an den überhitzten Stellen geregelt.

Beim Austritt aus dem letzten Reaktionsturm ist das Hydriergut vollständig verflüssigt, und enthält außer der Asche, falls Kohle hydriert wurde, auch die beigefügte feinverteilte Kontaktmasse und eine kleine Menge Kohle, welche sich unvermeidlicherweise einer leichten Krackung zufolge bildet. Um diese festen Bestandteile, welche im weiteren Arbeitsgange Verstopfungen verursachen könnten, auszuschalten, wird das hydrierte Gut dem Heißabscheider *g* zugeführt.

Von diesem Behälter werden die noch im Dampfzustand verbliebenen kondensierbaren Produkte in den Wärmeaustauscher *d* geleitet, wo sie ihre Wärme abgeben und auf 100° abgekühlt werden. Eine endgültige Abkühlung erfolgt weiterhin im wassergekühlten Röhrenbündel *n*, wo sich die leichten während der Hydrierung gebildeten Produkte fast vollständig kondensieren, um dann anschließend im geneigten Abscheider *o* abgesondert werden.

Die Neigung des Abscheiders bezweckt die Trennung der Flüssigkeit vom Umlaufgas so vollständig als möglich zu gestalten. Dessen ungeachtet wird ein gewisser Prozentsatz leichter Produkte im Umlaufgas zurückgehalten; während der Reaktion bilden sich außerdem, besonders wenn das Ausgangsgas stark schwefelhaltig war, Schwefelwasserstoff, welcher durch seine Anreicherung im Umlaufgas den Partialdruck des Wasserstoffs stark herabsetzen und dadurch die Hydrierungsreaktion abschwächen würde.

Aus diesem Grunde ist an dieser Stelle ein Wäscher *p* eingeschaltet, in welchem die Gase einer Berieselung mit Schweröl entgegenströmen, welches sowohl die leichten Benzinfraktionen als auch einen Teil des Schwefelwasserstoffes aufnimmt. Beim Austritt aus dem Waschturm wird das Öl stabilisiert, wodurch die leichten Fraktionen wiedergewonnen werden, während der Schwefelwasserstoff mittels einfacher Erwärmung abgeschieden wird. Das Öl selbst kann hierauf wieder in den Kreislauf zurückgeleitet werden.

Die im Wäscher *p* gewonnenen Gase werden von der Umlaufpumpe ergriffen und in den Wärmeaustauscher zurückgeführt. Die festen im schweren Öl suspendierten Bestandteile werden im Heißabscheider *g* entfernt, vom Gase befreit und anschließend in eine Schleudieranlage gebracht, wo sie vollkommen von der Flüssigkeit getrennt werden; letztere, welche ein dickflüssiges Öl darstellt, wird gegebenenfalls in den Kreislauf zurückgeleitet.

Das hydrierte Produkt, welches im geneigten Abscheider abgesondert wurde, wird entspannt, um die darin gelösten Kohlenwasserstoffe abzuscheiden. Bevor das hydrierte Öl destilliert wird, wird es stabilisiert, um es vollkommen von den noch darin enthaltenen Gasen zu befreien, und sodann in der Kolonne *m* in drei Fraktionen zerlegt: Benzin, Mittel- und Schweröl. Das Benzin benötigt weiter die üblichen Reinigungsbehandlungen um handelsfähig zu werden; das Mittelöl wird, falls es nicht direkt als Treibstoff für Dieselmotoren verwendet wird, einer weiteren Hydrierung in Gasphase unterworfen und vollständig zu Benzin umgesetzt, während das Schweröl in den Zyklus der flüssigen Phase zurückkehrt,

entweder als solches, falls Rückstände hydriert werden, oder als Peptisationsmittel beim Anteigen des Kohlenbreies.

§ 14. Hydrierung in der Gasphase

Die Hydrierung in der Gasphase unterscheidet sich, wie schon erwähnt, von der Hydrierung in der flüssigen Phase durch die Anordnung des Kontaktes, der nicht gemeinsam mit dem Hydriergut in den Reaktionsraum eingetragen wird, sondern fest angeordnet ist, d. h. sich in verschiedenen Einsatzkörben im Inneren des Reaktionsraumes befindet. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Verfahren ist durch die Tatsache gegeben, daß die während der Hydrierung in der Gasphase entwickelte Wärme, bezogen auf die Masse der reagierenden Produkte, größer ist, so daß eine besondere Vorwärmung des Reaktionsgutes, abgesehen von der normalen, in den Wärmeaustauschern vor sich gehenden, in Fortfall kommen könnte. Indessen ist in der Praxis doch eine gewisse Wärmezufuhr nötig, da nach einer gewissen Betriebsdauer die Wirksamkeit des Katalysators nachläßt; aus diesem Grunde wird die Vorwärmung der reagierenden Gase mittels elektrischer Widerstände durchgeführt, welche in den Röhren, in denen die Reaktionsgase entlangströmen, angeordnet sind.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Verfahren besteht in der Abwesenheit des Heißabscheiders in der Gasphase, welcher in der flüssigen Phase nach den Wärmeaustauschern angeordnet ist, da bei der Hydrierung des Mittelöls alle jene festen und schweren Bestandteile fehlen, welche eine Verstopfung der Röhren bewirken könnten.

Das in Gasphase gewonnene Benzin ist genügend rein und benötigt außer einer gewöhnlichen Sodawäsche keine weitere Reinigung, um handelsfähig zu sein; es ist somit sowohl was Farbe als auch was Harzbildung anbelangt vollkommen stabilisiert.

§ 15. Die für Hydrierungsapparaturen erforderlichen Werkstoffe

Während man es in der Ammoniaksynthese mit reinen Gasen zu tun hat, ist man in der Hydrierung durch die Gegenwart von Verunreinigungen gezwungen, besondere Stahlsorten zu verwenden, welche dem Angriff seitens derartiger Stoffe widerstehen. Weiterhin gibt es in der Ammoniaksynthese, ausgenommen im CLAUDE-Verfahren, keine Apparateile, welche gleichzeitig hohen Drucken und hoher Temperatur ausgesetzt sind, weil die Erwärmung der Gase mittels innerer Wärmeaustauscher und mittels im Inneren der thermisch isolierten Reaktionsapparatur angeordneten elektrischen Widerständen bewerkstelligt wird. Während nun die Hydrieröfen meist innen thermisch isoliert sind, ist dies für die Verbindungsstücke zwischen den verschiedenen Öfen, welche dem Betriebsdruck und Temperaturen von 450—500° widerstehen müssen, nicht der Fall. Außerdem werden die Heizröhren, welche die Gase auf die Reaktionstemperatur erwärmen müssen, von außen mittels abziehender Rauchgase erwärmt; um eine gute

Wärmeübertragung zu erreichen, muß aus diesem Grunde die Außenwand eine viel höhere Temperatur besitzen, als jene, auf welche das Gas vorgeheizt werden soll.

Unter diesen Betriebsbedingungen erleiden die meisten Stahlsorten durch den Wasserstoff eine Entkohlung und werden auch durch den Schwefelwasserstoff unter Bildung von Eisen- und Nickelsulfiden angegriffen, wodurch eine Verschlechterung ihrer mechanischen Eigenschaften eintritt. So mußte z. B. infolge des Angriffes seitens des Wasserstoffs ein Autoklav der „Fuel Research Board“ für diskontinuierliche Hydrierung nach 700stündiger Betriebsdauer wegen eingetretenen Bruches außer Betrieb gesetzt werden. Aus der metallographischen Prüfung der Bruchstücke ging hervor, daß das Metall einem interkristallinen entkohlenden Angriff bis zu einer Tiefe von 15 mm ausgesetzt war. Dabei hatten sich zahlreiche äußerst kleine Sprünge gebildet, durch welche der Zusammenhang zwischen den Perlit- und Ferritkristallen unterbrochen war. Es wurde festgestellt, daß, wegen der entkohlenden Wirkung des Wasserstoffs, welche sich schon bei 250° bemerkbar macht, der Angriff bei 150—200 Atm. und 450° mit einer Geschwindigkeit von 1 mm für je 1000 Betriebsstunden fortschreitet¹⁾.

Bei einem nur 24stündigen Versuch in Wasserstoffatmosphäre bei 580° und 150 Atm. mit gewöhnlichem Kohlenstoffstahl (0,25%) wurde gefunden, daß die Dehnung von 22 auf 6%, und die Bruchlast (bei gewöhnlicher Temperatur) von 48 auf 27 kg/mm² gesunken war.

Der Zusatz von besonderen Elementen, wie Chrom, Vanadin, Wolfram oder Molybdän zum Stahl bewirkt die Bildung fester Lösungen zwischen Ferrit und Eisencarbid. Die Bildung von Zementit verleiht dem Stahl eine viel größere Beständigkeit gegenüber der reduzierenden Wirkung seitens des Schwefelwasserstoffes, wodurch ersterer seine mechanischen Eigenschaften auch nach längerer Betriebsdauer unverändert beibehält.

Nach einigen von BERTHELOT²⁾ veröffentlichten Angaben besitzt eine der am häufigsten für Hydrierapparaturen benützten Stahlsorten die folgende Zusammensetzung: C = 0,12 bis 0,15%, Cr = 3,0%, Mo = 0,5%. Es ist beobachtet worden, daß dieser Cr-Mo-Stahl eine Dauerstandfestigkeit von 1% für 1000 Stunden Betriebsdauer, bei einer Belastung von 18 kg/mm² und 400° besitzt.

Bei einer Temperatur von 350° und einer Belastung von 2 kg/mm² ist die Verformung auch nach mehreren 1000 Stunden kaum merklich.

Als Material, welches bei 500—600° Anwendung finden soll, kommen die austenitischen rostfreien Stahlsorten mit 18% Cr und 8% Ni in Frage, deren Eigenschaften zu bekannt sind, als daß es nötig wäre hier näher darauf einzugehen. Diese Stähle besitzen eine viel größere Dauerstandfestigkeit als die

¹⁾ Sinnat. Jährliche Berichte über die Arbeiten des „Fuel Research Board“. Mineral Yearbook. U. S. A. 1935, 1936, 1937.

²⁾ C. BERTHELOT, Carburants de Synthèse et de Remplacement. Dunod, Paris 1936; E. AUDIBERT und A. RAINEAU, Ann. Office nat. Combustibles liquides 9, 203. 1936.

vorhin erwähnten Stahlsorten; bei einer Temperatur von 650° sind 100000 Betriebsstunden erforderlich, um eine 1%ige Dehnung unter einer Belastung von 12 kg/mm² zu bewirken.

Man benützt diese 18% Cr-8% Ni enthaltenden Stähle nur in Fällen, wenn ihre Anwendung durch hohe Betriebstemperaturen unvermeidlich ist. Unter weniger strengen Arbeitsbedingungen zieht man weniger kostspielige Stähle mit 4—6% Cr vor, welche gleichfalls noch genügend Festigkeit besitzen. Während die Stähle mit hohem Ni-Gehalt mechanisch hohen Temperaturen gegenüber beständig sind, sind sie andererseits dem Angriff des Schwefelwasserstoffs nicht gewachsen; daher ist im Falle sehr schwefelhaltiger Gase Stählen der Vorzug zu geben, die viel Cr und wenig Ni enthalten.

Weiterhin hat es den Anschein, als ob man immer mehr dazu überginge, die Hydrierröhren von innen mit einer besonderen Stahlsorte auszukleiden, womit hauptsächlich bezweckt wird, daß die Apparatur gegen hohe Temperaturen und gegen chemische Angriffe unter den obwaltenden Hydrierbedingungen geschützt wird.

Es folgt die Zusammensetzung einiger Stahlsorten, die sich für solche innere Auskleidungen eignen:

C	Si	Cr	Va	Mo	Ni
%	%	%	%	%	%
0,25	2,0	6,0	0,2	0,5	—
0,25	2,0	9,0	—	0,7	—
0,25	1,0	14,0	—	—	—

Folgende Stahlzusammensetzungen eignen sich für den Hydrierkörper selbst:

C	Si	Cr	Va	Mo	Ni
%	%	%	%	%	%
0,35	2,0	3,0	—	0,6	0,3
0,2	2,0	2,0	—	0,5	0,15
0,25	2,0	2,5	—	0,8	0,2
0,2	2,0	1,0	0,5	0,8	—

§ 16. Hydrierungskatalysatoren

Die Hydrierung von Brennstoffen erfordert die Anwendung von giftbeständigen Katalysatoren, die vor allem gegen Schwefelverbindungen unempfindlich sind. Aus diesem Grunde können die typischen Hydrierkontakte, d. h. die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems, keine Anwendung finden, da diese unter den gewöhnlichen Arbeitsbedingungen der Hydrierung sehr bald durch Verwandlung in Sulfide unwirksam werden. Diese Umsetzung, durch die das Volumen vergrößert wird, setzt überdies die Porosität und demzufolge die Wirksamkeit des Kontaktes herab. Das Problem wurde durch Anwendung von Sulfiden der

Metalle der 6. Gruppe gelöst, welche die Eigenschaft besitzen, sich zu Sulfiden entsprechend der niedrigeren Valenz der betreffenden Metalle umzuwandeln.

In einigen Fällen ist es nicht einmal nötig, von vornherein Sulfide zu verwenden, sondern von den entsprechenden Oxyden oder Salzen, welche sich während der Katalyse infolge der anwesenden Schwefelverbindungen in Sulfide verwandeln. Die am häufigsten angewandten Katalysatoren bestehen aus Wolfram- und Molybdänverbindungen.

Es wurden Kontakte mit stärkerer oder milderer Hydrierwirkung vorgeschlagen, je nach der Art der Produkte, die hergestellt werden sollen, und zwar kräftig hydrierende, falls ein Benzin mit vorwiegend paraffinischem Charakter und entsprechend niedriger Oktanzahl hergestellt werden soll, und schwächer hydrierende für die Herstellung eines Benzins mit vorwiegend zyklischem Charakter und daher höherer Oktanzahl. Bei der Hydrierung in der Sumpffphase benutzt man häufig kleine Mengen von äußerst fein verteilten Verbindungen der Elemente der 4. Gruppe (1⁰/₀₀ auf das Gewicht des Öles bezogen), insbesondere Zinnhydroxyd oder Zinnoxalat. Es scheint, daß man im Falle des Oxalates sogar mit Mengen auskommt, welche nur 0,3⁰/₀₀ des Hydriergutes entsprechen.

Wie aus zahlreichen Versuchen hervorgeht, übt auch die Natur des Kontaktträgers einen erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion aus, insbesondere im Falle der Anwendung von Bauxit, welcher manchmal einige Prozente Titan enthält, dem anscheinend selbst eine katalytische Wirkung zukommt.

Die Hydrierung in Gasphase erfordert fest angeordnete Katalysatoren, welche folgenden Forderungen genügen müssen: 1) Eine hohe mechanische Festigkeit; 2) Hohe Porosität und geeignete Korngröße; 3) Hohes Wärmeleitvermögen; 4) Leichte Wiederbelebung, ohne dabei zu zerfallen. In vielen Fällen lassen sich diese Eigenschaften durch Verwendung eines kräftigen Trägers erreichen, obzwar nunmehr die wirksamsten Kontakte ohne Trägersubstanzen hergestellt werden. Für die Bereitung der fest anzuordnenden Katalysatoren verwendet man vorwiegend Verbindungen von Metalle der 6. Gruppe, wie beispielsweise Molybdän¹⁾.

§ 17. Praktische Angaben über die Kohlehydrierungsverfahren

Infolge der absoluten Zurückhaltung, welche man sich in berufenen Kreisen in bezug auf diese verhältnismäßig noch junge Industrie auferlegt, ist noch wenig über technische Einzelheiten bekannt geworden. Aus den wenigen Angaben, die dennoch in die Öffentlichkeit gedrungen sind, ist es immerhin möglich, sich ein angenähertes Bild über die besonderen technischen Kennzeichen der angewandten Verfahren zu machen.

Die Kohlen, die zu diesem Zwecke gewöhnlich zur Anwendung kommen, sind bituminöser oder braunkohlenartiger Natur. Die Tatsache, daß sie sehr reich

¹⁾ Eine Übersicht über die für die Hydrierung in Sumpffphase und in Gasphase vorgeschlagenen Kontakte ist in „C. BERTHELOT, Carburants de Synthèse et de Remplacement. Dunot, Paris 1936“ zusammengefaßt.

an flüchtigen Bestandteilen sind, bedeutet, daß sie einen höheren Wasserstoffgehalt gegenüber dem in ihnen enthaltenen Kohlenstoff besitzen, als dies in anderen älteren Kohlen, wie z. B. Anthrazit der Fall ist. Außerdem eignen sich für die Hydrierung solche Kohlen nicht, die viel Fusan (ein zellulosisches Gewebe, welches keinen mikrobischen Abbau erlitten hat) enthalten, da dieses durch Hydrierung nicht angegriffen wird. Man erachtet es als angezeigt, Kohlen mit einem Höchstgehalt von 22—25% an flüchtigen Bestandteilen zu hydrieren. Die meisten Braunkohlen besitzen eine hohe Reaktionsfähigkeit und sind reich an flüchtigen Bestandteilen, bieten aber den Nachteil, große Mengen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel zu enthalten, welche während der Hydrierung dem Prozeß große Mengen Wasserstoff entziehen. Aus diesem Grunde ist es nicht günstig, zu junge Braunkohlen zu hydrieren.

Die zu hydrierenden Kohlen sollen weiterhin auch weitgehend entascht sein, weil die Aschenbestandteile schädlich auf die Kontakte einwirken können, und ihre Anreicherung in den Hydrierapparaten ernste Übelstände zur Folge haben könnte. Man gibt daher der Hydrierung des Schwelteers meist den Vorzug sofern für den anfallenden Schwelkoks Absatzgebiete vorhanden sind.

Wir verweisen auf einige Arbeiten des „Fuel Research Board“. Diese Angaben beziehen sich auf die verschiedenen Ausbeuten, und zwar:

Hydriertemperatur: 450°, Hydrierdruck: 200 Atm.

Erster Arbeitsgang in flüssiger Phase:

Kubikmeter Wasserstoff pro Tonne behandelter reiner Kohle (ohne Asche und Feuchtigkeit berechnet): 748

Ausbeute in Litern:

Benzin mit einem Siedepunkt unter 200° pro t Kohle 135

Öl „ „ „ über 200° „ t „ 608

Insgesamt 743 l

Zweiter Arbeitsgang in Gas-Phase: Hydrierung des Öles mit einem Siedepunkt über 200°:

Kubikmeter Wasserstoff pro Tonne behandelter reiner Kohle: 648

Ausbeute in Litern:

Benzin mit einem Siedepunkt unter 200° pro t Kohle 495

Öl „ „ „ über 200° „ t „ 58,5

Insgesamt 553,5 l

Gesamtergebnis der beiden Arbeitsgänge:

Kubikmeter Wasserstoff pro Tonne behandelter reiner Kohle: 1396

Ausbeute in Litern:

Benzin mit einem Siedepunkt unter 200° pro t Kohle 630

Öl „ „ „ über 200° „ t „ 58,5

Insgesamt 688,5 l

Diese Ausbeute, welche auf eine Tonne Reinkohle bezogen ungefähr 580 kg Benzin beträgt, scheint dank der neuesten technischen Fortschritte auf 650 kg gestiegen zu sein. In dieser Berechnung ist natürlich der Brennstoff als Wärmequelle für die verschiedenen Arbeitsgänge, Wasserstoffgewinnung, Energie für Pumpen und Kompressoren usw. nicht mitberücksichtigt. Die Verflüssigung der Kohle zu Benzin erfordert nach W. I. JONES¹⁾ in den Anlagen der I. C. I. in Billingham (Gebiet von Durhan, England) eine Tonne Kohle für die Erzeugung von 200 Gallonen (908 l) raffinierten Benzins, mit einer thermischen Ausbeute von 45%, falls man auch den Kohlenverbrauch für Energie und Wasserstoffgewinnung einbezieht.

Eine ziemlich vollständige Übersicht bezüglich der Hydrierung von Erdölrückständen ist vor kurzem von I. C. Vlugter²⁾ veröffentlicht worden.

Die benützte Apparatur lehnt sich im großen ganzen an die vorhin (S. 187) beschriebene an. Aus einem Rückstand von asphaltreichen (8%) Erdöl von Venezuela wurde mittels Hydrierung in flüssiger Phase und 1,64% Wasserstoff, bezogen auf das Gewicht des Hydriergutes, erhalten:

14 Gew.-% Benzin O. Z. 61
73,7 Gew.-% asphaltfreies Gasöl
4,0 Gew.-% Rückstand.

Das Gasöl kann entweder direkt als Dieselöl verwendet oder durch Hydrierung in Gas-Phase oder Krackprozeß zu Benzin umgesetzt werden.

Besonders interessant sind die Mitteilungen, welche sich auf die vollständige Umsetzung des Rückstandes zu Benzin beziehen. Es wurde von einem Krackrückstand von Erdöl aus Irak ausgegangen, mit dem spez. Gew. 0,985 bei 50° und 9,9% Wasserstoff-, 4,6% Schwefel- und 8,1% Asphaltgehalt. Die Hydrierung in flüssiger Phase wurde bei 470—475° und einem Druck von 270 Atm. in Gegenwart einer Kontaktmenge von 0,02% durchgeführt.

Man erhielt als Konversionsprodukte:

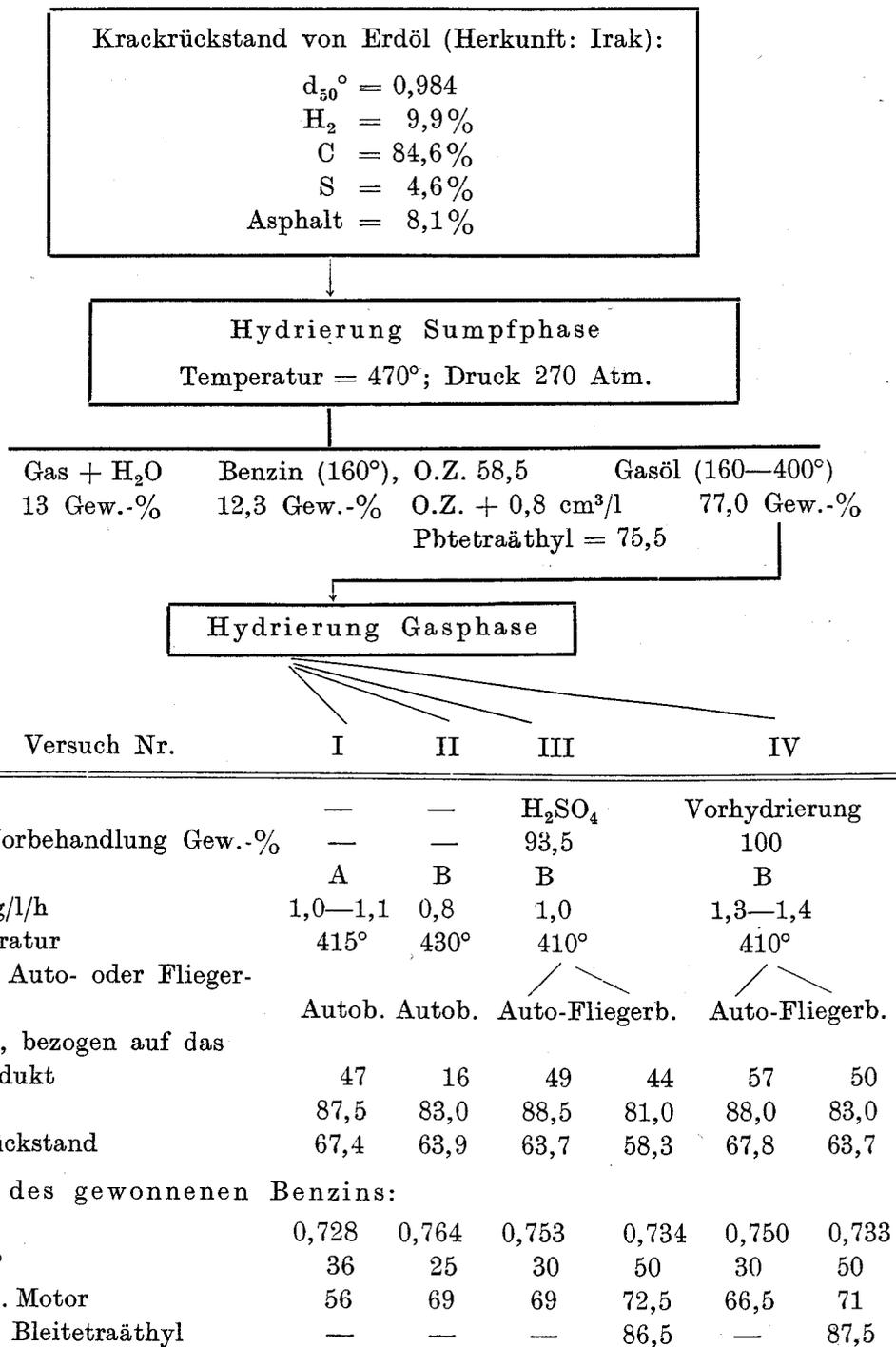
3,5 Gew.-% Schwefelwasserstoff
9,5 Gew.-% gasförmige Kohlenwasserstoffe
8,93 Gew.-% overhead Fraktionen
9,5 Gew.-% Rückstände.

Die flüssigen Fraktionen lieferten durch Destillation 12,3% bis 160° übergehenden Benzins und 77% Gasöl mit Siedepunkt zwischen 160 und 400°. Das in der flüssigen Phase gewonnene Benzin ist zufolge der Anwesenheit von Olefinen unbeständig in bezug auf Farbe und Harzbildung, und erfordert daher eine Raffination mit Schwefelsäure. Die Oktanzahl, welche nur 58,5 beträgt, kann durch den Zusatz von 0,8 cm³ Bleitetraäthyl auf 75,5 verbessert werden. Der Schwefelgehalt dieses Benzins ist nur 0,03%.

¹⁾ W. IDRIS JONES, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **13**, 321. 1934.

²⁾ I. C. Vlugter, II. Congrès Mondiale du Petrole, Paris 1937. R. 140, S. 2.

Die Hydrierung in flüssiger Phase erfolgt bei 200 Atm. und ungefähr 400°. Die Ausführungen VLUGTERS über die Hydrierung in Gas-Phase zur Herstellung von Benzinen mit verschiedener Oktanzahl sind sehr aufschlußreich. Wir entlehnen seiner Arbeit das folgende Schema:



Diese Übersicht ist klar genug, und bedarf keiner weiteren Erklärungen: A ist ein äußerst wirksamer Hydrierungskontakt, welcher die Bildung eines großen Prozentsatzes von paraffinischen und von wenig aromatischen Kohlenwasser-

stoffen bewirkt. *B* ist ein etwas schwächerer Hydrierkontakt, welcher im zweiten Versuch, der hohen Temperatur zufolge, eine ziemlich niedrige Ausbeute und einen hohen Prozentsatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen liefert; was durch das spezifische Gewicht und die Oktanzahl zum Ausdruck kommt. Der Kontakt *B* ist gegen bestimmte Polymerisationsprodukte empfindlich, welche im Mittelöl noch vor der Hydrierung vorhanden sein können (Versuche III und IV).

In den letzten Versuchen hängt die Gewinnung von Auto- bzw. Fliegerbenzin ausschließlich vom Kreislaufprodukt ab, d. h. von der Temperatur bei welcher das Hydrierprodukt abgeschnitten wird. Für Autobenzin destilliert das Kreislaufprodukt zwischen 205 und 400°, für Fliegerbenzin zwischen 150 und 400°.

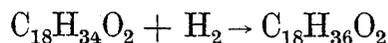
Literatur über die Hydrierung von Mineralölen.

- 1) A. SACHANEN und N. D. TILITSHEIEV, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 658. 1929.
- 2) C. KRAUCH und M. PIER, Z. angew. Chem. **44**, 953. 1931.
- 3) A. SACHANEN und B. TARASSOV, Petroleum **7**, 46. 1932.
- 4) A. N. SACHANEN und M. D. TILICHEVY, Chemistry and technology of cracking, Book Depart The Chemical Catalog Co., New York, IX, 335.
- 5) C. BOSCH, Erdöl und synthetische Benzin, Petroleum **27**, 1. 1933.
- 6) F. BERGIUS, Wld. Petrol. **2**, 282. 1933.
- 7) R. T. HASLAM, R. P. RUSSEL und W. C. ASBURY, Refiner natural Gasoline Manufacturer (Sept. 1933).
- 8) K. GORDON, Wld. Petrol. **2**, 317. 1933.
- 9) F. S. SINNAT und J. G. KING, Congrès Chim. Ind. 1934.
- 10) W. IRIS JONES, Hydrogenation of Coals, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind **13**, 321. 1934.
- 11) R. FUSSTEIG, Neue Versuche der Hydrierung einiger Mineralöle, Öster. Chemiker-Ztg. **1**, 170. Nov. 1935, Nr. 21.
- 12) M. PIER, Chem. Fabrik **8**, 45. 1935.
- 13) M. AUDIBERT, Génie civ. **108**, 514. 1936.
- 14) M. PIER, Wld. Petrol. **2**, 282, 1933.
- 15) CH. BERTHELOT, Carburants de synthèse et de remplacement. Dunod, Paris 1936.
- 16) C. CANDEA und A. MARSCHALL, Chim. et Ind. **36**, 463. 1936.
- 17) G. FAUSER, La Chimica e l'Industria **19**, 113. 1937.
- 18) G. PASTONESI, La Chimica e l'Industria **19**, 497. 1937.
- 19) CH. BERTHELOT, Technique et économie nouvelles des carburants de synthèse. Dunod, Paris 1937.
- 20) M. PIER, Coal Hydrogenation, A comparison of Hydrogenation products of coal and oil, Ind. Engng. Chem. **29**, 140. 1937.
- 21) J. C. VLUGTER, Hydrogenation de residus, notamment de residus du cracking, en carburants et en essence d'aviation, 2^e Congrès mondial du petrole, Paris 1937.
- 22) M. PIER, Syntetische Treibstoffe und Öle, 2^e Congrès mondial du petrole, Paris 1937.
- 23) M. PIER, Fest angeordneter Katalysator bei der Druckhydrierung, 2^e Congrès mondial du petrol, Paris 1937.

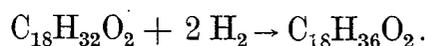
§ 18. Hydrierung der Fettsäuren und der Fette

Eine der ersten praktischen Anwendungen der Hydrierung in flüssiger Phase bezieht sich auf Öle, die aus Glyceriden von ungesättigten Säuren bestehen. Die Hydrierung beschränkte sich auf die Absättigung der Doppelbindung. Die

Durchführung dieser Hydrierung, welche die ungesättigten Säuren in gesättigte verwandelt, ist sehr einfach, so z. B. setzt sich die Ölsäure (Schmelzpunkt + 14°) in Stearinsäure (Schmelzpunkt + 69°) um:



und dementsprechend das Ölsäureglyzerid (Schmelzpunkt — 17°) in festes Stearin. In analoger Weise wird die Linolsäure zu Stearinsäure reduziert:



Die Sättigung der Doppelbindung ist stark exotherm und vollzieht sich mit einer Wärmeentwicklung von 24000 kcal/Mol, fast unabhängig vom Molekulargewicht der Säure. Die normale Affinität ($-RT \ln K_p$) ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr hoch, etwa 35000 kcal; je höher die Temperatur ansteigt, um so mehr fällt diese Affinität; wenn man unter Druck arbeitet, behält die experimentelle Affinität auch bei ziemlich hohen Temperaturen noch Werte, die eine Hydrierung mit ausreichender Ausbeute ermöglichen.

Bei Anwendung sehr wirksamer Kontakte kann man auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur arbeiten (unter 200°) so daß die Fetthärtung auch bei Drucken von 10—30 Atm. vorgenommen werden kann.

Die Hydrierung der Doppelbindung einiger höheren Säuren bewirkt die Umwandlung von flüssigen Stoffen in feste, so von Ölen in Fette, welche letztere größeren Handelswert haben und beständiger als die ersteren sind. Aus obigem Grunde ist dieses Verfahren unter der Bezeichnung „Fetthärtung“ bekannt. Die ersten zu diesem Zwecke errichteten Anlagen arbeiteten alle diskontinuierlich (mittels Einführung von Wasserstoff in einen mit dem Kontakt beschickten Autoklaven) in welchem das Öl in ständiger Bewegung gehalten war¹⁾. In neuester Zeit ist versucht worden, dieses Verfahren durch Umlauf des Hydriergutes oder dessen Lösungen und Entfernung des gehärteten Produktes zu einem kontinuierlichen zu gestalten.

Die hierbei benützten Kontakte bestehen meist aus fein verteiltem metallischen Nickel; der Wasserstoffverbrauch ist äußerst gering, kaum 1% auf das Gewicht bezogen, oder mit anderen Worten etwa 100 cbm je Tonne des behandelten Gutes. Der Wasserstoff muß hingegen rein sein und keine Schwefelverbindungen enthalten; aus diesem Grunde wird in kleineren Anlagen meist elektrolytischer Wasserstoff verwendet.

§ 19. Reduktion von Säuren zu Alkoholen

α) Überblick

Bei höherer Temperatur und Druck kann die Hydrierung der gesättigten Säuren noch weiter bis zur Bildung von Alkoholen mit gleicher Kohlenstoffanzahl getrieben werden. Diese Reaktion ist trotz ihrer Einfachheit erst kürzlich praktisch durchgeführt worden.

¹⁾ Näheres im vorangehenden Kapitel § 5 β.

Fußend auf den Vorstudien von BOEHME und SCHRAUTH¹⁾ der Deutschen Hydrierwerke und auf den Patenten der I. G.-Farbenindustrie²⁾ und der Dupont de Nemours³⁾ — wie dies aus einer Reihe von Patentansprüchen aus den Jahren 1928 bis 1932 hervorgeht — gelang es (seit 1928) auch die Carboxylgruppe der höheren aliphatischen Säuren zu hydrieren, während früher nur die Reduktion sehr niedriger aliphatischer Säuren, z. B. der Ameisensäure, durch SABATIER und durch CHRISTIANSEN²⁾ und einiger aromatischer Säuren durchgeführt werden konnte³⁾.

Die Schwierigkeit der Reduktion von höheren Säuren liegt in der Tatsache, daß diese Verbindungen zufolge ihrer geringen Flüchtigkeit sich nicht für eine Hydrierung in der Gasphase eignen, und andererseits keine starke Erhitzung ohne Zersetzung aushalten. Nur mittels sehr wirksamer Katalysatoren (Kupfer- oder Nickelchromit, oder Nickel nach RANEY), und durch Durchmischung des Hydriergutes, um den Kontakt in Suspension zu halten und neue Berührungspunkte zu schaffen, ist es gelungen, auch hochmolekulare Säuren mit guter Ausbeute zu hydrieren, wie die Palmitin- und die Stearinsäure; falls ungesättigte Säuren hydriert werden, wird gleichzeitig die Doppelbindung abgesättigt und die Carboxylgruppe in die Alkoholgruppe verwandelt. Es werden bessere Ergebnisse erzielt, wenn die Säure bei der Hydrierung mit einem Lösungsmittel, wie z. B. Äthyl- oder Butylalkohol, vermischt wird.

Zu Beginn der technischen Durchführung wurde dieses Verfahren in diskontinuierlichem Arbeitsgang, in Autoklaven und mechanischer Mischvorrichtung durchgeführt. In neuerer Zeit jedoch zieht man es vor, die Hydrierung kontinuierlich, ähnlich wie dies in der Hydrierung der Mineralöle der Fall ist, in flüssiger Phase durchzuführen. Zum Unterschiede von letzterer wird jedoch die Reaktion bei ziemlich niedriger Temperatur (200—350°) und mit Kupfer- und Nickelkatalysatoren, welche angesichts ihrer großen Empfindlichkeit gegen Kontaktgifte und insbesondere Schwefelverbindungen sich nicht für die Mineralölhydrierung eignen, durchgeführt. Die Kontakte, welche gemeinsam mit dem Hydriergut kontinuierlich in die Kontaktkammer eingetragen werden, werden durch Ausschleudern des Reaktionsgutes wiedergewonnen, in welchem sie nach dem Ausheben aus dem Kontaktraum suspendiert bleiben. Vom thermodynamischen Standpunkte ist die Hydrierung der Säuren noch nicht näher untersucht worden; für die niedrigen Molekulargewichte beträgt der Unterschied der freien Bildungsenergie zwischen Säure und Alkohol bei 25° C etwa 54000

¹⁾ W. SCHRAUTH, O. SCHENCK und K. STICKDORN, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1314. 1931; H. TH. BÖHME, D. R. P. 547649 (24. 9. 1929), 574834 (16. 7. 1931), 580139 (14. 11. 1931), 594481 (18. 7. 1930); 617542 (18. 7. 1930); 639527 (27. 1. 1930); I. G. Farbenindustrie A. G., Engl. P. 356731 (1. 3. 1930); 398982 (11. 7. 1932); Deutsche Hydrierwerke A. G., D. R. P. 626979 (7. 8. 1930), Engl. P. 355484 (3. 8. 1929); Du Pont de Nemours, Engl. P. 385625 (2. 4. 1931), 397938 (5. 3. 1931), 399848 (5. 3. 1931), 422283 (18. 8. 1932); Imperial Chemical Industries, Engl. P. 433549 (16. 2. 1934).

²⁾ D. R. P. 369574 (16. 1. 1919).

³⁾ Selden Co., Engl. P. 306471 (21. 2. 1928).

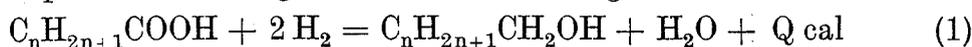
bis 55000 cal/Mol; hieraus ist dann unter Heranziehung der freien Bildungsenergie des Wassers ohne weiteres die Berechnung der Affinität der Hydrierungsreaktion von Säure zu Alkohol möglich.

β) Gleichgewichte der Reduktionsreaktionen der Fettsäuren

Infolge der Gegenwart einer flüssigen Phase (Säure + Alkohol + gegebenenfalls Lösungsmittel) stehen wir einem heterogenen System gegenüber. Theoretisch können die Gleichgewichtszusammensetzungen nicht so leicht bestimmt werden, wie dies z. B. im Falle der homogenen gasförmigen Systeme möglich ist, es sei denn, daß die Partialdrucke der verschiedenen Komponenten der flüssigen Phase bei der in Betracht kommenden Temperatur bekannt sind.

Die Dampfspannungen der Systeme Alkohol-Säure sind nicht genau bekannt, doch ist es in diesem Falle möglich, eine annähernde Berechnung durchzuführen, wenn man annimmt, daß das ganze Wasser in der Dampfphase verbleibt (was für niedrige Partialdrucke des Wasserdampfes wahrscheinlich richtig ist, da die Reduktion der Säuren bei Temperaturen von $\sim 300^\circ$ stattfindet), und das Verhältnis der Partialdrucke in Gasphase der Alkohol- und Säuredämpfe dem Verhältnis der Konzentrationen der gleichen Komponenten in flüssiger Phase annähernd proportional betrachtet werden kann.

Genaue experimentelle Angaben über die Gleichgewichte der Reaktionen



sind nicht bekannt. Der Wert Q beträgt ungefähr 8000 cal und ist unwesentlich von der Kohlenstoffanzahl der Atome im Molekül abhängig.

Die normale Affinität der Reaktion läßt sich für die Verbindungen mit kleiner Kohlenstoffanzahl auf Grund der bekannten Affinität der Bildungsreaktionen der einzelnen Komponenten, welche an der Reaktion teilnehmen, berechnen.

So z. B. entspricht für die Essigsäure die Bildungsreaktion aus den Elementen¹⁾:

$$A'_n = 105300 - 47,1 T,$$

für Äthylalkohol:

$$A''_n = 57000 - 59,8 T,$$

für Wasser:

$$A'''_n = 58350 - 12,5 T.$$

Die normale Affinität der Reaktion (1) kann daher folgendermaßen dargestellt werden:

$$A_n = R T \lg \frac{P_{C_n H_{2n+1} COOH} \cdot P_{H_2}^2}{P_{C_n H_{2n+1} CH_2OH} \cdot P_{H_2O}} = A''_n + A'''_n - A'_n.$$

Bei 300° ($T = 573$) ergibt sich z. B.:

$$A_n = -4430$$

$$\lg K_p = \frac{-A_n}{R T} \text{ und daher } K_p = 49.$$

¹⁾ G. S. PARKS und H. M. HUFFMAN, The free Energies of Some Organic Compounds. The Chem. Catalog Co., Inc. New York 1932.

Wenn in den Reaktionsapparat anfänglich für jedes Molekül Fettsäure bei einem Drucke P_0 n Moleküle Wasserstoff eingeführt werden, werden die Partialdrucke des Wasserstoffes und des Wasserdampfes unter Gleichgewichtsbedingungen folgendermaßen zum Ausdruck zu bringen sein:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \mu \frac{P_0}{n}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_0 - 2 P_{\text{H}_2\text{O}} = \left(1 - \frac{2\mu}{n}\right) P_0 \quad (1),$$

worin μ die Ausbeute der Reaktion, d. h. das Verhältnis zwischen dem gebildeten Alkohol und der anfänglich angewendeten Säure bedeutet.

Die Konzentrationen der Säure und des Alkohols in flüssiger Phase stehen dann im Verhältnis $\frac{1-\mu}{\mu}$, und man kann annehmen, daß zwischen den Partialdrucken dieser Komponenten in der Gasphase das Verhältnis $\frac{r(1-\mu)}{\mu}$ besteht, wo man r innerhalb eines gewissen Zusammensetzungsbereiches als annähernd konstant bei konstanten Temperaturen annehmen kann. Es ist also zu setzen:

$$\frac{P_{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH})_{\text{gas}}}}{P_{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{OH})_{\text{gas}}}} = r \frac{C_{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH})_{\text{fl.}}}}{C_{(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{OH})_{\text{fl.}}}} = \frac{r(1-\mu)}{\mu}.$$

Da die Partialdrucke der hohen Alkohole und der hohen Säure klein sind, wird die Zusammensetzung der flüssigen Phase in der Praxis kaum von der Menge des verflüchtigten Alkohols und Säure beeinflusst.

Für die Gleichgewichtskonstante gilt somit:

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}}}{P_{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CH}_2\text{OH}}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_p = \frac{r(1-\mu)}{\mu} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

und daher:

$$K_p = r \frac{1-\mu}{\mu} \frac{\left(1 - \frac{2\mu}{n}\right)^2 P_0^2}{\frac{\mu}{n} P_0} = r n \frac{1-\mu}{\mu^2} \left(1 - \frac{2\mu}{n}\right)^2 P_0 \quad (3).$$

Im Falle $n = 2$ vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$K_p = \frac{2r(1-\mu)^3}{\mu^2} P_0.$$

Auf diese Weise ist es möglich, die Ausbeute der Reduktion in Abhängigkeit des Anfangsdruckes des Wasserstoffes zu berechnen.

Z. B. für P (Anfangsdruck) = 300 Atm. für eine Temperatur von 300° und für $r = 2$, ergibt sich $\mu = 0,723$, d. h. die Reduktion beträgt 72,3% der in den Reaktionsapparat eingetragenen Säure.

γ) Praktische Hinweise

Um die Hydrierung der Fettsäuren zu Alkoholen durchzuführen, ist es nötig, viel höhere Drucke und auch höhere Temperaturen (250°—350°) anzuwenden,

als dies bei der Hydrierung der Doppelbindungen der Fall ist. Dessenungeachtet ist die Hydrierung nie vollständig und nähert sich den Werten, welche den Gleichgewichtskonstanten entsprechen, die um so günstiger liegen, je höher der Wasserstoffdruck und je kleiner der Wasserdampfdruck ist. Da sowohl die höheren Säuren als auch die entsprechenden Alkohole bei der Hydrierungstemperatur in flüssigem Zustand verbleiben, hängt die Ausbeute des Verfahrens vorwiegend vom Verhältnis $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ ab; dies erklärt die besseren Ergebnisse, welche sich bei Hydrierung der Säureester erzielen lassen. In diesem Falle wird das durch die Reduktion der Säuren gebildete Wasser teilweise bei der Verseifung des Esters selbst verbraucht.

Um die Reduktion praktisch durchzuführen, wird die Lösung der Fettsäuren in Alkohol (Äthyl- oder Butylalkohol, wie früher erwähnt) mit dem fein verteilten Katalysator gemeinsam in den Reaktionsraum eingeführt, der nach dem Gegenstromprinzip von Wasserstoff durchströmt wird. Letzterer tritt von unten in trockenem Zustande in den Hydrierturm ein, wird nach und nach bei der Reaktion verbraucht und reichert sich mit Wasserdampf und gegebenenfalls mit Lösungsmitteldämpfen an; daher zieht man es vor, den Wasserstoff zirkulieren zu lassen, um aus diesem mittels Abkühlung den durch die Reaktion gebildeten Wasserdampf zu entfernen, welcher dem Massenwirkungsgesetz zufolge den weiteren Verlauf der Reaktion verhindert. Die mit kontinuierlichem Betrieb erreichbare Ausbeute ist, wie das in der folgenden Tabelle zusammengestellte Ergebnis einer theoretischen Berechnung lehrt, viel größer als bei diskontinuierlichem Betrieb.

Tabelle 7.

Reduktion der Säure $C_{18}H_{36}O_2$ im Alkohol $C_{18}H_{38}O$.

Druck Atm.	Theoretische Ausbeute bei diskontinuierlichem Betrieb		Theoretische Ausbeute bei kontinuierlichem Betrieb mit Umlauf des Wasserstoffs $P_{H_2O} = 1/10 P_{H_2}$
	$n = 2$ %	$n = 4$ %	
100	63,5	86	97,0
200	69,2	91	98,5
300	72,3	93,5	99,0
400	74,2	95	99,2

Das praktische Interesse der Reduktion der höheren Säuren zu Alkoholen ist durch die Tatsache gegeben, daß die Alkohole leicht mit konzentrierter Schwefelsäure oder Sulfurylchlorid sulfoniert werden können, wobei sich Sulfonsäuren oder Schwefelsäureester bilden, deren Alkalisalze die gleichen Eigenschaften wie die Seifen besitzen, und als Reinigungsmittel benützt werden können. Sie unterscheiden sich von den gewöhnlichen Seifen dadurch, daß sie weder mit hartem

noch mit saurem Wasser Abscheidungen geben, und ihre reinigende Wirkung auch unter Bedingungen beibehalten, welche die gewöhnlichen Seifen unwirksam machen. Diese Derivate der höheren Alkohole sind daher für viele industrielle Verwendungszwecke sehr wertvoll, und es ist anzunehmen, daß ihr Verbrauch auch weiter zunehmen wird.

§ 20. Sonstige Hydrierungen

α) Hydrierung der Aldehyde

Eine Hydrierung in flüssiger Phase, welche in neuester Zeit eine große Bedeutung erlangt hat, ist die des Aldols: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{CHO}$ zu Butylenglykol $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Zum Unterschied von der Hydrierung der Säuren, welche unter Wasserbildung stattfindet, erfolgt die Hydrierung der Aldehyde unter einfacher Anlagerung von Wasserstoff an das Aldehydmolekül. Während die einfachen Aldehyde mit großer Leichtigkeit und guten Ausbeuten hydriert werden können, bietet die Hydrierung des Aldols wegen der großen Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindung Wasser abspaltet und sich in das ungesättigte Aldehyd oder Krotonaldehyd verwandelt, große Schwierigkeiten. Diese Verbindung ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$) setzt sich zu Krotonylalkohol und später zu Butylalkohol um.

Wegen der großen Leichtigkeit, mit welcher die oben angedeuteten Dehydrierungen stattfinden, muß die Reduktion des Aldols bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt werden (unter 80°); es sind daher äußerst wirksame Kupfer- und Nickelkatalysatoren in feinsten Verteilung erforderlich, wobei die Anwesenheit von Verbindungen, welche wasserentziehend wirken, zu vermeiden ist. Diese Hydrierung muß daher in flüssiger Phase mit einem sehr wirksamen Katalysator ausgeführt werden.

Bei der Reduktion des Aldols, wie übrigens aller Aldehyde, spielt die Kontrolle der Konzentration der Wasserstoffionen eine große Rolle; falls diese nämlich unter ein gewisses Maß sinkt, erfolgt die Bildung von Polymerisationsreaktionen mit hochmolekularen Reaktionsprodukten, welche sehr klebrig oder auch ganz fest sind.

Über die Thermodynamik und die Kinetik der letztgenannten Reaktionen wurden bisher noch keine Angaben veröffentlicht, obgleich diese Prozesse, von welchen einige (Hydrierung des Aldols) heute bereits großtechnisch ausgeführt werden, erhebliches Interesse besitzen.

Der Wasserstoffverbrauch beträgt theoretisch 0,25 cbm je kg Aldol, jedoch ist er in der Praxis höher, weil die Bildung eines gewissen Prozentsatzes Äthyl- und Butylalkohol nie ganz zu umgehen ist. Die Trennung dieser Alkohole vom Butylenglykol wird durch Destillation bewirkt.

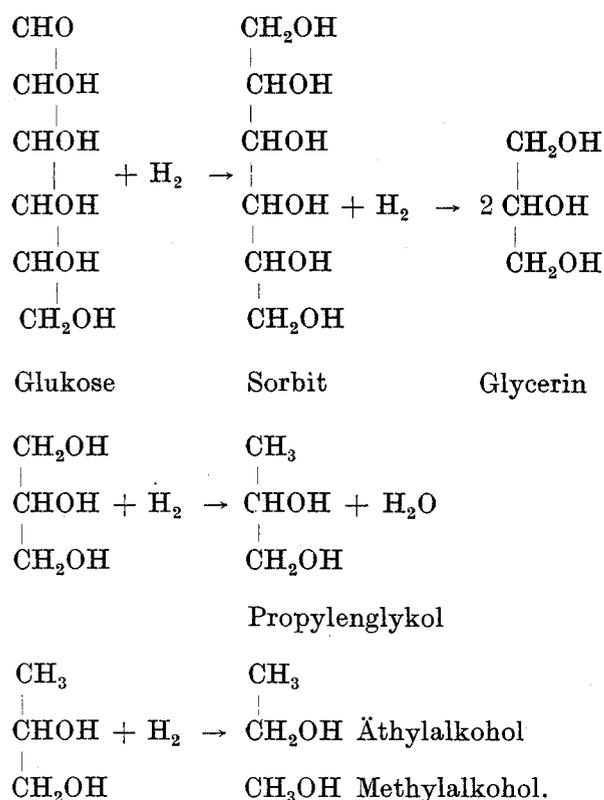
Dem Butylenglykol kommt in der Industrie des synthetischen Gummis große Bedeutung zu, weil er sich durch katalytische Dehydrierung zu Butadien umsetzt, einem Kohlenwasserstoff, welcher im flüssigen Zustande in Gegenwart von Na-

trium spontan polymerisiert, oder mit Styrol oder Akrylsäurenitril emulgiert Polymere bildet, deren Eigenschaften denen des Kautschuks nahekommen.

β) Hydrierung der Kohlehydrate

In Gegenwart von Kupfer- und Nickelkatalysatoren lassen sich die löslichen Zuckerarten und (wenn auch weniger leicht) gewisse Kohlehydrate, wie Stärke, Dextrin u. dgl. mit Wasserstoff unter Druck hydrieren¹⁾. Das erste Hydrierprodukt der Glukose ist der Sorbit, ein sechswertiger Alkohol, welcher dank seiner erweichenden Eigenschaften als Plastifizierungsmittel benutzt wird. Die Hydrierung erfolgt sehr leicht, wenn das pH der Lösung höher als 5 ist, und die Glukose sich in alkoholischer Lösung befindet. In wäßriger Lösung geht die Hydrierung viel langsamer vor sich, wahrscheinlich infolge der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser.

Bei kräftiger Hydrierung und bei höherer Temperatur erfolgt die Spaltung der Kette unter Bildung von Glycerin, und im weiteren Verlaufe von Propylenglykol, oder gar von Äthyl- oder Methylalkohol²⁾.



¹⁾ H. ADKINS, L. W. COVERT, J. physic. Chem. **35**, 1894. 1931; L. W. COVERT, R. CONNOR, H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1651. 1932; I. G.-Farbenindustrie A.-G., Franz. P. 694442 vom 25. 4. 1903; D. R. P. 544666 Kl. 120 vom 11. 9. 1925; BoehmeFettchemie Gesellschaft, D. R. P. 643588 Kl. 120 vom 22. 4. 1932; H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2808. 1931, **55**, 4772, 1933.

²⁾ W. H. ZARTMAN, H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4559. 1933; KIYOSHI YOSHIKAWA, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **25**, 235. 1934; TSUNEHARU TANNO, Bull. chem.

In flüssiger Phase mit verteiltem Katalysator und bei nicht zu hoher Temperatur (250°) ist es gelungen (G. NATTA)¹⁾, eine sehr große Umsetzung (mehr als 80% der theoretischen) zu Propylenglykol und bei niedriger Temperatur (220°—230°) zu Glycerin (50% der theoretischen)²⁾ zu erreichen. Der Kontakt wird von der Lösung des hydrierten Produktes mittels Ausschleudern getrennt, die Flüssigkeit wird abdestilliert und der Rückstand kehrt in den Kreislauf zurück. Wenn man bei hohen Temperaturen (über 300°) arbeitet, kann das Glykol weiter bis Äthyl- und Methylalkohol hydriert werden, wie auch bis zum entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Auch für die Reduktion der Kohlenhydrate zu Sorbit und zu Propylenglykol wurden anfangs diskontinuierliche Verfahren angewandt, die gegenwärtig zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit durch kontinuierlich arbeitende Verfahren ersetzt zu werden pflegen.

Soc. Japan 11, 204. 1936; I. G.-Farbenindustrie A.-G., Franz. P. 662874 vom 24. 10. 1928, D. Prior. vom 24. 10. 1927; D. R. P. 524101 Kl. 12o. vom 13. 1. 1926; Franz. P. 739951 vom 13. 7. 1932, D. Prior. vom 14. 7. 1931; It. P. 291568 vom 23. 8. 1930, D. Prior. vom 19. 3. 1930; E. I. Du Pont de Nemours Co, A. P. 1963997 vom 11. 11. 1929; 2004135 vom 23. 12. 1932; Association of american soap and Glycerin Producers inc., Franz. P. 816952 vom 28. 1. 1937, Am. Prior. vom 7. 2. 1936.

¹⁾ G. NATTA und G. ROBERTI, It. P. 345408 vom 23. 9. 1936.

²⁾ Bombrini-Parodi-Delfino, G. NATTA und R. RICAMONTI, It. Pat. Anm. N° Dom. 258/123 (23. 9. 1938).