

Dr. Feldmann, Bremen

will NH_3 -Verluste in den Abgasen der Sättiger dadurch vermeiden, dass diese Gase durch ein zweites Sättigergefäss als geschlossene Vorlage geschickt werden, das mit frischer Säure beschickt wird und durch ein Überlaufrohr mit der Glocke des ersten verbunden ist. 1)

Zimpell, Stettin.

Zur Verhinderung der Kondensation von Wasserdämpfen und damit einer Verdünnung der Sättigerlauge, werden zwei Sättiger so zusammengeschaltet, dass der zweite direkt in den ersten eingebaut wird und zwar in die Glocke desselben, sodass die heissen Abgase zunächst den zweiten umspülen und eine Kondensation von Wasser verhindern, um dann nach der Absorption im ersten in die Lauge des zweiten eingeleitet zu werden, wo die restliche Absorption der mitgeführten NH_3 -Gase erfolgt.

Im zweiten Patent werden noch einige wesentliche Verbesserungen der Absorption beschrieben und der zweite Sättiger in einen offenen und einen durch eine besondere Glocke abgeschlossenen Teil zerlegt. 2)

Bamag, Berlin.

Den gleichen Zweck wie die Patente von Zimpell, Stettin verfolgt eine Sättigerkonstruktion, bei der der zweite in den ersten eingebaute Sättiger als Tauchglocke ausgebildet ist, die durch einen heb- und senkbaren Zackenteller abgeschlossen wird, der mit dem durch Stopfbüchsen abgedichteten ebenfalls heb- und senkbaren Gaszuführungsrohr verbunden ist. Wird die Glocke und das Zuführungsrohr gehoben, so kann unbeeinflusst vom Dampfdruck des Hauptsättigers frische Säure nachgefüllt werden. 3)

Die gleiche Firma führt einen geschlossenen Sättiger ein, der eine auf- und niederbewegliche Tauchglocke besitzt, die durch Schwimmer oder Gegengewicht auf den jeweils nötigen Druckwiderstand eingestellt werden kann, um die entstehenden Druckschwankungen während des Prozesses zu beseitigen und eine gleichmässige Gasabsorption zu gewährleisten.

Gemäss dem Zusatzpatent wird zur Vermeidung von Salzkrustenbildung das Gaszuführungsrohr nicht bis zur Flüssigkeitsoberfläche heruntergeführt, sondern endet am unteren Ende der Tauchglocke. 4)

Nach einem weiteren Patent sollen die im Sättigerverfahren auftretenden Druckschwankungen der Flüssigkeit und der dadurch hervorgerufene dauernde Wechsel des Tauchwiderstandes des Gases dadurch behoben werden, dass quer zur Längsrichtung der Haube Stauwände im Sättiger angebracht werden, die zugleich eine Zerlegung des Kristallabsatzteiles des Sättigers in mehrere getrennte Troge möglich machen. 5)

- | | | |
|----|------------|-----------------------|
| 1) | D.R.P. | 134 976 v. 25. 2.1902 |
| 2) | D.R.P. | 161 718 v. 6. 6.1903 |
| | D.R.P. | 170 807 v. 5. 6.1918 |
| 3) | D.R.P. | 165 308 v. 25. 3.1904 |
| 4) | D.R.P. | 230 825 v. 11.12.1909 |
| | Zns.D.R.P. | 233 518 v. 2. 4.1910 |
| 5) | D.R.P. | 279 134 v. 16. 1.1914 |

Bamag, Berlin.

Um ohne Rührwerk eine gute Durchmischung des Sättigerinhaltes zu erreichen und um zu vermeiden, dass die zugesetzte Schwefelsäure vermöge ihres höheren spec. Gewichtes vorzeitig zu Boden sinkt, werden ein oder mehrere Quersiebe in der Nähe des Gaszutritts und unterhalb des Säurezuflusses angebracht. 1)

Plzák, Prag.

Zum Zweck der Hintereinanderschaltung zweier Sättiger wird der Hauptsättiger in zwei gleiche Teile unterteilt, die beide miteinander in Verbindung stehen, indem das Gas in dem einen mit schwächerer Säure gefüllten Teil eintritt, um dann durch Öffnungen in den zweiten Teil geführt zu werden, wo es mit steigendem Druck unter den Säurespiegel gedrückt wird. 2)

P. E. Williams, Essex.

Um eine bessere Verteilung der zugeführten NH_3 -Gase im Sättiger zu erzielen, ist am Sättiger aussen in halber Höhe ein Verteilerrohr mit einer Anzahl Zubringerstützen, die in den Sättiger hineingehen, angebracht. 3)

Thiel, Bremen

konstruiert zur Vermeidung von NH_3 -Verlusten eine Doppelglocke mit Mänteln verschiedener Baulänge und verschieden hoch gelagerten Öffnungen des äusseren Mantels, wodurch eine intensive Durchmischung der inneren und äusseren Flüssigkeit erzielt wird. Die letzten NH_3 -Gasreste werden in einem an den Hauptsättiger angeschlossenen Nachsättiger absorbiert. 4)

Pallenberg, Dortmund

schützt diejenigen Teile des Sättigers, welche mit Säure in Berührung kommen, durch Überkleiden mit säurefestem Material (ohne nähere Bezeichnung desselben). 5)

Brotherton & Wyld, England

haben einen Sättiger konstruiert, der es ermöglicht, die ammoniakalischen Abgase, anstatt dafür Zusatzgefässe oder andere Absorber zu benötigen, im Sättiger selbst mehrfach zu waschen. Dies geschieht dadurch, dass im Sättiger eine Anzahl Scheidewände angebracht sind, mit zackigen unteren Rändern und mit Löchern versehen, die in verschiedener Höhe angebracht sind, sodass das Gas gezwungen wird, diese einzelnen Kammern zu durchstreichen. 6)

Barth, Gleiwitz

will die Verdünnung des Sättigerinhaltes durch Kondenswasser aus den Abgasen dadurch verhindern, dass der Sättiger unter Vakuum gesetzt wird und die damit abgehenden NH_3 -Gase dem Rohgas vor dem Kühler wieder zugeführt werden. 7)

- 1) D.R.P. 353 370 v. 17.10.1920
- 2) D.R.P. 189 473 v. 5. 9.1906
- 3) Engl.P. 25 547 v. 13.11.1906
- 4) D.R.P. 193 218 v. 29. 1.1907
- 5) Engl.P. 5 657 v. 13. 3.1908
- 6) Engl.P. 14 349 v. 7. 7.1908
- 7) D.R.P. 222 407 v. 23.10.1908

Wagener, Dahlhausen

vermeidet das Ablagern von Salz an den Gaszuführungsröhren im Sättiger und das Zusetzen derselben dadurch, dass im oberen Teil des Sättigers die Wärmeausstrahlung durch Isolierung der Wände verhindert, im unteren Teil dagegen Wärme durch äussere Kühlung entzogen wird. 1)

bringt zur besseren Verteilung des Gases beim Eintritt in den Sättiger eine Ringscheibe an, die in der Nähe der Oberfläche des Sättigerbades liegt und schaufelförmig und spiralförmig angeordnete Rippen trägt, sodass das Gas gezwungen wird, ausser durch den Haupteinführungsstutzen unterhalb der Oberfläche, auch durch die Ringscheibe einzutreten, dann den Rippen folgend in rotierender Bewegungsrichtung die Oberfläche des Sättigerbades zu bestreichen und so die Flüssigkeit in Bewegung zu halten. 2)

Henss, Soden

wendet zwecks Gewinnung von Ammonsulfat aus von Teer befreiten Kokereigasen ein Säurestrahlgebläse an, welches das Gas ansaugt und in innige Berührung mit der Säure bringt. Es wird so der grösste Teil des im Gas enthaltenen NH_3 , ehe es in den Sättiger gelangt, gebunden. Da nur noch geringe Mengen NH_3 im Sättiger aus dem Gas niedergeschlagen werden müssen, braucht das Gaseinführungrohr nur mit geringer Tauchung in ihn hineinragen. Dadurch wird erheblich an Kraftbedarf für die Saugmaschine bei der Fortbewegung des Gases gespart. 3)

Müller, Essen

versieht den Sättiger mit einem ebenen Deckel, an dem innen Wandleisten angebracht sind, die den Laugenstrom entsprechend lenken. Ferner ist eine getrennte Schaumkammer vorhanden nebst Sieben und schräg gelagerten durchlochten Prall- oder Stauplatten.

Im Zusatzpatent wird der Laugenumlauf in wagerechter Richtung bewirkt und die Umlaufgeschwindigkeit durch verstellbare Platten reguliert. Ausserdem ist ein mit konkaven Seitenflächen versehener Stromlenker vorgesehen. 4)

Collin, Dortmund.

Zur Vermeidung von Kondenswasserbildung über dem Sättigerinhalt, wodurch die Lauge stark verdünnt würde, wird vorgeschlagen, den Sättigerraum über dem Laugeninhalt durch eine entsprechende Heizvorrichtung so weit aufzuheizen, dass sich kein Kondensat mehr bilden kann. Dies wird erreicht durch kastenartige Heizflächen mit darauf befindlichen Hauben, um ein Zurücktreten der Niederschläge zu verhindern. Die oberen Platten des Heizkastens sind zwecks Vermeidung von Wärmeausstrahlungsverlusten aus Isoliermaterial hergestellt. 5)

- | | |
|-------------|-----------------------|
| 1) D.R.P. | 234 668 v. 6. 2.1909 |
| 2) D.R.P. | 216 069 v. 19. 2.1909 |
| 3) D.R.P. | 227 946 v. 9. 9.1909 |
| 4) D.R.P. | 237 609 v. 17. 4.1910 |
| Zusatz DRP. | 241 782 v. 16. 4.1925 |
| 5) D.R.P. | 240 190 v. 27. 4.1910 |

31542

Collin, Dortmund.

An Stelle von Dampf oder komprimierter kalter Luft wird zum Heben des Kristallbreies erhitzte komprimierte Luft angewendet, die zugleich den Sättigerinhalt mit erwärmt. Gemäss dem Zusatzpatent wird die Pressluft durch die Abdämpfe der NH_3 -Destillierkolonne erwärmt. 1)

Der Salzansatz im Sättiger an den Gaszuführungsrohren soll dadurch vermieden werden, dass das Tauchrohr für Gas drehbar gestaltet wird und rotieren kann und das Säurezuführungsrohr nahe dem Tauchrand des Gasrohres mündet. 2)

Der nach Patent 335 305 geschützte Sättiger mit drehbarem Tauchrohr wird dahin verbessert und vereinfacht, dass das Tauchrohr am unterem Ende mit einem Schaufel- oder Düsenkranz versehen und nur dieser drehbar angeordnet wird, wobei der Rückdruck des aus dem Kranz austretenden Gases genügt, ihn in Drehung zu versetzen. 3)

Der Sättiger wird mit einer Hohl-schnecke versehen, die auf senkrechter Achse angebracht ist und aus zwei schraubengangförmigen Rippenkörpern besteht. Dieser Spiralmischer bezweckt das schwebende Salz dem Gasverteilungsrohr möglichst nahe zuzuführen. 4)

Borgs, Wanne

verbindet den Sättiger mit einem Kolonnenwäscher, in welchem die Lauge aus dem Sättiger im Gegenstrom den säurehaltigen Kokereigasen entgegengeführt wird, sodass daraus die sauren Bestandteile niedergeschlagen werden. Zweckmässigerweise wird der Kolonne auf der obersten Etage noch Wasser in fein verteiltem Zustand eingespritzt, das für das Gas als Dephlegmator wirkt und die letzten Reste von Säure aufnimmt. Gleichzeitig wird das in der Destillationskolonne abdestillierende Ammoniak durch eine Glocke in den Sättiger eingeführt. Der Sulfatkrystallbrei kann durch einen Ejector entfernt werden. 5)

Schulte, Berlin

umgibt das Gaseinleitungsrohr des Sättigers mit einem Mantelrohr, in dem nach dem Princip der Mammutpumpe die Flüssigkeit hochgehoben wird und durch Einleiten des NH_3 -Gases in lebhaftes Wallung und Bewegung gebracht werden kann. 6)

- 1) Dtsch. Prior. v. 2.4.1919
D.R.P. 316 596 v. 3. 4.1919
Zus. D.R.P. 454 893 v. 25. 3.1926
Engl. P. 145 781 v. 2. 7.1920
Frz. P. 518 952 v. 5. 7.1920
- 2) D.R.P. 335 305 v. 5. 9.1920
- 3) D.R.P. 420 909 v. 1.11.1924
- 4) D.R.P. 592 051 v. 14. 8.1931
- 5) D.R.P. 258 975 v. 29.10.1910
- 6) D.R.P. 288 497 v. 1. 5.1914

Hellmann, Bochum

schlägt vor, Sättiger aus säurefestem Steinmaterial zu bauen und auch die Gasein- und Austrittsorgane, die zweckmässigerweise zentral angeordnet werden, aus dem gleichen Material anzufertigen und die ganze Apparatur in einen festen Betonmantel zu verlagern. Es soll dadurch eine erhebliche Einsparung der Anlagekosten erzielt werden. 1)

The Badfort Gas Ligth Comp., England

will neutrales Ammonsulfat dadurch erzielen, dass zwei Sättiger hintereinander geschaltet werden, in die gleichzeitig oder nacheinander das NH_3 -Gas geleitet und auch die Sättigerlauge wechselweise gepumpt werden kann, sodass ein Säureüberschuss vermieden wird. 2)

American Coke & Chemical Company, Chicago.

Um bei Anwendung eines Sättigerturmes das gebildete Sulfatsalz ohne Unterbrechung des Betriebes entfernen zu können, wird am unteren Ende des Turmes ein Trichter angebracht, der einen Flüssigkeitsabschluss nebst einer Prellplatte und im Inneren eine zweite Prellplatte besitzt, die quer zur Breite des Trichters in einigem Abstände parallel zur äusseren Trichterfläche sich erstreckt. 3)

Eveling, Weitmar.

Um den Gasdruck zu vermindern, mit dem die Gase in den Sättiger eingeführt werden müssen, wird bei verminderter Tauchtiefe der Glocke diese an der unteren Öffnung durch eine Scheibe abgedeckt, die an ihrer dem Gasaustritt dienenden zentralen Öffnung ein ringförmiges Zuflussrohr für Frischlauge und an dem Glockenrande naheliegenden Aussenrande Abflussöffnungen für die Frischlauge besitzt. 4)

Bayrische Stickstoffwerke Berlin.

Anstatt in den gebräuchlichen Sättigerapparaten wird die Herstellung von Ammonsulfat in mehreren, miteinander gekoppelten und einen Kreislauf ermöglichenden Gefässen vorgenommen. Das NH_3 tritt in ein Reaktionsrohr ein, in dem die zufließende Säure unter starker Kreislaufbewegung eine energische Umsetzung herbeiführt. Die hier übersättigte Lösung gelangt in ein grösseres Kristallisationsgefäss, in dem sich die grossen Kristalle abscheiden können. Die Bewegung der Lauge und die Trennung in zwei Gefässen ermöglichen es, die Neutralität der Lauge genau einzustellen und beizubehalten. Als Leistung werden bei einer Apparatur, die nur 3 to wiegt, und 2,5 cbm Inhalt hat, bis zu 50 to Sulfat in 24 Std. angegeben. Es ergeben sich folgende Vorteile gegenüber dem üblichen Sättigerverfahren:

- 1.) Bei gleicher Leistung weit geringerer Raumbedarf und kleinere Apparaturen.
- 2.) Die Reaktionswärme kann viel intensiver ausgenutzt werden als bisher.
- 3.) Das Salz fällt infolge des lebhaften Umlaufs der Lauge nur grobkristallinisch, völlig neutral und gut lagerfähig an. 5)

- | | | |
|----|---------|---------------------------------|
| 1) | D.R.P. | 339 342 v. 22. 6.1919 |
| 2) | Engl.P. | 173 818 v. 4. 9.1920 |
| 3) | D.R.P. | 345 255 v. 15. 2.1920 erloschen |
| 4) | D.R.P. | 359 909 v. 18. 2.1921 |
| 5) | D.R.P. | 441 260 v. 24. 8.1922 |

Bayrische Stickstoffwerke Berlin.

Gemäss D.R.P. 441 260 wird nach dem Zusatzpatent der gleichen Firma eine Erhöhung der Leistung dadurch erzielt, dass die zirkulierende Flüssigkeit mittels Druckluft aus dem Ausgleichgefäss, in dem die Säure zugesetzt wird, hochgedrückt und nach Trennung von den Brüden, die sonst grössere Mengen schwacher Laugen ergeben würden, unter Tauchverschluss in das Oberteil des Sättigers zurückgeleitet wird, um dort die Brüden vorzuwaschen. Es wird so verhindert, dass bei verstärkter Zufuhr von NH_3 -Gas unabsorbiertes Gas aus dem Sättigungsgefäss entweichen kann. 1)

Dr. Weymann, England

will eine rotierende Bewegung des Sättigerinhaltes dadurch erreichen, dass die Eintrittsdüsen für das NH_3 -Gas tangential gerichtet am ringsförmigen Gaszuführungsrohr angeordnet sind. 2)

Eschweiler Bergwerksverein, Kohlscheid.

Zur Herstellung hochproz. Ammonsulfats wird ein mit Rührwerk und Bodenaus-
trag versehener Behälter zwischen dem Sättiger und der Centrifuge einge-
schaltet. Der Sättiger selbst besitzt ein als Salzwanne ausgebildetes Un-
terteil mit Rührwerk und Austragsöffnungen. Das Rührwerk ist mit hohler Wel-
le und höhlen mit Austrittsöffnungen versehenen Armen ausgerüstet, durch
die das NH_3 -Gas an geeigneten Stellen zugeführt wird. Ein Drehkreuz im un-
teren Teil des Sättigers befördert das Salz zur Austragsöffnung. 3)

Still, Recklinghausen.

Um Wärmeverluste zu vermeiden und das abziehende Gas über der Flüssigkeit
zu vielfacher Umlenkung und Abgabe der mitgerissenen Flüssigkeitsteile zu
zwingen, ist in den Sättiger ein ringförmiger Mantel angebracht, der recht-
winklig zur Strömungsrichtung des Gases gestellte Stossbleche besitzt. Die-
se Stossbleche verhindern zugleich die sonst oft auftretenden Ablagerungen
von Salz im Sättiger. 4)

Die gleiche Firma konstruiert einen Sättigungskasten, der senkrecht von
oben her in ein zusammenhängendes Sättigungsbad eintauchende Verteilungs-
rohre für die Gase besitzt, die oberhalb des Badspiegels mit einer Quer-
schnittsverengung versehen werden, die für jedes Verteilungsrohr zu ver-
stellen sind. Es wird so jegliches Ansetzen oder Verkrusten mit festem Salz
und das Verspritzen von Lauge verhindert. 5)

Das grosse Tauchrohr für den NH_3 -Eintritt wird mit einem zentralen, mit
Schlitzen versehenen Injectorrohr versehen, durch das Gas oder inerte Ga-
se z.B. Pressluft oder Pressgase eingeleitet werden können, wodurch zwangs-
läufig eine starke Umwälzung des Sättigerinhaltes erreicht wird. Durch Re-
gelung des Gasaustrittes an den Düsen kann ferner ein Wachsen der Kristalle
und ein grobkörniges Sulfat erzielt werden. 6)

- | | | | |
|----|---------|------------|------------|
| 1) | D.R.P. | 453 941 v. | 6. 6.1926 |
| 2) | Engl.P. | 281 465 v. | 18.11.1926 |
| 3) | D.R.P. | 511 091 v. | 12. 1.1927 |
| | Frz.P. | 646 814/v. | 7. 1.1928 |
| 4) | D.R.P. | 266 118 v. | 8. 9.1912 |
| 5) | D.R.P. | 328 394 v. | 9. 8.1919 |
| 6) | D.R.P. | 663 661 v. | 22.11.1931 |

Still, Recklinghausen.

Den gleichen Effect will Still durch Einbau eines Rührers in das zentrale Zuleitungsrohr und durch Leitrohre erzielen, die mit einem wirbelnd wirkenden Schaufelkranz versehen sind. Der Umlauf der Sättigerlauge erfolgt unabhängig von der Einleitung des NH_3 -Gases. 1)

Zur Vermeidung der oft auftretenden und den Betrieb störenden Schwankungen der Sättigerflüssigkeit wird ein Sättiger mit konisch ausgebildetem Bodenteil vorgeschlagen, dessen zentral eingebaute Tauchglocke mit senkrechten oder schrägen Beruhigungsflächen versehen ist, die nach unten in das Bad hineinragen, nach oben hin aber hoch in den Gasraum des Sättigers hinaufführen. Ausserdem sind am Sättigergehäuse innen Rippen angebracht, an denen die Bewegung der Flüssigkeit gebrochen wird. 2)

Eine besonders intensive Umwälzung der Maische im Sättiger wird dadurch erzielt, dass ein Teil der Lauge aus dem unteren Teil des Sättigers abgezogen und am Verteilerkranz des zentralen NH_3 -Gaszuführungsrohres mittels einer Rinne wieder zugeführt wird, wodurch eine besonders innige Berührung des Gases mit der Lösung gewährleistet und die Lauge in lebhaftere Bewegung gebracht werden kann. Es soll dadurch erreicht werden, dass die grösseren Kristalle zu Boden sinken, während das Feinkorn so lange in der Schwebe gehalten wird, bis die Kristallgrösse entsprechend zugenommen hat. 3)

Anstatt die in das Sättigerbad eintauchenden Metallteile zu verbleien, wird vorgeschlagen, diese wie auch die Mantelflächen der Gaseintrittsstutzen und die Gasverteilungskränze innen und aussen mit einzelnen durch Nut und Feder miteinander verbundenen Platten aus säurefesten Steinen zu umkleiden. 4)

Um Undichtigkeiten der säurefesten Auskleidung beim Sättiger von aussen schnell erkennen zu können, wird der äussere Blechmantel des Sättigers auf seinem ganzen Umfang und in verschiedenen Höhen mit gleichmässig verteilten Durchlochungen oder Schlitzen versehen, durch welche hindurchtretende Sättigerflüssigkeit nach aussen gelangen kann. 5)

Die gleiche Firma stellt einen Sättiger unter Schutz mit in das Laugenbad eintauchenden metallenen Gaseintrittsstutzen, bei dem der Gasverteilerkranz aus mehreren Segmenten besteht, die auf den Wulst des Stutzens aufgeschoben werden. 6)

Um Verstopfungen der Gaszuführungsorgane im Sättiger durch Salzkrusten zu vermeiden und möglichst grobkörniges Sulfat zu erzielen, ist am Umfang des Gaseintrittsstutzens eine Lauge- und Säureringleitung in Form eines Gasverteilungskranzes vorgesehen und zwar in solcher Höhe, dass sie beim höchsten Stand des Sättigerinhaltes völlig in das Bad eintaucht. Am Verteilerkranz sind ferner die Stutzen so angebracht, dass sie in Richtung des auftretenden Wirbels der Flüssigkeit wagerecht umgebogen und schräg nach unten geneigt sind. 7)

- 1) D.R.P. 648 540 v. 3. 2.1933
- 2) D.R.P. 630 907 v. 2.12.1934
- 3) D.R.P. 639 041 v. 24. 5.1935
- 4) Dtsch.-Anm. St. 54 290,12k v. 21.12.1935 D.R.P. versagt.
- 5) Dtsch.-Anm. St. 54 291,12k v. 23.12.1935 D.R.P. versagt.
- 6) D.R.P. 657 439 v. 19. 7.1936
- 7) D.R.P. 655 465 v. 24. 7.1936

Dr. Otto, Bochum

konstruiert eine Sättigerform mit einem Druckgasverteiler, der zusammen mit dem unteren Teil des Salzhebers aus einem ringförmigen Hohlkörper besteht, an dessen Umfang sich Gasaustrittsöffnungen befinden und der abnehmbar auf dem Boden des Sättigers angebracht ist. Das Gas wird unter starkem Druck eingeführt, um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten. 1)

Koppers, Delaware (Amerika).

Um Korrosionen im Sättigerverfahren zu vermeiden, die auftreten, wenn konzentriertes synthetisches NH_3 -Gas in Schwefelsäure geleitet wird, und sich lokal alkalische Lösungen bilden, wird der Zusatz von Ammonthiosulfat oder andere Thiosulfatsalze unter Schutz gestellt. Es wird dadurch auch die Oxydation der Stickoxyde verhindert, die in H_2SO_4 enthalten sein können. 2)

Dai Nippon Hinzo Hiryo K.K., Tokyo.

Der Sättiger wird in zwei übereinander liegende Zonen d.h. in eine Reaktions- und eine Kristallisationskammer geteilt. Das im oberen Raum etwa gebildete feste Sulfat wird durch Schaber, die an einer sich drehenden Welle angebracht sind, in den unteren Raum mit regulierbarer Temperatur gebracht, wo die Ausscheidung der Kristalle erfolgt. 3)

Prime, Belgien

sieht zwecks besserer Absorption von NH_3 und Erzeugung grosser Kristalle am Sättiger Gaseintrittsstutzen an verschiedenen Stellen und in verschiedenen Höhen sowie Salzejectoren vor, die tangential angeordnet sind und bewegt werden können. 4)

Die gleiche Firma verbessert den unter Belg.P. 390 567 geschützten Sättiger noch dadurch, dass das NH_3 -Gas durch einen vertikal eingeführten Injector am unteren Teil des Kessels eingeblasen wird. Ein senkrecht stehendes axiales Steigrohr besitzt weitere Ejectoren in verschiedenen Höhen und hat am oberen Ende Abflussrohre mit Öffnungen, die den Flüssigkeitsstrom tangential in den Sättigerraum hinauslassen, sodass eine rotierende Bewegung des ganzen Sättigerinhaltes erzielt wird. 5)

Naamlooze Vennootschap, Machinerieen, Fabr. Utrecht.

Statt wie bisher die Düsen und Düsenrohre der Sättiger aus Blei oder bleihaltigen Legierungen herzustellen, wird eine Düse aus einem keramischen Werkstoff z.B. Siliciumcarbid-Steinzeug unter Schutz gestellt, das besonders korrosionsbeständig ist. 6)

1) D.R.P. 679 044 v. 18. 9.1931

2) Dtsch.Prior. v. 13.12.1930
Amerik.P. 1 957 268 v. 14.12.1931

3) Jap.Anm. 9 771 v. 21. 9.1932

4) Belg.P. 391 567 v. 12.10.1932 Frz.P. 756 066 v. 24. 5.1933
Belg.P. 392 188 v. 9.11.1932 Engl.P. 415 899 v. 11.10.1933

5) Engl.P. 415 932 v. 17.12.1932 Belg.P. 333 136 v. 17.12.1932
D.R.P. 631 296 v. 18.12.1932 Frz.P. 415 899 v. 11.10.1933

6) Dtsch.Anm. N. 35 879,12k v. 26.10.1933, läuft noch.

Chemical Engineering and Wilton Pat. Furnace Comp., Ltd., London.

hat einen Sättiger unter Schutz gestellt, der mit einem dichtverschlossenen Becherwerk verbunden ist, an das sich ein Band- und ein Endtrockner anschliesst. Der Elevator soll das Salz kontinuierlich austragen. Auch ist die Möglichkeit gegeben, in dem geschlossenen Becherwerk das Salz noch evtl. einer chemischen Behandlung, z.B. Neutralisation durch NH_3 -Gase zu unterziehen. 1)

Toyo Koatsu Kogyo K.K. Osaka, Japan

führt Sättiger ein mit Ammoniakleitungsrohren nahe dem äusseren Umkreis des Gefässes und mit verschiedenen Dampfeinleitungsrohren, die einerseits nach oben gerichtet sind, andererseits horizontal oder quer den Dampf an die Gefässwand heranführen. 2)

Hubekata, Nobeoka, Japan.

Um Korrosionen zu vermeiden, wird die Sulfatlauge in Apparaten aus Kupfer oder Kupferlegierungen eingedampft und zugleich etwas Ammonsulfit zugesetzt. 3)

Borgs, Bönen b. Unna.

Um die Tauchtiefe der Gaszuführungsglocke beim Sättiger entsprechend dem jeweiligen Oberflächenstand der Flüssigkeit verändern zu können, ist der Überlauf in seiner Höhe während des Betriebes von aussen durch eine Klappe verstellbar angeordnet. Durch das Überspülen der Klappe mit Flüssigkeit wird ein Ansetzen von Salz verhindert und ein dauernder Kreislauf der Badflüssigkeit gesichert. 4)

Staatsmijnen, Limburg

stellt einen Probennehmer in Form eines Ejectors unter Schutz, mit dem es leicht möglich ist, den Sättigerinhalt laufend auf seinen Säuregehalt und den Anteil des Kristallbreies an grobkörnigen Formen zu prüfen. 5)

- 1) Engl.P. 423 432 v. 25. 7.1933
- 2) Jap.Ann. 1 658/37, Kl. 184 (3) v. 9. 2.1937
- 3) Jap.Ann. 9 119/39 v. 23. 6.1939
Bek.Nr. 4 114/40, Kl. 184 (3)
- 4) Dtsch.Ann. B. 187 187,12k IVb v. 24. 4.1939
- 5) Holl.Prior. v. 15.11.1938
Frz.P. 861 533 v. 13.11.1939

II. Ammonsulfat aus NH_3 und H_2SO_4 .

Wie in der Einleitung schon hervorgehoben wurde, muss das Kokereigas, um daraus reines Sulfat zu erzeugen, vor dem Einleiten in den Sättiger von den Nebenbestandteilen Teer, H_2S , HCN , Naphtalin, Phenol, Pyridin etc. gereinigt werden. Von den vielen diesbezüglichen Gasreinigungspatenten wurden hier nur solche berücksichtigt, die auch die Herstellung von Ammonsulfat einschliessen. Über die anderen Reinigungsverfahren wurde, soweit sie von Bedeutung sind, in einer besonderen Arbeit: "Die Verarbeitung des Kokerei-Ammoniaks ohne Verwendung von Schwefelsäure unter Berücksichtigung der Reinigungsverfahren" als Geheimschrift Me 26/4369/44g vom 1. Juli 1944 von Dr. Willfroth und mir berichtet. In ihr ist auch ausgeführt, dass man unter der Einwirkung des Krieges jetzt dazu übergegangen ist, statt das Kokerei- NH_3 am Ort der Erzeugung mit freier Schwefelsäure zu Sulfat zu verarbeiten, zuerst das NH_3 -Gas als verdichtetes NH_3 -Wasser, sog. "Starkwasser" zu gewinnen, dieses zu zentralen Verarbeitungsstellen zu befördern und erst dort daraus über Ammoncarbonat und unter Umsetzung mit Gips Ammonsulfat herzustellen. Für dieses Verfahren besitzt die I.G. das D.R.P. 743 747 v. 28.4.1943, das im Abschnitt 9, S. 99 näher beschrieben wird.

Über die direkte Neutralisation des NH_3 mit Schwefelsäure liegen aus der ersten Zeit dieser Fabrikation (bis 1875) keine nennenswerte Patente vor. Das erste deutsche Patent stammt aus dem Jahre 1878.

Brown, Carrickfergus (Irland)

führt die Neutralisation der H_2SO_4 mit NH_3 mit einem gewissen Überschuss an NH_3 durch und erreicht so, Eindampfungsgefässe verwenden zu können, die sonst von Säure angegriffen werden. Die Eindampfung der Sulfatlaugen geschieht hier noch in einfachen Röhrenesseln mit Feuerung und weiter in Kristallisierpfannen, die ebenfalls erhitzt werden können. Anscheinend eines der ersten Patente, die den Kunstgriff des alkalisch geführten Prozesses schützen. 1)

Vorster und Grüneberg, Kalk-Köln.

Zwecks Reinigung des Leuchtgases von NH_3 und um gleichzeitig Ammonsulfat zu gewinnen, wird das Gas über Borden geleitet, die mit Schwefelsäure getränkter Infusorienerde oder Flugasche beschickt wurden. (Infusorienerde nimmt 150 % H_2SO_4 auf). Nach der Sättigung wird die Masse, um evtl. rhodanhaltige Verbindungen zu zersetzen, einer gelinden Glühhitze ausgesetzt, dann ausgelaugt und die Lauge eingedampft; evtl. kann auch die unausgelaugte Masse direkt als Düngemittel verwertet werden. 2)

1) D.R.P. 6 198 v. 1. 9.1878

2) D.R.P. 23 937 v. 8. 8.1882

Neumeyer, Nürnberg

wendet zur Absorption von NH_3 -Dämpfen statt eines Sättigers einen Cylinder an, in dem NH_3 durch heiße Säure neutralisiert wird, die aus einer Anzahl Düsen eines zentral im Cylinder angebrachten Zuführungsrohres durch Druck gegen die Wandungen gespritzt und dabei zerstäubt wird. Zwei abwechselnd in den Kreislauf einzuschaltende heizbare Behälter nehmen die Lauge auf, die von hier wieder in den Cylinder zwecks weiterer Absorption und Anreicherung zurückgedrückt wird. 1)

Wellstein, Bamberg.

In ähnlicher Weise wie bei Patent 24 511 wird das NH_3 in einem Cylinder neutralisiert, in dem die Säure durch Düsen gegen die Wandungen verspritzt wird. Um Kreislauf zu erzielen, fließt die Sulfatlösung in einen erhitzten Pulsometer, der selbsttätig bei Erhöhung des Dampfdrucks durch Öffnungen von Rückschlagventilen die Flüssigkeit in Pfannen drückt, die geheizt werden können, von denen aus die Lösung wieder dem Cylinder zufließt. 2)

Koppers, Essen.

Beim halbdirekten Verfahren werden zuerst alle Teerbestandteile und sonstigen Verunreinigungen durch den im Gas vorhandenen H_2O -Dampf niedergeschlagen und abgeschieden. Die so gereinigten und gekühlten Gase müssen nun durch Abwärme vor der Einleitung in Schwefelsäure wieder so hoch aufgewärmt, d.h. "überhitzt" werden, dass der Konzentrationsgrad der Säure oder sauren Lauge nicht durch kondensiertes Wasser verdünnt werden kann. Da ein Teil des NH_3 -Gehaltes der Kokereigase in Form von Salzen sich bei der ersten Waschung abscheidet, muss dieses NH_3 in einer Destillationskolonne mit Kalk abgetrieben werden, um dann ebenfalls in das Sättigerbad eingeleitet zu werden.

Nach dem Zusatzpatent 224 148 werden die NH_3 -haltigen Destillationsgase nicht direkt in den Sättiger eingeleitet, sondern sie werden vor der Kühlung und Teerabscheidung der Rohgase diesen wieder zugesetzt, um eine Wasseranreicherung des Sättigerbades und das Hineingelangen teeriger Bestandteile zu verhindern. 3)

Um zu verhindern, dass bei der Absorption von ammoniakhaltigen Gas-Dampfgemischen, die bei der Destillation von Gaswasser entstehen, in Schwefelsäure eine Verdünnung der Säure durch Kondenswasser eintritt, und um andererseits bei Temperaturen, die unter 100°Cels. liegen, die Absorption durchzuführen zu können, wird eine ausreichende Menge eines inerten Gases, z.B. Leuchtgas dem Gas-Dampfgemisch zugesetzt. 4)

- 1) D.R.P. 24 511 v. 9. 1.1883
- 2) D.R.P. 28 762 v. 21.12.1883
- 3) D.R.P. 181 846 v. 20. 9.1904
Zus.D.R.P. 224 148 v. 2. 9.1908
- 4) Schweiz.P. 41 261 v. 24.12.1907

Koppers, Essen.

Die nach Patent 181 846 erforderliche Erwärmung der Gase erfolgt zweckmässigerweise durch eine im oberen Deckelteil des Sättigers angebrachte Heizschlange, welche das Niederschlagen von Kondenswasser verhindert. Ausserdem wird das Gas, um eine möglichst gleichmässige Verteilung beim Eintritt in die Lösung zu erzielen, durch mehrere symmetrisch angeordnete Zuführungsrohre eingeleitet, zu denen ebensoviele entsprechend verteilte Säurezuflüsse führen. 1)

E. Chur, KSlu-Rhodenkirchen

hat ein Verfahren ausgebildet, welches die in einem Destillationsapparat noch nicht ausgenützten Gas- und Dampfmen gen, die aus Kokereien stammen und auf Ammonsulfat verarbeitet werden sollen, indirekt zur Erwärmung des von Teer befreiten kalten Gases benutzt, sodass die NH_3 -Gase genügend aufgeheizt in den Sättiger gelangen können. Durch Einschaltung eines Kochers mit Rücklaufgefäss, der vor die NH_3 -Abtreibekolonne geschaltet ist, werden die von hier kommenden NH_3 -Gase konzentriert, sodass im Sättiger die Umsetzung mit H_2SO_4 sich schnell vollziehen kann. 2)

Singer, Düsseldorf.

Sind Ammonsalze durch Teer verunreinigt, so kann man diesen beseitigen, indem man die entsprechend verdünnten Lösungen mit Luft bei bestimmter durch Versuche festzulegender Temperatur entsprechend behandelt, sodann mit NH_3 übersättigt, über reinem Sand, Bleicherde etc. filtriert und falls nötig das Filtrat noch mit Wasserdampf nachbehandelt, bis mit diesem keinerlei teerige Bestandteile mehr übergehen. 3)

Gewerkschaft Lothringen, Gerthe.

Bei stürmisch verlaufenden Reaktionen, wie sie z.B. zwischen flüssigem NH_3 und hochprozentiger H_2SO_4 infolge starker Wärmeentwicklung stattfinden, treten Schwierigkeiten auf durch Zersetzung, Spritzen, Materialverlust und Angriff auf die Apparatur. Dies wird auf einfache Weise vermieden, wenn man das Reaktionsprodukt zirkulieren und an verschiedenen dazu geeigneten Stellen kontinuierlich oder diskontinuierlich die Reaktionsprodukte in kleineren Mengen eintreten lässt, ferner indem man Kühlung, Heizung oder andere Massnahmen anwendet, sodass die Reaktion immer nur teilweise an diesen Stellen beendet wird, und fertige Produkte nur da entfernt, wo die Reaktion wirklich zu Ende gekommen ist. Auf diese Weise ist es auch im Grossbetrieb möglich, kontinuierlich zu arbeiten. Ferner wird durch das Zusammenkommen nur stark verdünnter Reaktionsbestandteile im Reaktionsgemisch erreicht, dass keine Korrosionserscheinungen auftreten und Reaktionsgefässe benutzt werden können, die sich den Reagenzien und sonstigen Einwirkungen gegenüber normalerweise nicht säurefest und ausreichend beständig erweisen, und dass eine schädliche Einwirkung auf die Apparatur vollständig vermieden wird. 4)

- 1) D.R.P. 241 338 v. 5. 1.1911
- 2) D.R.P. 277 379 v. 19.11.1912
- 3) D.R.P. 353 744 v. 25. 7.1916 erloschen 1922
- 4) D.R.P. 349 330 v. 4. 7.1917 erloschen 1922

Gewerkschaft Lothringen, Gerthe.

Im Zusatzpatent wird das Verfahren des Hauptpatentes 349 330 dahin geändert, dass die Reaktion z.B. von NH_3 und Säure in zwei Phasen zerlegt wird, indem man zuerst das NH_3 in der Reaktionslauge auflöst und die Lauge stets schwach alkalisch hält, und dass erst nachträglich die Säure zugesetzt wird. Den gleichen Zweck erreicht man auch durch Abzapfen eines Teiles der Lauge im schwach alkalischen Teil des Umlaufes und Fertignutralisieren desselben mit neuer Menge von Säure. Ebenso kann durch Regelung der Temperatur die Menge und der Grad der Gasaufnahme durch die Lauge vorteilhaft beeinflusst werden. 1)

Nippon Chisso Hiryo K.K., Osaka (Japan)

leitet NH_3 -Gas hoher Konzentration durch verdünnte Schwefelsäure (Konzentration ca 50 %) und führt mit dem NH_3 -Gas zugleich Luft in den Sättiger ein, um die Reaktionswärme abzuführen und Korrosionen zu vermeiden, wobei zugleich grosse Mengen verdampften Wassers entfernt werden können. 2)

Allgemeine Vergasungsgesellschaft

stellt Ammonsulfat dadurch her, dass die NH_3 -haltigen Gase durch einen mit schwefelsäurehaltiger Waschlauge beschickten Waschturm im Gegenstrom geführt werden. Die so erhaltene, sich allmählich anreichernde und schliesslich neutrale Lauge wird dann in feinverteiltem Zustand durch eine Heizkammer geschickt, wo sie direkt zu einem trockenen Salzprodukt entwässert wird. Man will dadurch die Verdampfung der Lösung und alle damit zusammenhängenden Schwierigkeiten vermeiden. 3)

Société Générale de Fours à Coke, Brüssel.

Da konzentriertes NH_3 im Sättiger nur feine Sulfatkristalle erzeugt, andererseits mit Luft verdünntes NH_3 -Gas leicht zu Korrosionserscheinungen führt, wird vorgeschlagen, dem NH_3 -Gas beim Einleiten in das Sättigerbad Frischdampf zuzusetzen, wodurch ein körniges Sulfat anfällt. Enthält die verwandte Schwefelsäure Arsen, so setzt man zugleich etwas H_2S dem Gas zu, welches das Arsen als Arsensulfid niederschlägt, das sich an der Oberfläche des Sättigers sammelt und durch einen Überlauf abgeführt werden kann. 4)

Um eine Verdünnung des Sättigerinhaltes durch die aus den Zentrifugen stammenden ammoniumsulfathaltigen Waschwasser zu vermeiden, werden diese Wasser mehrmals zum Decken des Salzes benutzt und nur ein kleiner Teil desselben jedesmal dem Sättiger zugeführt. 5)

I.G., Leuna.

Verfahren zum Eindampfen von Ammonsulfatlauge, dadurch gekennzeichnet, dass man Apparate verwendet, die aus Legierungen des Kupfers, insbesondere solchen, die Kupfer in überwiegender Menge enthalten, hergestellt sind. 6)

- 1) D.R.P. 353 423 v. 27. 7.1917; Zus. zu P. 349 330, erloschen
- 2) Jap.P. 63 119 v. 14. 6.1923
- 3) Belg.P. 591 577 v. 14.11.1924
- 4) Belg.Prior. v. 2. 9.1926
Frz.P. 639 129 v. 5. 8.1927
- 5) Frz.P. 692 789 v. 26. 3.1930
- 6) D.Ann. B. 119 508 IV/1&k v. 23.6.1925, D.R.P. versagt

I.G., Ludwigshafen.

Um das Ammonsulfat praktisch neutral zu erhalten, wird die saure Sulfatlauge während des Eindampfens, da sich diese dabei an Säure anreichert, wiederholt erneut neutralisiert. Es können neben dem NH_3 auch verschiedene Salze flüchtiger Säuren wie Ammoncarbonat oder Ammonsulfit oder beliebige andere Neutralisationsmittel verwendet werden. 1)

Bei der Durchführung von Reaktionen in flüssigem Ammoniak ergibt sich die Schwierigkeit, dass diese unvollständig verlaufen oder sehr lange Zeit bis zur Beendigung benötigen. Man erreicht dagegen wesentlich kürzere Reaktionszeiten und einen vollständigeren Umsatz, wenn die Reaktion stufenweise durchgeführt und jedesmal weniger Lösungsmittel angewendet wird als zur vollständigen Umsetzung erforderlich ist. Der verbleibende Rückstand wird dann jedesmal wieder mit neuem flüssigem NH_3 versetzt und weiter umgesetzt und das Verfahren so oft wiederholt, bis eine vollständige Umsetzung erzielt wurde. Das Verfahren hat Bedeutung für die Darstellung von Ammonsulfat und Kalisalpetern mittels Diverscher Flüssigkeit (Lösung von Ammonnitrat in flüssigem Ammoniak) sowie z.B. bei der Herstellung von Carbamat. 2)

Hélin, Belgien.

Wenn konzentriertes NH_3 -Gas mit H_2SO_4 zur Reaktion im Sättigungsverfahren gebracht wird, treten unerwünschte Erscheinungen, wie starkes Kochen, Sprudeln und lokale Massenkristallisation ein. Um dies zu vermeiden, wird ein Verfahren unter Schutz gestellt, wonach das konzentrierte NH_3 -Gas mit Luft, inerten Gasen, Wasserdampf oder Gemischen dieser verdünnt wird, ehe es in den Sättiger eintritt. Hierbei ist besonders der aus dem Sättiger austretende Wasserdampf als Verdünnungsmittel geeignet, dessen Menge durch den Dampfdruck des Sättigers reguliert werden kann. Auch die Art der Kristallbildung kann durch dieses Verfahren beeinflusst werden. 3)

Koppers, Essen.

Um bei der Neutralisation von NH_3 arsenhaltige Schwefelsäure verwenden zu können, wird in diese gleichzeitig Kohlenestillationsgase, welche neben NH_3 H_2S enthalten, eingeleitet, wodurch alles Arsen als Arsensulfid niedergeschlagen wird. Nach dem Abscheiden desselben wird in einem zweiten Sättiger dann die reine Säure durch synthetisches NH_3 -Gas neutralisiert und ein ganz reines Sulfat gewonnen. 4)

Dr. Rathjen, Hamburg

bringt die NH_3 -haltigen Kokereigase nicht direkt mit H_2SO_4 oder anderen Säuren in Reaktion, sondern neutralisiert das NH_3 zunächst durch SO_2 -haltige Röstgase und setzt erst dann die Säure zu. Hierbei wird SO_2 in reiner, für die Darstellung von SO_3 nach dem Kontaktverfahren geeigneter Form neben der Bildung wertvoller Ammonsalze frei, wobei es gelingt für ein Mol der verwendeten Säure 2 Mol SO_2 zurückzuerhalten. Ebenso kann man als Nebenprodukt noch reines CO_2 gewinnen, wenn man das NH_3 zunächst mit Rauchgasen absättigt und erst dann mit H_2SO_4 versetzt. 5)

- 1) D. Ann. I. 12/50, 12k v. 29.1.1930, D.R.P. versagt
- 2) D.R.P. 500 485 v. 7. 2.1931
- 3) Ftz.P. 663 105 v. 27.10.1928
- 4) Belg.P. 360 605 v. 14. 5.1929
- 5) D.R.P. 226 107 v. 28.10.1908

Dr. Erlenbach, Zabrze O.S.

Um NH_3 -Verluste beim Sättigerverfahren zu vermeiden und die bei sauren Laugen stets auftretende Gefahr der Bildung von Korrosionen zu beseitigen, wird nur ein Teil der erforderlichen Säure in konzentrierter Form dem Sättiger zugeleitet. Der Rest dagegen, z.B. $\frac{1}{4}$ der Menge, wird verdünnt und zur Absorption des aus dem Sättiger entweichenden NH_3 -Gases benutzt und dann wieder in den Sättiger geführt. 1)

Still, Recklinghausen.

Die notwendige Teerabscheidung aus den Restgasen hat zur Folge, dass im Kondenswasser infolge der Kühlung grössere Mengen freien oder gebundenen Ammoniaks der direkten Verarbeitung entzogen werden. Gewöhnlich enthält das Kondenswasser etwa die Hälfte des gesamten bei der Destillation gebildeten NH_3 . Destilliert man nun, evtl. unter Zusatz von Kalk, dieses Kondensat, so erhält man wieder eine so erhebliche Wassermenge, dass diese das Vielfache, oft das 20fache und mehr des NH_3 ausmacht. Um diese Schwierigkeiten zu beheben, werden die ammoniakalischen Dämpfe der Destillation in einem besonderen Sättigungsgefäss bei ca 120° Cels. mit Säure behandelt, die anfallende mehr oder weniger verdünnte Lauge wird dann dem Sättiger zugeführt, der bei niedriger Temperatur (ca 40° Cels.) die ammoniakhaltigen entteerten Rohgase neutralisiert. Hierbei wird so verfahren, dass die gesamte nötige Säuremenge zur Bindung des ganzen NH_3 dem ersten Sättiger zugesetzt wird, wodurch erreicht wird, dass alles hier gebildete Ammonsalz in Lösung gehalten werden kann und erst im zweiten Sättiger das Salz zur Ausscheidung gelangt. 2)

Als Verbesserung des Verfahrens nach Pat. 255 432 wird vorgeschlagen, die im ersten zur Behandlung der ammoniakalischen Abdämpfe der Abtreibekolonne bestimmten Sättigungsgefässe gebildete Ammonsulfatlauge ständig dem zweiten für die Neutralisation der reinen NH_3 -Gase und der Abscheidung des festen Ammonsulfats vorgesehenen Sättiger zuzuführen und aus dem zweiten soviel Lauge dauernd in den ersten Sättiger zurückzuführen, dass dort alles sich bildende Ammonsalz sicher in Lösung gehalten werden kann. 3)

Linder, Essen.

Um neutrales Ammonsulfat zu erzielen, wird vor dem Ankristallisieren der Lösung Ammonsulfit zugegeben, dessen Säure unter den gegebenen Bedingungen flüchtig ist. 4)

Dr. Otto, Bochum.

Wird im Sättigerverfahren zuerst Schwefelsäure in überschüssiges NH_3 -Gas eingespritzt, so erhält man ein Sulfat, das schwach ammoniakalisch ist. Das überschüssige NH_3 -Gas wird dann in einen mit H_2SO_4 beschickten Sättiger geführt und dadurch ein Sulfat mit schwachem Säuregehalt erzeugt. Beide Sulfatprodukte werden schliesslich gemischt und gegeneinander neutralisiert. 5)

- 1) D.R.P. 203 309 v. 11. 1.1908
Dtsch. Prior. v. 10. 1.1908
Frs.P. 397 384 v. 20. 2.1909
- 2) D.R.P. 255 432 v. 4.12.1910
- 3) D.R.P. 259 630 v. 17. 6.1911 Zus.z.Pat. 255 432
- 4) Engl.P. 127 716 v. 3. 6.1918
- 5) D.R.P. 525 999 v. 4. 9.1928

Semet-Solvay Comp. (Wingert), New York.

Das Verfahren umfasst die gesamte Koksofengasreinigung unter Beseitigung der Nebenbestandteile bis zur Herstellung von Ammonsulfat. Die heissen Koksofengase werden mit Schweröl berieselt oder noch besser durch elektrische Hochspannungsapparatur (Cottrell) entteert und entölt. Nach weiterer Luftkühlung wird das Gas mit im Kreislauf geführten conc. NH_3 gewaschen und, nach Wiedererwärmung durch das angefallene 180° heisse Schweröl auf 90° Cels., durch einen Sättiger zur Absorption des NH_3 und zur Gewinnung von Ammonsulfat geführt. Die Abgase werden durch Wäscher von Phenolen und anschliessend von Benzol befreit. Das im Kreislauf geführte NH_3 -Waschwasser wird durch konz. NH_3 -Wasser nach Bedarf ergänzt. Destillationskolonnen werden vermieden, die Ammonsulfatgewinnung soll wirtschaftlich sein. 1)

Die gleiche Firma lässt zum Zwecke der Neutralisation der H_2SO_4 durch NH_3 eine schnell rotierende Sprühwalze oder deren mehrere in einer mit NH_3 gesättigten Atmosphäre in ein Sättigerbad tauchen, sodass dauernd feinste Laugenanteile verspritzt und in dem darüberliegenden NH_3 -Reaktionsraum neutralisiert werden. Die neutrale Lösung fliesst in das Sättigerbad zurück und reichert es allmählich an, sodass sich eine langsame Kristallabscheidung vollziehen kann. 2)

Patentverwertungsgesellschaft Alpina, Basel.

Will man beim Sättigerverfahren die Reaktionswärme abführen und ausnutzen, so besteht die Schwierigkeit, dass die sich ausscheidenden Salzkrusten isolierend wirken und die Abführung der Wärme verhindern. Man ist daher gezwungen, in mehreren Stufen zu arbeiten und 2 Sättiger anzuwenden, bei denen im ersten nur eine Vorneutralisation erfolgt und eine Lösung erzeugt wird, bei deren Abkühlung keine Salzausscheidung erfolgen kann. 3)

Dellys, Frankreich

vollzieht den Prozess der Herstellung von Ammonsulfat aus NH_3 und H_2SO_4 in zwei Stufen. In der ersten wird in einem Turm herabrieselnde H_2SO_4 mit NH_3 neutralisiert. Im zweiten erfolgt dann die Kristallisation in flachen Kästen, die in mehrere Abteilungen aufgeteilt sind. Gegebenenfalls sind diese Kästen mit Heizrohren zu versehen, um die Temperatur der Lauge zu regulieren. Die Mutterlauge wird in die erste Stufe zurückgeführt. 4)

Koppers, Delaware U.S.A.

teilt den Kristallisationsgang des Sulfats in zwei Stufen auf, indem er durch Verdampfung unter Vakuum der Lösung in einem ersten Behälter soviel Wasser entzieht, dass sich Kristalle abscheiden. Durch ständige Bewegung werden die leichteren Kristalle hochgerissen und durch Leitungen in einen zweiten Behälter herausgeschwemmt, in dem sich der gleiche Vorgang durch Verdampfung und Bewegung der Maische vollzieht. Die zurückgebliebenen grossen Kristalle werden schliesslich von der Mutterlauge getrennt. 5)

- | | | | | |
|----|--------------|-------------------------|---------|-------------------------|
| 1) | A.P. | 1.880 631 v. 24. 1.1929 | + A.P. | 1 922 186 v. 24. 1.1929 |
| 2) | A.P. | 1 997 757 v. 15. 8.1931 | + A.P. | 1 654 159 v. 11. 2.1921 |
| 3) | D.R.P. | 529 805 v. 12. 2.1929 | Engl.P. | 342 160 v. 11. 2.1930 |
| | Am.P. | 1 923 212 v. 6. 2.1930 | Frz. P. | 698 485 v. 31. 1.1930 |
| 4) | Frz.P. | 669 916 v. 12. 8.1929 | | |
| 5) | Dtsch.Prior. | v. 22.12.1930 | Am.P. | 2 013 438 v. 23.12.1931 |

Koppers, Delaware U.S.A.

Bei der Reinigung von Koksogasen passiert das Gas zuerst einen Wascher, der mit einer wässrigen Suspension von Schwefel beschickt wird, um Cyanverbindungen zu absorbieren. Das Gas, welches jetzt nur noch NH_3 und H_2S enthält, wird mit Eisensulfatlösung behandelt, wodurch sich Eisensulfid und Ammonsulfat bildet. Ist im Gas CO_2 enthalten, so entsteht daraus zusammen mit NH_3 Eisencarbonat und Ammonsulfat. Eisensulfid wie Carboneisen können in bekannter Weise wieder zu Sulfat regeneriert werden, wobei H_2S frei wird, aus dem dann wieder der zum Prozess benötigte Schwefel gewonnen werden kann. 1)

Die NH_3 -haltigen Kokereigase werden zunächst vom Teer gereinigt und dann annähernd die Hälfte des vorhandenen NH_3 im Wascher ausgewaschen. Aus der NH_3 -haltigen Waschlauge wird dann mittels SO_2 und CO_2 in Gegenwart von H_2O Ammonbisulfat hergestellt. In einer zweiten Stufe wird das restliche NH_3 des Gases mit dieser Ammonbisulfatlösung behandelt, wodurch Ammonsulfat entsteht. Es muss mit einem Überschuss von SO_2 gearbeitet werden. 2)

Anstatt wie im Am.P. 1 973 892 von ammoniakalischen Kokereigasen auszugehen, wird hier synthetisches Ammoniakgas oder Ammoniakgas von Abtreibern direkt mit SO_2 und O_2 behandelt. Es geschieht dies in einem Sättiger mit porösen Tonplatten, durch welche von unten die SO_2 - und O_2 -Gase in eine gesättigte Ammonsulfatlösung eingeführt werden und gleichzeitig von oben NH_3 -Gas eingeleitet wird. Das Sättigerbad wird auf einer Temperatur von $93 - 94^\circ\text{Cels}$. gehalten. Die nicht absorbierten Gasbestandteile entweichen mit dem Wasserdampf des Sättigers, ihre Weiterverarbeitung ist im Patent nicht vorgesehen. 3)

Ruhrchemie, Oberhausen

benutzt die heissen Sättigerabgase dazu, um die Verunreinigungen H_2S und HCN im Gaswasser zu entfernen, die bei der Sulfatherstellung die Qualität des Salzes sonst ungünstig beeinflussen würden. Diese hauptsächlich aus Wasserdampf und CO_2 neben geringen Mengen von NH_3 bestehenden Abgase werden zunächst über einen Abtreibeapparat einem NH_3 -Gaswasser zugeführt, das nach einer Vorreinigung nur noch NH_3 und CO_2 enthält. Die Abgase des Abtreibers werden im Kreislauf zum Sättiger zurückgeführt und reichern sich auf diese Weise mit CO_2 so an, dass sie nachher in einem Kolonnenapparat, dem Rohgas entgegengeschickt, hieraus das H_2S und HCN entfernen können. Das gereinigte NH_3 -Gas gelangt dann zur Neutralisation zum Sättiger, sodass reines Ammonsulfat erzielt wird. 4)

Bei der Verarbeitung varentgasten, nur noch CO_2 enthaltenden Ammoniakwasser auf Ammonsulfat ist es zweckmässig, in die Leitung der Abgase des Sättigers zum Abtreibeapparat eine Waschung der Brüden mit Säure z.B. durch einen Nachsättiger oder einen Rieselwäscher einzuschalten. Es gelingt auf diese Weise das Ammoniakwasser durch Sättigerbrüden weitgehender abzutreiben, als es mittels ammoniakhaltiger Brüden möglich wäre. Bildet

- 1) Am.P. 1 942 050 v. 7. 5.1931
- 2) Am.P. 1 973 892 v. 13. 1.1932
Engl.P. 357 537 v. 19. 2.1932
- 3) Am.P. 2 067 899 v. 20. 1.1932
- 4) B.R.P. 621 709 v. 14. 6.1931

Ruhchemie, Oberhausen.

man den Nachsättiger als Überlaufsättiger aus, so kann aus diesem kontinuierlich gesättigte Lösung in den Hauptsättiger übergeführt und die Ausscheidung von festem Salz dadurch erleichtert werden. 1)

Um die in den Brüden des Sättigers enthaltenen NH_3 -Gase noch auszunutzen, werden die Brüden durch einen mit NH_3 -Gas unter Druck betriebenen Injektor angesaugt und wieder in die Sättigerflüssigkeit eingeleitet. 2)

Dr. Sandler, Bochum

benutzt die H_2S enthaltenen Abgase beim Sättigerverfahren, die sogen. "Faulgase" dazu, nach dem Abkühlen derselben die zu verwendende Schwefelsäure, wenn sie störende Verunreinigungen wie Arsen-, Cadmium-, Eisen- und Tonerdesalze enthält, zu reinigen. Hierbei soll nach dem Zusatzpatent die Abscheidung des Arsens in einer Säure von $54-56^\circ \text{Bé}$ erfolgen, da bei konzentrierteren Säuren beim Filtrieren Schwierigkeiten auftreten, desgleichen bei verdünnteren Säuren. 3)

Shell Development Comp., San Francisco.

Wenn man NH_3 und H_2S in einem unter Vakuum stehenden Behälter reagieren lässt, so erfolgt die Reaktion schneller und vollständiger als beim sonst üblichen Verfahren. Auch die sonst üblichen Korrosionserscheinungen treten weniger stark auf. Durch die besser zu kontrollierende Temperatureinstellung während der Kristallisation wird ferner ein gröberes Kristallgut erzeugt. Die Abgase werden kondensiert und ebenso wie die von der Salzabscheidung befreite Mutterlauge erneut dem Sättiger zugeführt. 4)

Shell Development Comp., Delaware

benutzt zur Gewinnung von Ammonsulfat ein geschlossenes cylinderartiges Gefäß, in das am tiefsten Punkt NH_3 , H_2SO_4 und H_2O im richtigen Verhältnis eingespritzt werden. Das Reaktionsprodukt wird dann mit schon gebildeter Sulfatlösung in Zirkulation gehalten und ein Teil der Lösung nach Anreicherung bei vermindertem Druck abgezogen und die sich ausscheidenden Kristalle entfernt. Durch das gänzlich geschlossene Kreislaufsystem soll eine bessere Kontrolle und Ausnutzung der Reaktionswärme erzielt werden. 5)

Violet, Belgien.

Zur Einsparung von Dampf, Brennstoff und von Reperaturkosten wird die Eindampfung von Ammonsulfatlösung durch Einleiten eines heissen, chemisch inerten Gases durchgeführt. Um Nebenbestandteile wie Eisen, Aluminium oder andere das Salz färbende Stoffe auszufällen, wird vorher Kalkmilch zugesetzt und darauf die Lösung durch ein Sandfilter filtriert. 6)

- | | | | |
|--------------|----|---|-----------------------------------|
| 1) D.Anm. | R. | 82 033 IVb/12k v. 30. 6.1931; zurückgezogen | |
| 2) D.Anm. | R. | 91 031 v. 16. 7.1931, versagt 7.4.1938 | |
| 3) D.R.P. | | 625 261 v. 31. 5.1932 | |
| Zus.P. | | 650 218 v. 27.10.1934 | |
| 4) Am.P. | 1 | 932 674 v. 9. 7.1931 | Engl.P. 390 980 v. 9. 7.1931 |
| Am.Prior. v. | 8. | 7.1931 | Frz. P. 739 828 v. 8. 7.1932 |
| Can.P. | | 337 285 v. 13. 3.1931 | (Bataafsehe Petrol.Matsch.) |
| 5) Am.P. | 1 | 988 701 v. 14. 8.1931 | |
| 6) Belg.P. | | 381 811 v. 5. 8.1931 | und Belg.P. 379 320 v. 23. 4.1931 |

Du Font de Nemours & Co.

arbeitet im kontinuierlichen Verfahren so, dass die wässrige Lösung von Ammonsulfat durch die Reaktionswärme erhitzt und diese dadurch ausgenutzt wird und dass man die heisse, z.T. schon eingedampfte Lösung in dünnem Film über eine schräge Fläche laufen lässt, während ein Strom heissen indifferenten Gases über diese Fläche geleitet wird, wodurch eine schnelle Verdampfung erzielt werden soll und das Ammonsulfat sich besser abscheiden kann. 1)

Swift & Co. Fertilizer Works, Chicago

stellen Düngesalze, z.B. Ammonsulfat, dadurch her, dass man Säure und Alkali (NH_3) unter Vermeidung der Bildung von festen Produkten in einem Reaktionsraum zusammenbringt, nachdem die Säure durch die Ausnützung der Reaktionswärme vorgewärmt war, und dann diese teilweise neutralisierte Säure in einem zweiten Reaktionsraum mit dem restlichen Teil der erforderlichen Alkali- (NH_3) Menge zweckmässigerweise durch Einspritzen desselben in den Säurestrom zur vollständigen Neutralisation zusammenbringt. 2)

Société du Gaz, Paris.

Die bei der Herstellung von Ammonsulfat aus dem Sättiger entweichenden schädlichen Gase, die S in organischen und anorganischen Verbindungen enthalten, werden in einem Turm mit dem kalkhaltigem Abwasser aus der NH_3 -Abtriebskolonne gewaschen. Die S-Verbindungen werden mit Luft oxydiert und dann absorbiert, das Restgas ist geruchlos und kann ins Freie geführt werden. 3)

Parish, London

leitet die Abgase des Sättigers in eine NH_3 -Destillierkolonne, um ihre Wärme auszunutzen und die vorhandenen NH_3 -Bestandteile wieder in den Sättigerprozess zurückzuführen. 4)

Manshu Kagaku Kogyo K.K.

führt neben NH_3 zugleich CO_2 -Gas in den Sättiger ein, wodurch eine zu starke Zunahme der Reaktionswärme und auftretende Korrosionserscheinungen vermieden werden sollen. 5)

Weber.

Die günstigste Säurekonzentration beim Sättigerverfahren liegt bei 3,6 - 4,2 % freier Säure. Ist Eisen und Tonerde zugegen und liegt der Eisenoxyd-Tonerdegehalt über 0,45 %, so bleibt Aussehen und Körnung des Salzes nicht mehr einwandfrei. Der günstigste Eisengehalt liegt bei 0,1 - 0,2 %, bei $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 0,25 - 0,40 %. 6)

- 1) Can.Prior. v. 11. 9.1931
Am.P. 2 089 957 v. 3. 9.1932, erneuert 30.10.1936
- 2) Am.P. 1 989 175 v. 28. 3.1932 und Am.P. 1 884 105 v. 25.10.1932
- 3) Frz.Prior. v. 27.12.1932 Frz.P. 748 097 v. 27.12.1932
Engl.P. 413 197 v. 1.12.1933
- 4) Engl.P. 437 681 v. 30. 5.1934
- 5) Jap.Prior. v. 31.10.1934
Mand.P. 8 690 v. 8. 8.1938, Kl. 38 (4)
Anmeld: 4 829/36 v. 9.11.1936
- 6) aus "Gas- und Wasserfach", 83, 69 (1940) Nr. 6

Rud. Wilhelm, Altenessen

stellt eine kipp- und drehbar gelagerte halbzylindrische Pfanne für die Aufnahme des Ammonsulfats aus den Sättigern unter Schutz, durch die ein gleichmäßiges Entleeren des Kristallbrotes in die Centrifuge gewährleistet wird. 1)

Zimmermann & Jansen, Düren

konstruierten einen Spritztopf für Ammonsulfatsalz, bei dem zur Vermeidung des Durchscheuerns der Wandung beim Aufprall der gehoberten Salzteile die Wandungen des verbleiten Topfes ausserdem noch mit Konplatten oder anderen harten Baustoffen bekleidet werden. 2)

Henshaw, Stonier & Hill Colliery Ltd., England

schlagen eine Vorrichtung vor, mit der trockenes und neutrales Ammonsulfat gewonnen werden kann. Das auf übliche Weise im Sättigerverfahren hergestellte noch saure feuchte Salz wird in der Zentrifuge mit zerstäubtem NH_3 -Gas neutralisiert und mittels eines Elevators in einen Heisslufttrockner geleitet, der eine Anzahl horizontaler Unterteilungen in Form von übereinanderliegenden Trögen besitzt, durch die das Salz mittels rotierender Arme allmählich auf den Boden herabgeführt und dabei an der durchströmenden Heissluft getrocknet wird. 3)

Société Générale de Fours à Coke, Brüssel.

Um säurefreies, neutrales Ammonsulfat zu erhalten, wird NH_3 zusammen mit Dampf oder Luft in den Salzejektor geleitet, sodass das Salz auf dem Wege vom Boden des Sättigers zum Absitzkasten der Einwirkung und Neutralisation des NH_3 unterliegt und aus dem Absitzkasten als säurefreies Produkt abgezogen werden kann.. 4)

Um arsenhaltige H_2SO_4 verwenden zu können, wird diese mit Ammonsulfatmutterlauge gemischt und mit H_2S -haltigen Gasen behandelt, wobei sich arsenhaltiger Schaum auf der Oberfläche sammelt, der entfernt werden kann. 5)

Kellner & Flothmann

führen das feste Ammonsulfat zwecks Entsäuerung mittels NH_3 durch einen Reaktionsbehälter hindurch, in dem an einer rotierenden Achse sich eine Anzahl übereinanderliegender gezackter und gelochter Scheiben befindet, über denen feststehende Abstreifer liegen. Das NH_3 -Gas wird unten in das Gefäss eingeführt, wodurch eine innige Berührung desselben mit dem säurehaltigen Salz erreicht wird. 6)

- | | | |
|----|---------|-----------------------|
| 1) | D.R.P. | 286 242 v. 8. 7.1941 |
| 2) | D.R.P. | 334 976 v. 19. 8.1920 |
| 3) | Engl.P. | 224 697 v. 24.10.1923 |
| 4) | Frz.P. | 593 254 v. 13. 2.1925 |
| 5) | Frz.P. | 696 341 v. 31. 3.1930 |
| 6) | D.R.P. | 504 534 v. 24. 4.1927 |

III. Entfernung der Verunreinigungen
und Verbesserung der Lauge durch che-
mische Einflüsse.

Bei den drei gebräuchlichen Verfahren der Gewinnung des Kokerei-NH₃ als Ammonsulfat ermöglicht nur das indirekte Verfahren die Herstellung von nicht durch die Gasnebenbestandteile verunreinigten Sulfatlaugen. Beim direkten und dem halbdirekten Verfahren gelangen dagegen diese Bestandteile mehr oder weniger mit in die Laugen und vermindern dadurch den Wert des anfallenden Salzes. Man musste daher bemüht sein, diese Bestandteile möglichst auszuschalten, zumal mit dem Einsetzen der Verarbeitung von synthetischem NH₃-Gas an das Ammonsulfat erhöhte Anforderungen bezüglich Reinheit und Aussehen gestellt wurden. Über die Reinigung und Verbesserung der Sulfatlaugen liegen folgende Patente vor.

Heinemann, Bochum.

Um bei der Gewinnung von NH₃ aus Koksofengasen den beim Einleiten des NH₃ in Säure sich abscheidenden Teer dauernd und vollständig fortzuführen, wird das NH₃ dem Säurebad unter einem solchen Winkel zugeführt, dass der Teer dauernd fortgeblasen und zum Abfluss gebracht wird. Ferner wird vorgeschlagen, dem Dampfstrahlgebläse, mit dem das NH₃-Gas eingeführt wird, schon soviel Säure zuzuführen, als zur Absorption des NH₃ nötig ist. 1)

Brunck, Dortmund

gewinnt im direkten Verfahren Ammonsulfat aus den Kokereiabgasen, indem diese ohne vorherige Teerabscheidung direkt in heisse konzentrierte H₂SO₄ von 60° B_e bei ca 98° Cels. eingeleitet werden. Der Teer sammelt sich zum Teil (ca 4/3) auf der H₂SO₄ und kann dort abgeschöpft und entfernt werden. Das Ammonsulfat scheidet sich aus der H₂SO₄-Lösung direkt aus und wird schliesslich ausgewaschen. Eindampfungskosten fallen also fast weg, aber das Salz ist durch Teerbestandteile und andere Verunreinigungen stets mehr oder weniger dunkel gefärbt. 2)

verbessert das Verfahren der Teerreinigung von ammoniakalischen Kokereigasen zwecks Gewinnung von Düngesalzen dadurch, dass vor dem Säurewäscher eine besonders konstruierte Centrifuge geschaltet wird, durch die die teerhaltigen Gase bei solchen Temperaturen hindurch gedrückt werden, dass keine Wasserkondensation und damit Bildung von Ammoniakwasser entstehen kann. Es wird dadurch erreicht, dass die Teerbestandteile sich verdichten und vor dem Säurewäscher abgefangen werden können. Es entfällt zu-

- 1) D.R.P. 166 380 v. 25.11.1903
2) D.R.P. 167 022 v. 5. 2.1903
Frz.P. 331 077 v. 9. 4.1903
Frz.P. 3 955 v. 5.11.1904

Brunck, Dortmund.

gleich der umfangreiche Waschprozess des säurehaltigen Teers von früher, die Verunreinigung des Ammoniaksalzes fällt weg und das Salz erhält einen höheren Reinheitsgrad. 1)

Dr. Otto, Dahlhausen.

Bei der Teerabscheidung wird durch mechanische Einwirkung des Teers ein Teil der Ammonsalze der Lösung und Neutralisation entzogen, um diese noch zu erfassen, werden die Gase nach dem Durchstreichen durch den Sättiger nochmals mit dem Wasschteer behandelt. Die sich dabei ausscheidenden Wasserdämpfe lösen nun die Ammonsalze auf. Weiter wird erreicht, dass der Teer aus den Gasen das Naphthalin entfernt, das im Prozess sonst lästig wird. 2)

Drehschmidt, Tegel

führt die schaumigen teer-, arsen- und cadmiumhaltigen Verunreinigungen beim Sättigerverfahren durch ein getrennt angeordnetes Gefäß ab, das etwas unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mit dem Sättiger verbunden ist. 3)

Chemische Fabrik Kalk, Köln-Kalk.

Um aus den Sättigerlauge die störenden Eisenverbindungen restlos und schnell zu entfernen, wird den meist neben NH_3 schon CO_2 enthaltenden Destillationsgasen gleichzeitig oder nach und nach soviel Kohlensäure zugesetzt, dass alles Eisen als sich gut absetzbares und leicht filtrierbares Carbonat niedergeschlagen wird und mit dem Calciumcarbonatschlamm leicht entfernt werden kann. 4)

Bataafsche Petrol. Maatschappij, den Haag.

Zur Beseitigung der Verunreinigungen der Sättigerlauge durch Arsen und Eisen wird vorgeschlagen, die saure Lauge teilweise mit NH_3 zu neutralisieren und alkalisch zu machen. Die niedergeschlagenen Eisen- und Arsenverbindungen können so entfernt werden, worauf die gereinigte alkalische Mutterlauge dem Sättigerinhalt wieder zugesetzt werden kann. 5)

Deutsche Ammoniakvereinigung, Bochum.

Zum Zweck der Gewinnung von Ammonsulfat aus arsen- und/oder cadmiumhaltiger Schwefelsäure müssen diese Salze entfernt werden, da sie stark schaumbildend wirken, was Verlust an Lauge bedeutet. Man fällt zweckmäßigerweise das Arsen als Sulfid mit schwefelwasserstoffhaltigen Ammoniakdämpfen der Kokereien oder mit Ammonsulfid enthaltendem Ammoniakwasser in einen Laugentopf, der mit einem Filter versehen ist und durch einen weiteren Laugentopf, der als Zwischengefäß dient, mit dem Sättiger kommunizierend verbunden ist. Der sich bildende Schaum, welcher den grössten Teil des Arsensulfids enthält, wird im zweiten Topf an die Oberfläche geführt und fließt durch einen Überlauf ab, während die noch vorhandenen Arsensulfid-Reste auf dem Filter zurückgeführt werden. 6)

- 1) D.R.P. 181 384 v. 30. 6.1905
- 2) D.R.P. 223 469 v. 23. 9.1909
- 3) D.R.P. 234 094 v. 15. 2.1910
- 4) D.R.P. 314 234 v. 8. 5.1915 erloschen 1922
- 5) Am.P. 1 999 257 v. 12. 2.1931 Holl.P. 29 966 v. 15. 6.1933
- 6) D.R.P. 625 260 v. 21. 12. 1932

Deutsche Ammoniakvereinigung, Bochum.

Um aus Ammonsulfatlaugen, die teerhaltige Verunreinigungen enthalten, den Teer abzuscheiden, werden geringe Mengen von Metallsalzen, insbesondere Eisen oder Zinksulfat zugesetzt. Diese Salze bewirken, dass die teerigen meist kolloidal gelösten Substanzen durch die entstehenden Metallsulfide eingehüllt werden und sich dadurch leicht abschöpfen oder filtrieren lassen. 1)

Der in den Sättigern auftretende Schaum, dessen Ursache in den gelösten Metallsalzen und mitgeführten Teerbestandteilen zu suchen ist, wird vermieden, wenn bei rotierender Bewegung der Flüssigkeit durch ein Rührwerk neben der Druck- auch eine Saugwirkung durch Einschaltung von Stauvorrichtungen hervorgerufen wird. Durch Nebenschaltung eines Zusatzgefäßes, das die gestauten Flüssigkeitsmengen aufnimmt und am unteren Ende dem Sättiger wieder zuführt, wird der Schaum in dieses Gefäß abgeleitet und kann daraus durch ein Überlaufrohr entfernt werden. 2)

Aus der Apparatur stammende Eisensalze in der Sulfatlösung müssen entfernt werden, da sie sonst das fertige Salz färben und entwerten. Dies geschieht meist durch Übersättigung der Lauge mit NH_3 , wobei Eisen ausfällt. Um dieses aber schnell zum Absitzen zu bringen, setzt man eine dem Eisengehalt entsprechende Menge Natriumsulfid, konzentriert oder verdünnt, zugleich mit dem Dampfstrom zu, während gleichzeitig vom Boden des Sättigers her Öl oder Teer in äusserst feiner Verteilung ebenfalls mit Dampf eingeblasen wird. Die öligen Bestandteile umhüllen die Eisenhydratteilchen und das Bad klärt sich rasch. 3)

Union Chimique Belge, Brüssel.

Zur Entfernung der Verunreinigungen eisen-arsenhaltiger H_2SO_4 bei der Herstellung von Ammonsulfat behandelt man die verunreinigte Mutterlauge mit NH_3 bis zu 100 - 800 mgr./Liter. Dabei entsteht ein grüner Niederschlag, in dem 2/2 - 3 Tl. As auf 1 Tl. Fe kommen. Um ihn filtrieren zu können, wird bei 50 - 60° Cels. Luft eingeblasen, wobei der Niederschlag braun wird und abgetrennt werden kann. 4)

Staatsmijnen, Limburg.

Um Verunreinigungen in der Sättigerlauge, besonders der Salze der Metalle Fe, Al, Cr etc. zu beseitigen, wird der Lauge bei einem einzuhaltenden Säuregrad von etwa 1,5 % freie Säure Phosphorsäure oder Phosphat evtl. auch Rohphosphat in geringer Menge, bis ein Niederschlag bemerkbar ist, zugesetzt. Der Zusatz der Phosphorsäure und ihrer Verbindungen bewirkt auch eine Vergrößerung der Korngrösse. 5)

- | | | | |
|-------------|-----------------------|----------|-------------------------|
| 1) D.R.P. | 609 170 v. 20. 7.1932 | | |
| 2) D.R.P. | 630 906 v. 27.10.1934 | | |
| 3) D.R.P. | 632 181 v. 27.10.1934 | | |
| 4) Belg.P. | 393 142 v. 17.12.1932 | Engl.P. | 419 844 v. 15.12.1933 |
| Belg.Prior. | v. 17.12.1932 | D.R.P. | 627 511 v. 16.12.1933 |
| Frz.P. | 768 677 v. 15.12.1933 | Jap.Anm. | 12 846 |
| Holl.P. | 38 972 v. 13.12.1933 | Bek.Nr. | 1 427 |
| 5) Holl.P. | 39 571 v. 16.10.1933 | Frz.P. | 767 290 v. 19. 1.1934 |
| Holl.P. | 67 015 v. 16.10.1933 | Ital.P. | 318 130 v. 25. 1.1934 |
| Holl.Prior. | v. 16.10.1933 | Engl.P. | 423 397 v. 15. 2.1934 |
| D.R.P. | 634 367 v. 19. 1.1934 | Can.P. | 348 011 v. 2. 3.1934 |
| Norw.P. | 55 402 v. 19.1. 1934 | Am.P. | 2 102 107 v. 14.12.1937 |

Staatsmijnen, Limburg.

Zur Entfernung der Arsen- und Eisenverbindungen in technischer Schwefelsäure beim Sättigerverfahren wird erfindungsgemäss der Arsengehalt des Bades um so viel erhöht, dass er dem Eisengehalt des Bades zur Bildung von ausfällbaren Eisen-Arsenverbindungen entspricht, wobei sich gezeigt hat, dass selbst ein Überschuss von Arsen im Sättigerbad die Kristallisation nicht stört, wie früher gemäss Holl.P. 38 972 angenommen wurde. Zweckmässigerweise werden, falls sie im Bad vorhanden sind, dreiwertige Verbindungen des Arsens durch Durchleiten von Luft oxydiert und in fünfwertiges Arsen übergeführt. Der Säuregehalt soll 3 %, bezogen auf freie Schwefelsäure, nicht übersteigen. Man kann auch in Kombination mit dem vorgenannten Dtsch.P. 634 367 Phosphorsäure zusetzen und die Verunreinigungen als Phosphat niederschlagen. Durch das geschilderte Verfahren wird zugleich erreicht, dass das Ammonsulfat grobkörnig ausfällt. So wurde beispielsweise Kristallgut erzeugt, das 90 % Korngrösse von 2 - 0,5 mm aufwies. 1)

I.G. Ludwigshafen.

Ammonsulfatlösungen, welche aus Kokereien oder Gaswasser etc. stammende Verunreinigungen enthalten und dadurch gefärbt sind, lassen sich reinigen, wenn man sie einer oxydierenden Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen, z.B. Luft in neutralem, schwach alkalischen oder schwach saurem Zustande unterwirft. Die Farbstoffe werden dadurch ausgeflockt und können durch Filtration entfernt werden. Hierbei wird die Wirkung durch Anwesenheit von gefälltem Calciumcarbonat oder geringe Menge aktiver Kohle etc. ebenso auch durch Wärme begünstigt. 2)

Claude Prozess Nitrogenous Ind. Co. Ltd., Tokio.

Um die verunreinigenden Metallsalze einschliesslich der Erdalkalien in den Mutterlaugen des Ammonsulfats zu entfernen, wird Ammonsulfatlauge zugesetzt, wodurch diese gefällt werden. 3)

Ube Chisso Kogyo K.K., Japan

beseitigt die Verunreinigungen der Sulfatmutterlaugen durch Zusatz von löslichen Silikatsalzen, z.B. Alkalisilikat, wodurch die Metallsalze der Mutterlauge gefällt werden und abgeschieden werden können. 4)

Bei Verwendung von selenartiger Schwefelsäure werden Cu-Salze zugesetzt (0,01 - 0,05 % des Ammonsulfats). Dadurch erzielt man auch eine Vergrößerung der Kristalltracht. 5)

Coppeé, Brüssel

erhielt Patentschutz für eine Apparatur zur Herstellung von Ammonsulfat aus Kokereiammoniak, die für zwei Kokereisysteme bestimmt ist. Man verfährt damit so, dass das Gas der ersten Kokerei nach der Abkühlung und Teerabscheidung direkt zum Sättiger geht, während das Gas des zweiten Systems erst gewaschen wird. Das erhaltene Gaswasser geht vom Wäscher zur

- | | | | | | |
|----|-------------|------------------|-------------|---------|----------------------|
| 1) | Holl.P. | 47 111 v. | 9. 6.1937 | Frz.P. | 839 977 v. |
| | Holl.Prior. | v. | 9. 6.1937 | Belg.P. | 428 496 v. 8. 6.1938 |
| | D.R.P. | 715 758 v. | 6. 6.1938 | Ital.P. | 363 189 v. |
| | Engl.P. | 511 399 v. | 8. 6.1938 | | |
| 2) | D.Anm. | I. 50 873,12k v. | 31.10.1934, | | zurückgezogen. |
| 3) | Jap.Anm. | 11 042 v. | 10.10.1934 | | |
| 4) | Jap.Anm. | 13 643/35 v. | 6.11.1935 | | |
| 5) | Jap.Anm. | 10 328 v. | 1936 | | |

Coppé, Brüssel.

Destillierkolonne, die an den Sättiger angeschlossen ist, das gewaschene Gas zu einem Absorber für noch restierendes NH_3 . 1)

Fukuzaki, Fujita, Kwantong.

Um aus Ammonsulfatmutterlaugen die Verunreinigungen zu entfernen, werden saure Verbindungen wie Calciumsulfid, Arsensulfid, Ammonsulfid zusammen mit NH_3 hinzugefügt. 2)

Die Verunreinigungen der Ammonsulfatmutterlaugen können weiter durch Einleiten von NH_3 zusammen mit sauren Gasen wie Kohlensäure oder auch Schwefelwasserstoffgas beseitigt werden. 3)

Imp. Chem. Industries Ltd., London.

Da die Pyridin, Teer oder andere ölige Verunreinigungen basischer Natur oder auch Eisen oder Arsen enthaltende Bestandteile der Mutterlauge die Beschaffenheit und Farbe des herzustellenden Ammonsulfats beeinträchtigen würden, wird zu ihrer Beseitigung vorgeschlagen, einen entsprechenden Teil der Mutterlauge abzutrennen und mit NH_3 oder NH_3 -haltigen Gasen zu neutralisieren und alkalisch zu machen. Nach dem Absitzenlassen sollen sich dann die Verunreinigungen an der Oberfläche ansammeln, wo sie entfernt werden können. Der gereinigte Teil der Mutterlauge kann dann wieder dem Sättigerinhalt zugeführt werden. (Da aber ausdrücklich gesagt wird, dass die Menge der zu behandelnden Mutterlauge so zu bemessen ist, dass reines weisses Ammonsulfat erhalten wird, müsste logischerweise eigentlich die gesamte Mutterlauge behandelt werden.) 4)

Um rein weisses Ammonsulfat aus durch Eisen und Arsen verunreinigten Gasen der Kokereien herzustellen, wird der Sättigerlauge Kreosotöl oder dergleichen und ein Benetzungsmittel, das nicht durch Säure zersetzt wird, zugesetzt. Natrium- und Kaliumstearate oder Oleate sind deswegen nicht brauchbar, aber Benetzungsmittel, welche eine Sulfongruppe enthalten, können allgemein verwandt werden. Besonders gute Resultate wurden durch Benutzung eines unter der Marke "Calsolene" käuflichen Materials erzielt. Das von der Mutterlauge befreite Öl, welches, wie bekannt, Teer und mineralische Verunreinigungen aufnimmt und an die Oberfläche der Sättigerflüssigkeit führt, kann durch Destillation gereinigt und in den Prozess zurückgeführt werden. 5)

Société Belge de l'Azote et des Produits Chim., Belgien.

Die Entfernung der bei Kokereigasen auftretenden Verunreinigungen und der die Bildung grosser Kristalle verhindernden Verbindungen von Fe, Al und Cr etc. kann in Form ihrer Arseniate erfolgen. Dies geschieht durch arsenige

- 1) Belg. Prior. v. 28. 8. 1936
Holl. P. 46 601 v. 29. 8. 1936
- 2) Jap. Ann. 12 858/38
Bek. Nr. 4 365/38 v. 14. 1. 1937
- 3) Jap. Bek. Nr. 4 364/38 v. 14. 1. 1937
Jap. Ann. 357/37 v. 14. 1. 1937
Bek. Nr. 15/10/36, Kl. 184 (3)
- 4) Engl. P. 515 482 v. 30. 5. 1938
- 5) Engl. P. 515 374 v. 30. 5. 1938

Société Belge de l'Azote et des Produits Chim., Belgien.

Säure oder ihre Salze bei Gegenwart von sauerstoffhaltigen Stoffen wie z.B. Peroxyde, Wasserstoffsperoxyd, Ozon etc. Der Säuregehalt der Flüssigkeit soll 15 gr. pro Liter nicht übersteigen. Im Zusatzpatent wird vorgeschlagen, die Oxydation unter Druck von 10 Atm. oder mehr und bei ca 150° Cals. vorzunehmen und zwar vor dem Einleiten der H_2SO_4 in den Sättiger. Die evtl. auftretenden nitrosen Gase können wiedergewonnen werden. 1)

- 1) Frz.P. 843 021 v. 25. 2.1938
Belg.P. 428 872 v. 28. 6.1938
P.Sus.P. 50 021 v. 24. 6.1938

IVa. Vergrösserung der Kristalle
auf mechanischem Wege.

In der ersten Zeit der Ammonsulfatherstellung fiel das Salz meist in feinkristalliner Form an, das zum Zusammenbacken neigte und dadurch keine genügende Lagerfähigkeit besaas. Die Ausbildung grösserer Kristalle lässt sich nun auf zweierlei Weise erreichen, entweder auf mechanischem Wege durch erhöhte Umwälzung der Laugen und längeres Verweilen der Salzkristalle in diesen, sodass sie aneinander wachsen können, worüber im vorliegenden Abschnitt IVa eine Anzahl Patente Auskunft geben, oder auf chemischem Wege durch Zusatz solcher Stoffe, die die Grösse, Gestalt und Festigkeit der Salzkristalle zu beeinflussen vermögen, wie im Abschnitt IVb aus einer Reihe von Patenten hervorgeht.

I.G., B.A.S.F., Ludwigshafen.

Um beim Eindampfen von Düngesalzlauge das Ausfallen zu feiner Kristallkörner zu verhindern, wird erfindungsgemäss die konzentrierte Lösung durch Anschluss an ein Vakuum bei ca 95° nur langsam abgekühlt, da die verbrauchte Verdampfungswärme dann allein genügt, das Salz langsam zum Ausfallen zu bringen. Wenn die Temperatur auf beispielsweise 50° Cels. gesunken ist, wird das Salz der Centrifuge zugeführt und ergibt ein grobkristallinisches Salzgut. 1)

Auf kontinuierlichem Wege werden Kristalle gleichmässig groben Kornes erhalten, wenn Gase oder Dämpfe z.B. Luft bei solcher Temperatur, Geschwindigkeit und Verteilung in die Lösung eingeleitet werden, dass die Gas- bzw. Dampfblasen als Kühlflächen wirken und gleichzeitig Kristallkeime bilden und in der Schwebelage halten, sowie die Lösung in Umlauf bringen. Die von Luft und Strömung nicht mehr getragenen und sich unten im Sättiger ansammelnden grösseren Kristalle werden abgezogen. Man erhält rundliche oder längliche-prismatische gleichmässige Kristalle bis zu Erbsengrösse. 2)

Grobkristallines Sulfat kann man erzielen, wenn man bei Anwendung eines Mehrfachverdampfersystems jedem Verdampfer frische Salzlösung zuführt und nicht wie bisher den zweiten Verdampfer mit der schon eingedampften Lösung des ersten Verdampfers beschickt. Bei letzterer Arbeitsweise wird, da im zweiten Verdampfer die Lösung unter vermindertem Druck steht, aus der Lösung des ersten augenblicklich viel Salz ausgeschieden, was zur Folge hat, dass dieses in Form sehr feiner Kristalle sich bildet. Unterstützt man

- 1) D.R.P. 332 116 v. 24. 4.1918
- 2) D.R.P. 603 296 v. 26. 8.1927/ 3. 9.1934
Schweiz.P. 138 858 v. 2. 6.1930
Frs.P. 656 642 v. 29. 6.1928
Am.P. 1 880 925 v. 23. 8.1925

I.G., B.A.S.F., Ludwigshafen.

das Inderschwebelhalten der Kristallkeime nach dem angemeldeten Verfahren durch Einblasen von Luft, so werden besonders grosse Kristalle erzeugt. So wurde ein Kristallgut gewonnen, das über 40 - 45 % über 1 mm grosse Kristalle und 55 - 60 % über 0,75 mm Grösse enthält, gegenüber 10-15 % über 1 mm Grösse und 60 % über 0,75 mm Grösse bei der früheren Arbeitsweise. 1)

Aktiesselskapet Krystall, Norwegen.

Um Kristalle in gesättigter Lösung Gelegenheit zum Wachsen zu geben, wird ein Gefäss angewandt, das über dem konischen Boden eine perforierte Einlage besitzt, über dem die Kristallmasse durch einen langsamen Flüssigkeitsstrom der gleichen Lösung wie der der Kristalle in schwebender und leicht rotierender Bewegung gehalten wird. Diese Lösung tritt durch Öffnungen in der Einlage ein und kann dadurch in seiner Wirkung verändert werden, dass die Durchtrittsöffnungen mittels vorgeschalteter Leitbleche die Lösung in tangentialer Richtung in den oberen Raum eintreten lassen. Auch kann durch ein Gitterwerk der Einlage der Lösungsstrom weitgehend in eine Anzahl einzelner Stromteile aufgeteilt und so in wirksamer Weise an die Kristalle herangebracht werden, sodass diese Zeit genug haben zu wachsen und sich zu vergrössern. 2)

Aus übersättigten Lösungen kann man grobkörnige Kristalle erzielen, wenn durch eine Ansammlung von Körnern gleicher Substanz eine übersättigte Lösung hindurch geschickt und in Zirkulation gehalten wird, wodurch die Kristalle wachsen. Während die Lösung im Fällapparat bei annähernd konstanter Temperatur gehalten wird, wird die übersättigte Lösung bei höherer Temperatur eingeführt und scheidet dann allmählich beim Abkühlen feste Kristalle ab. 3)

In Verbesserung und Vereinfachung des Verfahrens P.P. 587 926 wird am Boden des Gefässes ein Flüssigkeitsstrom vom gleichen Lösungsmittel in solcher Stromgeschwindigkeit eingespritzt, dass der ganze Gefässinhalt in eine gleichmässig rotierende nicht zu schnelle Bewegung gerät, wobei der Querschnitt der Eintrittsöffnung nur einen geringen Bruchteil des Querschnittes des Gefässes betragen soll. Diese Arbeitsweise hat besondere Bedeutung bei Anwendung von Kristallisationsapparaten in Grossbetrieben mit grosser Leistung. Hier erlaubt der Prozess in gleicher Weise ein getrenntes Wachstum der einzelnen Kristallindividuen, ohne dass die Kristallkörner die Tendenz zeigen, sich zusammenballen und Flüssigkeiten oder Unreinlichkeiten einzuschliessen. Bei Kristallisationsprozessen, die durch chemische Reaktionen in übersättigten Lösungen vor sich gehen,

1) D.Ann. I. 47 627 v. 20. 7.1933

2) Norweg.P. 40 114 v. 17. 7.1923
Norweg.Prior. v. 17. 7.1923
Frz.P. 587 926 v. 10.7.1924

3) Norweg.Prior. v.18.9. 1934
Engl.P. 240 170 v. 18.9.1925

Aktieselskapet Krystall, Norwegen.

wie z.B. bei der Herstellung von Ammonsulfat aus NH_3 und H_2SO_4 , genügt es, die Flotation und die Umwälzung der Kristallsuspension durch Hindurchtreiben von Gas, Luft oder Wasserdampf in leicht radialer Richtung statt der Bewegung der Flüssigkeit durch einen relativ schwachen Flüssigkeitsstrom quer zur Eintrittsöffnung hervorzurufen. 1)

Superfine Chemicals Lim., London.

Aus übersättigten Lösungen von Salzen lassen sich nadel-, schuppen- oder blättchenförmige Kristalle gleichmässiger Grösse und von lockerem Gefüge erzielen, wenn in den mit vollkommen glatter Innenfläche versehenen Kristallisierbehältern bestimmte Konzentrationen und Temperaturen zur Anwendung gelangen, die im Einzelnen durch Versuche ermittelt werden müssen. Auch muss jede Erschütterung vermieden werden. Um dies bei herabfallenden Tropfen zu verhindern, wird die übersättigte Lösung mit einer Flüssigkeitsschicht von Öl oder Paraffin bedeckt. 2)

Bellmann, Haspe

will grobkristallines Ammonsulfat dadurch erzeugen, dass durch Anwendung eines das Gaseinleitungsrohr umschliessenden, auf und ab bewegbaren Leitrohres mit grösserem Durchmesser eine grössere Strömung der Flüssigkeit erreicht wird, sodass die feineren Kristalle mit hochgerissen werden und nur die grösseren und schwereren auf den Sättigerboden hinabsinken können. Falls bei zu geringen Gasmengen die erzeugte Strömung zu klein ist, kann diese dadurch vergrössert werden, dass um das Leitrohr noch ein Tauchrohr gelegt wird, durch welches Luft oder gekühltes Gas eingeblasen werden kann. 3)

Den gleichen Erfolg will Bellmann dadurch erreichen, dass er die gesättigte und zur Kristallisation kommende Lauge in einer geeigneten Vorrichtung nach unten strömen lässt, dann aber die Strömungsrichtung und Geschwindigkeit der Lauge plötzlich zwangsweise ändert, sodass die feinen Kristalle mitgerissen werden, während die grösseren der Schwerkraft folgend nach unten fallen und abgezogen werden können. 4)

Dr. Herz, Recklinghausen

erzeugt grobkristallines Ammonsulfat in einem besonders konstruierten Grossraumsättiger unter Kühlung der Lauge im unteren und Erwärmung derselben im Oberteil. Der Sättiger hat eine oder mehrere Einschnürungen, die der Verlängerung des Weges und der Erschwerung des Temperaturengleichs (von 72° im oberen Teil und 58° im unteren Teil) innerhalb der Flüssigkeitssäule dienen, die wesentlich höher gehalten wird als der Durchmesser des Sättigers beträgt. 5)

- | | | | | | | |
|----|---------------|------------|----------------|------------|---------------|------------|
| 1) | Norweg.P. | 54 050 v. | 3. 4.1933 | Frz.P. | 771 004 v. | 31. 3.1934 |
| | Norweg.Prior. | v. 3. | 4.1933 | Belg.P. | 402 352 v. | 31. 5.1934 |
| 2) | Engl.P. | 325 757 v. | 13. 5.1929 | D.Anm. S. | 12/30,12e v. | 10.5.1930 |
| | Engl.Prior. | v. 13. | 5. 1929 | D.R.P. | versagt. | |
| 3) | D.Anm. | B. | 144 285,12k v. | 22.6.1929, | zurückgezogen | |
| 4) | D.Anm. | B. | 144 314,12k v. | 24.6.1929, | zurückgezogen | |
| 5) | D.R.P. | | 525 492 v. | 29. 6.1929 | | |

Strauss, Hamborn

hat zwecks Erzielung grosser Kristalle verschiedene Formen von Sättigern konstruiert, in denen die Lauge zwangsweise durch geeignete Rührvorrichtungen stark in Bewegung gehalten und auch die kleineren ausgeschiedenen Kristalle ständig wieder an die Gaseintrittsstelle herangeführt werden können, während die grösseren für sich durch geeignete Einbauten am Boden des Sättigers zur Ruhe kommen und von Zeit zu Zeit abgezogen werden. Für die erste Neutralisation der Säure ist ein engeres cylindrisches Gefäss vorgesehen, in dem Gas und Flüssigkeit besonders innig in Berührung kommen. Die Lauge soll dabei im ganzen System in einem in sich geschlossenen, die gesamte Flüssigkeitssäule durchlaufenden Kreisstrom gehalten werden. 1)

In dem Zusatzpatent (D.R.P. 629 697 v. 10.4.1930) wird das Verfahren dadurch kontinuierlich gestaltet, dass die Entfernung des gebildeten Sulfats zusammen mit der Mutterlauge durch Überlaufvorrichtungen erfolgt und die Lauge wieder zurückgeführt wird. 2)

Um ein grobkörniges Sulfat zu erzielen, wird die Lösung durch passende mechanische Rührvorrichtungen und entsprechende Formgebung des Sättigers, unterstützt durch den bei der Einführung des NH_3 entstehenden Aufwärtsdruckes, in regelmässige, die ganze Flüssigkeitssäule durchlaufende Zirkulation gebracht, wodurch gleichzeitig eine fortwährende Mitführung der gebildeten Kristalle erzielt wird. Ferner wird dies begünstigt durch Anwendung von Wellenbrechern und Richtungswänden in Innern des Sättigers, der dadurch in zwei Teile geteilt wird. 3)

Peter, Duisburg

konstruiert einen Sättiger mit topfartig ausgebildetem Bodenteil, in den Luft oder Gas zwecks Aufwirbelung der Kristallkeime eingeblasen werden. Es kann auch ein Rührwerk dafür verwendet werden. Es wurden mit diesem Apparat grobkörniges Sulfat erzielt, das z.B.

80 %	Kristalle mit Korngrösse über 0,5 mm	
19 %	" " " zwischen 0,2 bis 0,5 mm	
1 %	" " " unter 0,2 mm	

enthält, gegenüber einer Siebanalyse eines Produktes aus der bisher üblichen Sättigerform von

2 %	Kristalle mit Korngrösse über 0,5 mm	
81 %	" " " zwischen 0,2 bis 0,5 mm	
17 %	" " " unter 0,2 mm.	4)

1) D. Ann. — St. 46 472, 12k v. 23. 9. 1929 D.R.P. versagt

2) Dtsch. Prior. v. 2. 4. 1930
Holl. Ann. 56 318 Ned. Kl. 12k v. 2. 4. 1931

3) D.R.P. Zus. P. 629 697 v. 10. 4. 1930

4) D. Ann. P. 61 713, 12k v. 19. 11. 1929 D.R.P. versagt

Ruhrchemie, Oberhausen.

Grobkörniges, säurefreies Sulfat erhält man, wenn die Sättigerlauge schwach alkalisch gehalten wird und die Schwefelsäure mit Sulfatlauge verdünnt in möglichst guter Verteilung beispielsweise durch Einspritzen in feinen Strahlen zugeführt wird. Ferner ist es vorteilhaft, mittels eines Rührwerkes ein Absetzen der gebildeten Kristalle zu verhindern und diese möglichst lange in der Schwebelage zu erhalten. Es wird auf diese Weise erreicht, dass der Gehalt des fertigen Sulfats an Kristallen unter 0,5 mm Durchmesser sehr stark zurückgedrängt wird und beispielsweise ca 90 % Kristalle mit einem grösseren Durchmesser anfallen. 1)

Grosse Kristalle lassen sich erzielen, wenn man die Durchmischung des Sättigerinhaltes mit wasserdampfgesättigten ammoniakhaltigem Rohgas bei 70-80 Cels. unter Druck vornimmt. Es gelingt ein Kristallgut zu erzielen, das zu ca 60 % aus Kristallen über 0,5 mm Durchmesser besteht, während nach den bisher üblichen Verfahren nur ca 20 % solcher Kristalle erhalten werden. 2)

Schmalenbach, Essen

hält im Sättigerverfahren die Lauge dadurch ständig in Bewegung und erzeugt auf diese Weise grosse Kristalle, dass das NH_3 -Gas am unteren Teil der Seitenwände des Sättigers durch eine Anzahl tangential angeordneter Schlitzlöcher eingeleitet wird und dass ausserdem ein Rührwerk betrieben wird, sodass der ganze Sättigerinhalt in spiralig drehende Bewegung kommt und die kleinen Kristalle in der Schwebelage gehalten werden und nur die grösseren zu Boden sinken können. 3)

Die gleiche Firma hat eine Sättigerausführung zur Herstellung von grobkristallinem Ammonsulfat konstruiert mit ringsförmigen durchbohrten Gaszutrittsröhren in verschiedenen Niveauhöhen des Kessels, sodass das NH_3 -Gas in feinverteilter Form auf dem ganzen Querschnitt des Kessels aufzutreten kann. Ferner ist ein vertikal rotierender Rührer vorgesehen, aus einem Schaufelrad bestehend mit einer vertieften Scheibe an jeder Seite der Schaufel des Rades in der Nähe der Gaszuführungsrohre, sodass Gas und Flüssigkeit gezwungen werden, zwischen den Schaufelrädern hindurch nach oben zu fliessen. Die Säure fliesst über dem Rad aus einer Spritzvorrichtung gleichmässig zu und neutralisiert schon hier entweichende NH_3 -Dämpfe. Mit dem Kessel ist ein vertikales Rohr verbunden mit einer Hebevorrichtung, in das Dampf oder Luft eingeblasen werden kann, um den Inhalt desselben, der aus wenig Flüssigkeit und dem abgelagerten groben Salz besteht, hochzudrücken und in einem Behälter mit Rührvorrichtung überzuführen, aus dem es zum Trockenschleudern in die Centrifuge fällt. 4)

- 1) D.R.P. 594 888 v. 18. 1.1930
- 2) D.R.P. 611 372 v. 11. 3.1930
- 3) Dtsch.Prior. v. 5., 15. und 23. 5.1930
Frz.P. 699 553 v. 1. 7.1930
- 4) Dtsch.Prior. v. 30. 7.1932
Am.P. 2 000 038 v. 10. 9.1932

Dr. Otto, Bochum

versieht zur Erzeugung grobkörnigen Ammonsulfats den Sättiger mit einem dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel einmündenden Verteiler für das NH_3 -Gas und mit einer besonderen Vorrichtung am konisch gestalteten Sättigerboden in Gestalt einer mit Schlitzen versehenen Ringleitung, durch die Hilfsgas unter Druck eingeführt wird, um die kleinsten Kristallkeime in der Schwebelage zu erhalten. 1)

Den gleichen Zweck verfolgt eine Sättigerapparatur, welche die Umwälzung der Flüssigkeit dadurch bewerkstelligt, dass durch eine Pumpe aus dem oberen Teil Lösung abgezogen und in den unteren Teil des Sättigers durch eine ringförmige Verteilungsleitung wieder zugeführt wird. Um einen weiteren Strömungseffekt zu erzielen, ist der Sättiger an dieser Zuführungsstelle stark eingeschnürt, sodass sich eine starke Aufwärtsbewegung beim Umpumpen ergibt und die kleinen Kristalle mit nach oben gerissen werden. 2)

Der Sättiger erhält ferner einen ringsförmigen Verteiler für das NH_3 -Gas, der dicht unterhalb des Flüssigkeitsspiegels einmündet, und weiter um wagerechte Achsen umlaufende Schaufelwalzen an denjenigen Stellen des Sättigerunterteiles, in dem hauptsächlich die Salzbildung stattfindet, deren Umdrehungszahl so eingestellt wird, dass eine Aufwärtsströmung im Laugenbad entsteht, durch welche die kleinen Salzteilechen hochgehoben werden, während die grösseren infolge ihres grösseren Gewichtes nach unten absinken. 3)

Zur Erzielung grösserer Umlaufbewegungen der Sättigerflüssigkeit und der Bildung grösserer Kristalle wird durch einen in der Mitte des unteren konischen Teiles des Sättigers angebrachten zylindrischen oder kegelförmigen Einsatz Fremdgas eingeleitet, das die Bewegung der Lösung in Gang bringt und die kleinen Kristalle emporwirbelt. Man kann auch statt eines inerten oder Fremdgases das NH_3 -Gas zur Neutralisation unter entsprechendem Druck an dieser Stelle einführen und erzielt dadurch weiter eine vollständigere Absorption und Neutralisierung. 4)

Hoesch, Köln

leitet zwecks Erzielung grosser Kristalle in der Nähe des Sättigerbodens ein vorgekühltes Gas oder kalte Luft unter Druck durch eine Düse, die nach Art eines feststehenden Reaktionsrades ausgebildet ist, in die Flüssigkeit ein, die dadurch abgekühlt wird, sodass sich Kristalle unter ständiger Bewegung der Flüssigkeit ausscheiden und wachsen können. 5)

Entsprechend der Hauptanmeldung kann mit Hilfe von Düsen von veränderlicher Weite zum Einblasen von Gas oder Luft die Korngrösse willkürlich entsprechend den verschiedenen Verwendungszwecken geändert und beeinflusst werden. 6)

- 1) D.Anm. O. 72/30, 12k v. 13. 5. 1930, zurückgezogen
- 2) D.R.P. 634 328 v. 14. 5. 1930
- 3) D.R.P. 632 180 v. 14. 5. 1930 Pol.P. 17 565 v. 3. 2. 1931
- 4) D.Anm. O. 22 489, 12k v. 21. 7. 1936 D.R.P. versagt
- 5) D.Anm. K. 98/30, 12k v. 5. 6. 1930 zurückgezogen F.P. 717 883 v. 28. 5. 31
Dtsch.Prior. v. 5. 6. 1930 Belg.P. 379 938 E.P. 365 935 v. 19. 5. 31
- 6) D.Anm. K. 138/30, 12k v. 31. 7. 1930, zurückgezogen

The Barret Comp., New York

will grobkörniges Ammonsulfat dadurch herstellen, dass das NH_3 -Gas durch zwei oder mehrere hintereinander geschaltete Sättiger geleitet wird, von denen der erste eine für die Ausbildung grosser Kristalle günstige Säurekonzentration (ca $2\frac{1}{2}\%$) besitzt, während in den nachfolgenden diese höher ist und 5 - 6 % betragen soll. Das im nachfolgenden Sättiger gebildete feinkörnige Salz wird in den ersten Sättiger zurückgeführt, wo ihm Zeit gelassen wird, zu wachsen, um dann mit dem übrigen grobkörnigen Sulfat ausgetragen zu werden. 1)

Emhretahl A.G., Witten.

Grobkörniges Sulfat wird erhalten durch Einleiten eines ammoniakalischen Gasstromes am Boden des Sättigers, aber unter Anwendung eines nur geringen Überdruck, sodass kein Aufwirbeln stattfindet. Es bildet sich dann am Boden des Sättigers eine zweite Reaktions- und Neutralisationszone, in der die zuerst gebildeten Kristalle noch weiter wachsen können. Beispielsweise wurde ein Kristallgut gewonnen, das 15 % Kristalle über 1 mm Grösse und 80 % über 0,5 mm Grösse aufwies, gegenüber mit einer nach dem alten Verfahren erhaltenen Kristallisation von 5 % Kristallen über 0,5 mm Grösse und 85 % 0,2 - 0,5 mm Grösse. 2)

Collin & Co., Dortmund

zieht den zuerst gebildeten Kristallbrei in einen besonderen engeren Zusatzbehälter ab, in dem die Kristalle durch Zuführung eines Gas- oder Flüssigkeitsstromes z.B. durch Pressluft in der Schwebelage gehalten werden und weiter wachsen können. Schliesslich werden sie durch ein weites Überlaufrohr wieder in den Sättiger zurückgeführt und sinken dort zu Boden. 80 % des Kristallgutes konnten so beispielsweise in einer Korngrösse über 0,2 - 0,5 mm gewonnen werden. 3)

Miller, Gleiwitz

erzielt einen besonders wirksamen Umlauf der Sättigerflüssigkeit und damit auch die Ausbildung grosser Kristalle dadurch, dass er am unteren Ende des zentralen Gaszuführungsrohres mehrere Düsen und ein Verteilungsrad anbringt, in welchen Schaufeln nach Turbinenart die aus den Düsen strömenden Gase ansaugen und in innige Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit bringen. Das Gaszuführungsrohr ist über das Verteilungsrad hinaus noch um ein Stück verlängert, um zu bewirken, dass die Flüssigkeit ganz vom unteren Teil des Sättigers herangesaugt werden kann. 4)

Antoni Rostek, Polen.

An das erweiterte NH_3 -Zuführungsrohr wird ein Zuleitungssystem angeschlossen, in das konz. H_2SO_4 und heisses Wasser eingeführt werden, wodurch sich grobe Kristalle bilden sollen. 5)

- 1) Am.P. 1 917 915 v. 7. 7.1930
- 2) D.Am. R. 158/30,12k v. 25. 8.1930, D.R.P. versagt.
- 3) D.Am. G. 174/30,12k v. 25. 9.1930, D.R.P. versagt
Engl.P. 370 793 v. 21. 8.1931
Fre. P. 720 570 v. 22. 2.1932
- 4) D.R.P. 567 670 v. 10.11.1930
- 5) Poln.P. 187 230 v. 1931

Dorr Company, Harms

hat ein besonderes Kristallisationsverfahren entwickelt. Die schon aus-
 verschiedenen Kristalle werden aus dem Vakuumverdampfer in ein getrenntes
 Rührgefäß, den sogen. Dorr-Eindicker, übergeführt, wo sich die grösseren
 Kristalle abscheiden, um dann in besonderen mechanisch arbeitenden Sedi-
 mentationsapparaten mit beweglicher Vorrichtung, den sogen. Dorr-Gegenstrom
Dekantierapparaten getrennt zu werden, während die feineren in einem Heiz-
 gefäß wieder gelöst und in die Sättigerflüssigkeit zurückgeleitet wer-
 den. 1)

Keppers, Delaware.

Eine sehr intensive Umwälzung der Sulfatlauge im Verdampfer wird erreicht
 durch Anbringen eines oben und unten offenen Zirkulationsrohres unterhalb
 des Niveaus der Flüssigkeit, das verschiebbar ist, sodass die Strömungs-
 richtung und Geschwindigkeit sowie die Zone der Kristallisation variiert
 und reguliert werden kann. Über dem Kesselboden befindliche Prallbleche
 und ein zentraler Rührer mit einer ringförmigen Scheibe halten die ent-
 stehenden Kristalle in Bewegung und Schwebe, sodass sie aneinander wachsen
 können. Der Heizkörper befindet sich ausserhalb des Kessels und ist zwecks
 thermomophonischer Zirkulation mit dem Verdampfer verbunden. 2)

Société Anon. Appareils et Evaporateurs Kestner, Lille

schlägt zur Erzeugung von grobkörnigem Sulfat einen neuartigen Weg ein.
 Sie zieht die fertige heisse Lauge in einen vom Sättiger abgetrennten Ver-
 dampferapparat ab, in dem unter Vakuum Selbstverdampfung herbeigeführt
 wird, sodass die Ausscheidung grosser Kristalle ausschliesslich in diesem
 Apparat erfolgt. Die restierende Mutterlauge wird zur Verhinderung des
 Salzausfallens wieder in den Sättiger zurückgeführt. Etwaige Überschüsse
 an Lauge werden in einem Zusatzverdampfer eingedampft, der seine Wärme
 aus den Abgasen des ersten Verdampfers erhält. Der Sättiger ist aufge-
 teilt in einen Neutralisator von zylindrischer Gestalt und in einen dar-
 unter stehenden Laugenkasten in Sättigerform. Die Wärmeausnutzung des
 Systems ist weitgehend durchgeführt, die benötigte Apparatur kleiner als
 bei den üblichen Verfahren, der Arbeitsgang kann kontinuierlich gestal-
 tet werden. 3)

- 1) Dtsch.Prior. v. 10. 5.1930 (ohne Anmeldung)
 Am.P. 1 976 936 v. 24.11.1930
 Schwed.P. 83 412 v. 21. 4.1931
 Frz.P. 715 999 v. 24. 4.1931
- 2) Dtsch.Prior. v. 15. 5.1930 (ohne Anmeldung) D.Ann. K. 133 215 v. 28.11.1930
 Am.P. 1 945 281 v. 16. 5.1931 und Am.P. 2 137 729 v. 1. 12.1936
 Dtsch.Ann. K. 140 197 v. 2.12.1935 (zurückgezogen)
- 3) Frz.P. 733 594 v. 10. 6.1931
 Frz. Prior. v. 10. 6.1931
 D.R.P. 637 908 v. 9. 6.1932
 Engl.P. 397 271 v. 10. 6.1932

Société Anonyme Appareils et Evaporateurs Kestner, Frankreich.

Eine noch bessere Ausbildung grosser Kristalle lässt sich erzielen, wenn man die warme nahezu gesättigte Lösung aus dem Neutralisationsgefäss mit der abgekühlten gesättigten Lösung vermischt, die im Kristallisationsgefäss zirkuliert. In dieses Gemisch werden die schon gebildeten Kristalle durch entsprechende Rührvorrichtungen geleitet, wo die grösseren weiter wachsen können, während die feineren in Suspension bleiben und z.T. in der warmen zugeführten Lösung sich wieder auflösen. Die im Vakuum eingedampfte Mutterlauge, welche z.T. in das Kristallisationsgefäss zurückgeleitet wird, liefert dabei die "Saatkristalle", die nun weiter wachsen können. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einer Neutralisationsvorrichtung, einem Entspannungsgefäss zur Bildung der Saatkristalle, dem Kristallisationsgefäss mit Vorrichtung zur Zirkulation der Mutterlauge, einer Zuführung für die warme Lösung und Abführungen für die Kristalle und die Mutterlauge, ferner aus einem Zusatzwärmer. 1)

Société Générale de Fours à Coke, Brüssel.

Um grosse Salzkristalle zu erzielen, wird der Sättiger mit einer kreuzförmigen, nach unten offenen Gasverteilungsvorrichtung ausgerüstet. Zentral durch den Gasverteiler führt ein Tauchrohr mit Öffnungen nahe dem Flüssigkeitsspiegel zur Erzeugung eines nach abwärts gerichteten Flüssigkeitsstromes, sodass das Feinkorn von den absinkenden groben Kristallen getrennt und in die Kristallisationszone zurückgeführt werden kann. 2)

Nach dem sog. "Lecocq-Verfahren" werden durch ein besonders gestaltetes Einleitungsrohr NH_3 -Gas zusammen mit einem Teil der Brüdenabgase in den Sättiger geschickt. Es soll damit eine Verdünnung der NH_3 -haltigen Gase und ein langsamerer Neutralisationsablauf erzielt und die kleinen Kristalle in der Schwebe erhalten werden, damit sie Zeit zum Wachsen finden. Ausserdem ist ein Schaumabscheider nebengeschaltet, der eine Zirkulation des Sättigerinhaltes herbeiführen soll. Über zugehörige Patente konnte bisher nichts ermittelt werden. 3)

Gewerkschaft Viktor, Castrop-Rauxel

Will dadurch grobes streufähiges Düngesalz erhalten, dass das Neutralisationsgefäss, welches aus einem zylindrischen Einhängerohr ohne Boden besteht und im Verdampfer, in dem es konzentrisch angeordnet ist, endet, unter höherem Druck steht als der Verdampfer, was dadurch erreicht wird, dass die Dampf Räume des Verdampfers und Neutralisators durch ein Drosselventil miteinander verbunden sind, das gestattet, im Neutralisator dauernd einen wesentlich höheren Druck als im Verdampfer aufrecht zu erhalten. 4)

- 1) Frz.P. 782 859 v. 6. 3.1934
Frz.Prior. v. 6. 3.1934
Holl.Anm. 70 926 v. 1.10.1934, Kl. 12k
- 2) Belg.P. 381 883 v. 8..8.1931
- 3) mitgeteilt in "The Gas World", 96 Nr. 2483, 1932, S. 32/33 und Suppl 32 v. 5.3.1932
- 4) Engl.P. 413 863 v. 23. 6.1932 + E.P. 417 886 v. 13.4.1933
D.R.P. 658 478 v. 24. 6.1932
Holl.P. 64 623 v. 14. 3.1933
Frz.P. 757 342 v. 21. 6.1933
Belg.P. 395 236 v. 24. 3.1933
Schwed.Anm. 2 656/33 v. 22.6.1933

Concordia Bergbau

verwendet zwecks Erzielung grosser Kristalle auf 160° überhitzten Wasserdampf als Rührgas. Das Einleiten geschieht durch eine Brause oder besser durch tangentiales Einblasen, wodurch eine Drehbewegung der Maische erzielt wird. 1)

Still, Recklinghausen

erzielt grobkristallines Sulfat bei dauernder Umlaufbewegung des Sättigerinhaltes dadurch, dass unter einer kranzförmigen Verteilungsvorrichtung für die Zuführung des NH_3 -Gas zwei oder mehrere ringförmige Leitungen zum Einführen von Druckgas oder Luft in verschiedener Höhenlage angebracht sind und besonders ausgebildete Leitkörper die Umlaufbewegungen entsprechend lenken. 2)

Koppers, Essen

rüstet den Sättiger mit einem inneren und einem äusseren Gasverteilungsring aus, an denen tangential gerichtete Schaufeln angebracht sind, wodurch die Sättigerflüssigkeit in kreisende Bewegung gebracht wird und nur grosskörnige Kristalle zum Absetzen gelangen. 3)

In einer Zusatzpatentanmeldung wird die Ausbildung des Sättigerbodens als Konus von weniger als 35° Neigung vorgeschlagen, sodass sich die Salzkristalle in der Mitte des Bodens sammeln können, wo sie ein Ejector entfernt. 4)

Zur Aufwirbelung der am Boden sich absetzenden Kristalle wird in das Gastauchrohr ein senkrecht verstellbares und am unteren Ende abgebogenes Rührluftrohr eingeführt und derart befestigt, dass es schwenkbar und herausnehmbar ist. Als Druckluft kann ausser Luft jedes inerte Gas oder auch NH_3 , freies Kohlendestillationsgas benutzt werden. 5)

Eine besonders intensive Umwälzung der Maische im Sättiger erreicht man und erzielt grobkristallines Sulfat durch einen mechanischen Rührer, der am Schaftteil eines trichterförmigen Leitkörpers angebracht ist. Der obere erweiterte Teil des Leitkörpers ist als Ringdüse ausgebildet, die das NH_3 -Einleitungsrohr von unten umschliesst. Der Leitkörper wird zweckmässig aus widerstandsfähigem Material z.B. Chromnickelstahl hergestellt. Die Flüssigkeit wird durch den Rührer in dem Leitkörper vom Boden her senkrecht nach oben gerissen und tritt durch den Ringschlitz der Ringdüse dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel aus, sodass eine lebhaftere Umwälzung der Lauge erfolgt und auch die Kristalle vom Boden fortgezogen werden und entsprechend wachsen können. 6)

- | | | |
|-------------|-------------------------------|----------------|
| 1) D.Anm. | G. 47 380,12k v. 6. 1.1933 | D.R.P. versagt |
| 2) D.R.P. | 675 252 v. 31. 1.1933 | |
| 3) D.R.P. | 600 807 v. 4. 2.1930 | |
| 4) Zus.Anm. | K. 62/30 v. 5. 5.1930, | zurückgezogen |
| 5) D.Anm. | K. 129 551,12k v. 22. 3.1933, | zurückgezogen |
| 6) D.Anm. | K. 139 831,12k v. 1.11.1935 | |

Koppers, Essen.

Um grobkristallines Salz zu erzeugen, sind am Boden des Sättigers ausser dem üblichen der Entfernung des Ammonsulfats dienenden Ejectors ein oder mehrere nach Art der Mammutpumpe wirkende Ejectoren angeordnet, deren Auslass in die Sättigungszone einmündet, wodurch erreicht wird, dass die feinen Kristalle, die am Boden sich sammeln, zwangsläufig bis in die Neutralisationszone des Sättigerbades gefördert werden, wo sie weiter wachsen können. 1)

Den gleichen Zweck verfolgt Koppers, indem er das Gaszuführungsrohr am unteren Ende mit kranzförmig angeordneten Öffnungen versieht. Ausserdem ist am unteren Ende der Gaszuführung ein in der Höhe verstellbares, offenes, senkrechtes Badumlaufrohr vorhanden, in dessen Achse ein Propeller läuft, der die Flüssigkeit sowohl umwälzt wie auch gegen die Öffnungen des Gaszuführungsrohres hinaufdrückt, sodass ein ständiger Wirbel des unteren Sättigerinhaltes und der Salzkristalle entsteht. 2)

In Verbesserung des vorigen Patentes wird das einzuleitende NH_3 -Gas zwangsläufig dadurch sehr weitgehend verteilt, dass der obere Rand des Badumlaufrohres nach aussen unter Bildung eines U-förmigen unten offenen Ringraumes abgebogen und an das Zuleitungsrohr angeschlossen ist, von dem dann die Öffnungen in den Innenraum hineinführen. Ferner mündet in diesen Innenraum noch ein Rohr zum Einführen frischer Säure. 3)

Zur Erzielung von grobkristallinischem Ammonsulfat versieht Koppers weiter den Sättiger mit einem unmittelbar unter der Badoberfläche mündenden kranzförmigen Verteiler für das ammoniakhaltige Gas und mit einer die Sättigerflüssigkeit umwälzenden und ringförmig unter dem Gaseintritt verteilenden Einrichtung. Das in der Mitte angeordnete Tauchrohr für den Salzheber reicht bis auf den Boden und ist als Leitkörper für den Badumlauf ausgebildet, indem das Ansaugrohr der Umwälzeinrichtung von dem Innern des Tauchrohres ausgeht. Das Ansaugrohr ist als Überlaufrohr ausgebildet. 4)

Staatsmijnen, Limburg.

Grobkristallines Ammonsulfat soll entstehen, wenn das NH_3 -Gas mit grosser Geschwindigkeit, z.B. mit 50 - 500 m/sec. (an Stelle der normalen Geschwindigkeit von 10 m/sec.) in den Sättiger gepresst wird. Dazu muss das Gas unter erhöhtem Druck durch ein ringförmiges Einleitungsrohr zugeführt werden, das möglichst tief im Sättiger liegt und regelmässig angebrachte Austrittsöffnungen von beispielsweise 3 mm ϕ besitzt.

Um NH_3 -Verluste zu vermeiden, werden Grossraumsättiger verwendet, wodurch eine 2 - 4fache Mehrleistung gegenüber normalen Sättigertypen erzielt wird. Dieses System, auf welches die Firma Uhde Lizenz hat, ist eines der besten bis heute bekannt gewordenen Verfahren zur Erzeugung von Grobsalz. 5) (siehe auch Staatsmijnen Patente S. 29/30).

- 1) D.Ann. K. 140 197,12k v. 2.12.1935, zurückgezogen
Am.P. 2 137 729 v. 1. 12.1936
- 2) D.R.P. 692 457 v. 20. 4.1936 Belg.P. 421 143
Engl.P. 494 171 v. 20. 4.1937 Am.P. 2 141 186 v. 17.12.1934
Frz. P. 820 833 v. 20. 4.1937
- 3) D.R.P. 725 025 v. 20. 4.1937 (Zus. zu D.R.P. 692 457)
- 4) D.R.P. 730 330 v. 8. 6.1939
- 5) Holl.Ann. 38 739 v. 18.11.1933

Coppée & Co., Belgien.

Um grobkörniges Sulfat zu erzeugen und die gebildeten Kristalle wachsen zu lassen und in der Schwebe zu erhalten, unterteilt man den Sättigerinhalt durch ein das Gaseinleitungsrohr konzentrisch umlagerndes und in der Höhenrichtung verschiebbares weites Rohr in eine innere und eine äussere Zone. Das weite Leitrohr besitzt ausserdem an seiner Peripherie Durchlässe, durch welche das in ihm aufsteigende NH_3 -Gas in verschiedenen Höhen in die äussere Zone gelangen kann, sodass dadurch ein aufsteigendes Gasstrom in Form von Kreisringen entsteht und eine Umwälzung des Sättigerbades hervorgerufen wird. 1)

Société Generale de Fours à Coke, Brüssel.

Zur Erzielung grosser Kristalle wird um die Vertikalachse des Sättigers eine Wirbelbewegung hervorgerufen, sodass der Laugeinstrom axial aufsteigt und an den Wandungen wieder herunterströmt. Dies wird durch einen manchettenartigen Ringeinsatz erreicht, der heb- und senkbar ist und die Flüssigkeitsströmung reguliert. 2)

Soc. Anon. de Carbonisation et de Distillation des Combustibles, Frankreich

will grobkörniges Ammonsulfat in einem Sättiger erzielen, dessen Verteilungsrohr für NH_3 mit einem offenen Gehäuse umgeben ist, das in seinem unteren Teil bis nahe an die Wand des Sättigers reicht und dessen oberer Rand um einige cm über das Badniveau hinausragt. Es soll dadurch eine Zirkulation der Lauge in bestimmter Richtung erzielt werden, sodass die Kristalle immer wieder in die Bildungszone zurückgeführt werden und aneinander wachsen können. 3)

Naamlooze Vennootschap Machinerieen- en Apparaten-Fabriken, Utrecht.

Grobkristallines Sulfat wird erzeugt, wenn man am Boden des Sättigers ein senkrechtes Saugrohr vorsieht, das an einer Einschnürung ein Gaszuführungsrohr besitzt. Es wird durch diese Anordnung der sich am Boden ansammelnde Kristallbrei zwangsweise nach oben zu den Stellen geführt, wo das Gas eintritt, die Lauge in lebhafter Bewegung sich befindet und die Kristalle aneinander wachsen. Ein Verteilungsteller am oberen Laugerohr sorgt für die Ausbreitung nach allen Richtungen. 4)

Dorman, Long & Co., England

bringen am Sättiger ein Überlaufgefäss an, aus dem eine Zirkulationspumpe die Lösung mit den sich bildenden Kristallen durch ein Rohr mit düsenartiger Öffnung wieder in den Sättiger zurückpumpt. Es soll dadurch ein starker Umlauf der Flüssigkeit und ein Wachsen der Kristalle erzielt werden. 5)

- 1) Frz. P. 779 166 v. 2.10.1934
- 2) Belg.P. 419 902 v. 8. 2.1937
- 3) Frz. P. 822 161 v. 22. 5.1937
- 4) D.Ann. N. 34 796,12k v. 24.1.1933 D.R.P. versagt
- 5) Engl.P. 507 351 v. 8.11.1938

I.G., Ludwigshafen

hat eine Kristallisierwiege konstruiert mit ein- oder mehrmals gewölbten Böden, sodass der Weg der Kristalle durch den Apparat verlangsamt wird, und die grossen Kristalle zurückgehalten werden und am Boden liegen bleiben, während die Kleineren weitergeführt werden und dabei wachsen können. 1)

Imperial Chem. Industrie Lim., London

hat eine ähnliche Apparatur und Methode für das Kristallwachstum herausgebracht. 2)

Krämer, Berlin-Pankow

erzeugt grosse Kristalle durch Umrührung der Salzmaische durch eine Umlaufvorrichtung im Nebenschluss an einen Verdampfer. 3)

Escher Wyss, Zürich.

Grosse Kristalle werden unter Vakuum erhalten, wenn die heisse Lauge in ein Gefäss eingeführt wird, in dem eine schnelle Umrührung erfolgt. 4)

Den gleichen Effect erreicht diese Firma, indem sie den tiefliegenden Heizkörper eines Verdampfers mit einem zentralen Zirkulationsrohr versieht und durch einen Propeller an seinem unteren Ende die Lösung in Umlauf bringt. Es erfolgt so keine Dampfbildung in den Rohren des Heizkörpers und die Lauge gibt ihre gesamte Wärme praktisch erst in den oberen Regionen in Form von Dampf ab. 5)

Dr. Klemens Bergl

erzielt gut ausgebildete Kristalle durch eine Vorrichtung, bei der der Querschnitt derselben von der Laugeneintritts- zur Austrittsstelle ständig gewinnt. 5)

Somet-Solvay Engineering Co., U.S.A.

hat ein besonders wirtschaftliches Verfahren entwickelt, bei dem aus Koks-ofengasen grobkörniges Ammonsulfat gewonnen wird. Freie H_2SO_4 enthaltende Ammonsulfatlösung wird im Gegenstrom in einem Scrubber mit NH_3 zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wird in eine Verdampfzone geschickt, wo durch Abkühlung schon eine Übersättigung eintritt, und dann durch ein Kristallisationsbett zum Absetzen der Kristalle geführt, während die Mutterlauge in einem Mischgefäss nach Bedarf durch H_2SO_4 oder H_2O Zusatz auf die nötige Konzentration gebracht wird. Das Verfahren liefert grosse Kristalle bei nur 0,02 - 0,03 % Säuregehalt und ist leicht kontrollierbar durch die unterschiedlichen Temperaturen der Lösungen und durch Bestimmung des Gehaltes an freier Säure im Scrubberausfluss. Es wurde eine Anlage errichtet, die täglich über 10 Mill. Kubikfuss Gas auf Ammonsulfat verarbeitet. 7)

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1) Am.P. | 1 679 055 v. 16. 5.1927 |
| 2) Engl.P. | 333 598 v. 18. 4.1929 |
| 3) D.Ann. | K. 113 969 v. 21. 3.1929 |
| 4) Frz.P. | 691 794 v. 12. 3.1930 |
| D.R.P. | 529 905 v. 13. 5.1930 |
| 5) Frz.P. | 790 184 v. 17. 5.1935 |
| 6) D.R.P. | 624 277 v. 22. 1.1931 |
| 7) Bericht in Chem.Ztg. | Nr. 21 v. 15. 9.1943 |

IVb. Vergrößerung der Kristalle
auf chemischem Wege.

I.G., Ludwigshafen.

Großkristallines Ammonsulfat erzielt man, wenn der Sulfatlauge bestimmte Zusatzstoffe z.B. Sulfonsäuren von organischen Verbindungen oder deren Salze in Mengen von nur einigen 1/10 % des auszuscheidenden Salzes zugesetzt werden. Hierbei können Form und Grösse des Einzelkornes durch Einhaltung bestimmter Wasserstoffionen-Konzentrationen zweckmässig beeinflusst werden. So ergeben z.B. saure Ammonsulfatlösungen Kristalle mit vorherrschender Längserstreckung, dagegen neutrale bzw. ammoniakalisch gemachte Lösungen Kristalle in mehr kurzprismatischer bzw. tafelförmiger Form. 1)

Société Générale de fours à Coke et d'Entreprises Industrielles, Paris

will die Ausbildung grosser Kristalle dadurch erreichen, dass die Verunreinigungen der Lauge z.B. durch Salze des Kupfers, Arsens, Eisens etc. niedergeschlagen und beseitigt werden. Dies geschieht durch Überführung und Reduktion der Salze in solche mit geringerer Oxydationsstufe, z.B. Ferrisalze in Ferrosalze und zwar durch Behandlung mit schwefliger Säure, Ammonsulfhydrat oder anderen Reduktionsmitteln. 2)

Société des Mines de Dourges, Frankreich.

Wenn eisenhaltige Säure zur Herstellung von Sulfat aus synthetischem NH_3 verwandt wird, so verhindert der Eisengehalt die Bildung grober Kristalle. Wenn aber diese Ferrisalze zu Ferrosalzen reduziert werden, so soll das Gegenteil eintreten. Die Reduktion kann durchgeführt werden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, der in den NH_3 -Abgasen der Kokereien enthalten ist. 3)

The Gas Light & Coke Comp. (William Gordon Adam), England.

Es hat sich gezeigt, dass das Zusammenbacken der Ammonsulfatkristalle beim Lagern durch verschiedene Umstände hervorgerufen wird, so z.B. durch Verdunsten des Wassers, wodurch an die grösseren Kristalle sich kleinere, neu sich bildende anlagern. Ferner spielt der leere Raum zwischen den einzelnen Kristallen eine gewisse Rolle und damit zusammenhängend die Form und Grösse der Kristalle. Um Kristalle zu erzeugen, die nicht oder nur wenig die Tendenz des Zusammenbackens zeigen, wird nun erfindungsge-

1) D.Anm. B. 123 116 v. 8.12.1925 zurückgezogen
D.Anm. I. 47 450 v. 21. 6.1933 zurückgezogen

2) Frz.P. 637 977 v. 29.11.1926

3) Frz.P. 638 997 v. 5. 3.1928

The Gas Light & Coke Comp. (William Gordon Adam), England.

müss vorgeschlagen, der zur Kristallisation eingedickten Sulfatlösung, bei einem Gehalt an freier Säure von ca 5 % geringe Mengen von Metallsalzen z.B. 0,003 - 1 % Ferrisalz oder in äquivalenter Menge Salze des Chroms, Aluminiums, Titans, von Beryllium, Zirkon, Yttrium etc. zuzusetzen, wobei jedes Metallsalz eine andere Kristallform zu erzeugen vermag. Auch die Schnelligkeit der Abkühlung beim Auskristallisieren des Salzes spielt bei der Ausbildung der Kristalle eine gewisse Rolle. Sie sollte etwa 0,4° Cels. pro Minute nicht übersteigen. Die Sulfatlösung wird aus Ammoncarbonat und Gips hergestellt. Ausdrücklich wird festgestellt, dass in alkalischer Lösung der Effect der Formgebung nicht erreicht werden kann. (Wichtig wegen der Einsprüche gegen unser Reiskornpatent D.R.P. 666 546, S.48 1)

Das folgende Patent der gleichen Firma, das fast den gleichen Inhalt wie das vorige Patent hat, unterscheidet sich nur durch die Herstellungsweise des Ammonsulfats, das hierbei nicht durch Umsetzung von Ammoncarbonat und Gips, sondern durch Einleiten von NH_3 in H_2SO_4 gewonnen werden soll. Die Temperatur der Lösung soll nahe dem Siedepunkt gehalten werden. Das erhaltene Salz fällt in langen Kristallen an mit einem Verhältnis der Länge zur Breite wie 4 bis 10 zu 1, und beim Schütten auf einen Haufen mit ca 50 % unterkristalliner Hohlräume. 2)

I.G., Leuna.

Um grosse Kristalle und damit verbundene bessere Lagerfähigkeit zu erreichen, kann man zur Ammonsulfatlösung verschiedene Zusätze machen. Als solche haben sich besonders bewährt z.B. Aluminiumsulfat oder auch Salze von Schwermetallen wie Eisen, Chrom oder Mangan. Besonders günstige Resultate erzielt man, wenn ausserdem noch Zusätze gemacht werden, und zwar bis zu 50 % des hinzugefügten Aluminiumsalzes, von organischen Sulfosäuren, z.B. Benzolsulfosäuren oder Naphtalin-, Tetrahydronaphtalin oder Carbazolsulfosäuren. Durch Veränderung der Mengen zugesetzter Stoffe zeigte sich auch eine bemerkenswerte Veränderung der Kristallform bezüglich des Verhältnisses von Dicke zur Länge. 3)

- | | | | |
|----|-----------|-------------------------|----------------|
| 1) | Engl.P. | 330 945 v. 20. 3.1929 | |
| | D.Ann. | 28/30,12k v. 14. 4.1930 | D.R.P. versagt |
| | Frz.P. | 697 657 v. 19. 6.1930 | |
| | Belg.P. | 368 722 v. 19. 3.1930 | |
| | Am.P. | 1 919 707 v. 13. 3.1930 | |
| | Holl.P. | 43 094 v. 19. 4.1931 | |
| 2) | Engl.P. | 330 947 v. 20. 3.1929 | |
| 3) | D.R.P. | 648 539 v. 25.11.1933 | |
| | Frz.P. | 781 750 v. 24.11.1934 | |
| | Engl.P. | 435 007 v. 6.12.1934 | |
| | Belg.P. | 406 411 v. 22.11.1934 | |
| | Norweg.P. | 55 693 v. 22.11.1934 | |
| | Am.P. | 2 043 066 v. 2. 6.1936 | |

I.G., Leuna.

Bisher war man der Ansicht, dass, um grosse Kristalle zu erzeugen, die Kristallisation in saurer Lösung erfolgen müsse. Überraschenderweise hat sich aber gezeigt, dass man auch zu grossen Kristallen und zwar in Reiskorngrösse gelangt, wenn man die Sulfatlösung neutral oder alkalisch hält und wenn man geeignete Zusatzstoffe hinzufügt. Als solche Zusatzstoffe kommen gelöste Metallsalze oder komplexe Metallverbindungen oder Sulfosäuren organischer Verbindungen insbesondere z.B. lösliche Salze von Alkali oder Erdalkali wie Natriumchlorid, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Zinksulfat, Chromsulfat, Kaliumeisencyanid, Sulfanilsäure, Anilindisulfosäure oder Isopropylnaphtalinsäure etc. in Frage. Es genügen hierbei schon Zusätze von einigen Hundertstel oder Zehntel % des vorhandenen Ammonsulfats, auch kann durch Variation und Kombination der Zusätze die Kristallform weitgehend beeinflusst werden. (Reiskornpatent). 1)

In Fortführung des Verfahrens gemäss D.R.P. 648 539 wird Schutz beansprucht für die Verwendung von Schwermetallsalzen, besonders von Salzen des Zinks oder auch des Magnesiums oder der Alkalimetalle als Zusatz zu den Aluminiumsalzen. Es genügen auch hier geringe Mengen, um gröbere, gutlagernde Sulfatkrystalle zu erzielen. 2)

Kristallisiert man durch Eindampfen oder Sättigen Ammonsulfat in Gegenwart von gelöstem Aluminiumsalz in Mengen von 0,005 - 0,7 gr. pro Mille (berechnet als Al_2O_3) des vorhandenen Ammonsulfats, bei einem pH-Wert von etwa 5,8 - 7, so erhält man eine blättchen- oder schuppenförmige sechseckige Kristallform, die dadurch entsteht, dass, während in saurer Lösung bei einem pH unter 5,8 das Wachstum in der Längsrichtung zur Reiskornform führt, in alkalischer Lösung bei über 5,8 - 7 pH, das Wachstum in der Längsrichtung gebremst, dagegen in der Querrichtung gefördert wird. Dagegen bildet sich bei Anwesenheit von freier Säure, z.B. bei einem pH-Wert von 2 - 3 die Prismenform. Diese Blättchen- oder Schuppenform des Ammonsulfats hat ein grosses Porenvolumen und ist daher besonders gut lagerfähig. 3)

- 1) D.R.P. 666 546 v. 20. 1.1934
 Engl.P. 440 807 v. 2. 7.1934 erloschen
 Norweg.P. 55 694 v. 31.12.1934 erloschen
 Pol.P. 22 661 v. 4. 1.1935 erloschen
 Can.P. 362 390 v. 9. 1.1935
 Frz.P. 786 321 v.16. 1.1935 erloschen
 Belg.P. 407 330 v.16. 1.1935 erloschen
 Jap.P. 116 899 v.18.1. 1935 erloschen
 Am.P. 2 099 079 v.16. 1.1937
 Holl.P. 40 520 v. 3. 1.1935 erloschen
- 2) Zus.DRP. 651 311 v. 23. 2.1934 gelöscht 4.9.1941 F.P. 781 750 v.
 Am.P. 2 043 067 v. 2. 6.1936 24.11.34
- 3) D.R.P. 636 057 v. 9. 6.1934 erloschen
 Engl.P. 445 120 v. 8.10.1934 (Lizenz an I.C.I. bis 1950)
 Holl.P. 40 139 v. 7. 5.1935 erloschen
 Pol.P. 23 731 v. 10. 5.1935 erloschen
 Frz.P. 789 995 v. 14. 5.1935 erloschen
 Belg.P. 409 490 v. 16. 5.1935 erloschen
 Can.P. 373 321 v. 27. 5.1935 (bis 1955)
 Am.P. 2 092 073 v. 7. 6.1935 (bis 1954)
 Mand.P. 11 436 v. 11.11.1936 erloschen

Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund.

Bekanntlich fördert die Anwesenheit von Salzen des zweiwertigen Eisens die Bildung grosser Ammonsulfatkristalle, während dreiwertiges Eisen dieses verhindert. Wird der Eisengehalt stets so gehalten, dass er 0,5 gr. Fe_2O_3 im Liter nicht übersteigt, so erhält man körniges Salz von guter Streubarkeit, mit einem Verhältnis des Durchmessers der Kristalle zur Länge derselben wie etwa 1:1,5 bis 1:3. Man verfährt dabei so, dass die rohen, ammoniakhaltigen Kokereigase in einem sauer betriebenen Hauptsättiger mit H_2SO_4 behandelt werden, bis die Kristallscheidung einsetzt. Dann wird ein bestimmter Flüssigkeitsanteil entnommen, die Kristallabscheidung entfernt und in einem ammoniakalisch arbeitenden Hilfsättiger diese Lauge mit dem NH_3 und H_2S enthaltenden Rohgas behandelt. Das ausfallende Eisen und sonstige sich niederschlagende Verunreinigungen (Teer etc.) werden abfiltriert und das praktisch eisenfreie Filtrat in den Hauptsättiger zurückgeführt. 1)

Im Zusatzpatent zu D.R.P. 563 552 wird zur Entfernung der in der Sättigerlauge enthaltenen Eisen- und Arsenverbindungen und ähnlicher Verunreinigungen, die sich in der Lauge sonst stark anreichern und die Erzeugung einwandfreien Sulfats unmöglich machen würden, der Hauptsättiger mit reinem synthetischen NH_3 oder solches enthaltenden Gasen beschickt, während man durch den Hilfsättiger das rohe Kokereigas, oder ähnliche Abgase leitet und darin die Verunreinigungen in der bekannten Weise ausfällt. 2)

In Fortführung des Verfahrens nach D.R.P. 563 552 wird nach dem Zusatzpatent eine Verbesserung dadurch erzielt, dass, wenn sich nach längerer Fortführung des Prozesses durch zu hohen Eisengehalt eine nachteilige Wirkung auf die Kristalltracht bemerkbar macht, der ganze Sättigerinhalt einer Gesamtreinigung durch Einleiten von NH_3 unterzogen wird und alle Verunreinigungen aus der Lösung periodisch abgeschieden werden, ehe sie wieder verwendet wird. 3)

Ein weiteres Zusatzpatent der gleichen Firma führt die Ausfällung des Eisens und der sonstigen Verunreinigungen vorteilhafterweise so durch, dass aus dem aus einer vorhergehenden Enteisung angefallenem Schwefeleisen in bekannter Weise H_2S gewonnen wird, das nun mit den zurückgeführten Gasen in den ammoniakalisch arbeitenden Sättiger geleitet wird. Zuerst wird die saure Lösung mit NH_3 abgesättigt, wobei der H_2S -Gehalt der Gase ungehindert abgeht. Dann wird dieser, verstärkt durch das H_2S von gewonnenem Schwefeleisen, in die ammoniakalische Lauge geleitet, um das Eisen niederzuschlagen, während das Abgas wieder das restliche NH_3 mit fort- und in die erste Stufe zurückführt. 4)

- 1) D.R.P. 563 552 v. 20. 7.1930 gelöscht 18.4.1940
- 2) D.R.P. 591 754 v. 26.10.1932
Frz.P. 762 636 v. 20.10.1933
- 3) D.R.P. 595 089 v. 21.10.1932
- 4) D.R.P. 631 353 v. 8. 3.1934 Zusatz zu D.R.P. 595 089

Gewerkschaft Ewald, Herten

sucht die Erzeugung grösserer Kristalle dadurch zu erreichen, dass einmal unverdünntes NH_3 zur Reaktion gebracht wird und dass ferner reduzierende Stoffe wie H_2S oder Schwefelammon zugesetzt werden, wodurch alles dreiwertige Eisen, das von Verunreinigungen herrührt, in zweiwertiges Eisen umgewandelt wird, weil es sich gezeigt hat, dass zweiwertiges Eisen die Erzeugung grösserer Kristalle begünstigt. Zur guten Durchwirbelung des Sättigerinhaltes ist ausserdem ein Rührwerk vorgesehen. 1)

Das nach dem vorigen Verfahren hergestellte Ammonsulfat hat zwar grösseres Korn als bisher dargestelltes, leidet aber an dem Übelstand, dass durch die Zugabe von H_2S oder Ammonsulfid das Salz keine weisse Farbe behält, sondern allmählich gelb wird und weiter merklichen Geruch aufweist. Dies hängt mit der Anwesenheit von Cyanverbindungen und den teerartigen organischen Beimengungen zusammen, die aus der Kokerei kommen, sich in der Lauge sammeln und in das Sulfatsalz übergehen. Die neue Anmeldung sucht das dadurch zu vermeiden, dass einmal Cyan durch Waschen des Gases mit heisser Ammon- oder Alkalipolysulfidlösung entfernt wird, zweitens die Teerprodukte durch ausgiebige Behandlung mit Tierkohle, Kieselguhr und ähnlichen Stoffen in saurer Lösung abgeschieden werden. Schliesslich werden als Reduktionsmittel nur diese so gereinigten und aus dem Gaswasser abgetriebenen Gase benutzt. Ausserdem zieht man laufend einen Teil der Sättigerflüssigkeit ab und führt ihn erst nach Behandlung mit Luft und absorbierenden Stoffen wie Kieselguhr wieder dem Sättiger zu. 2)

Dr. Ing. Kreisler, Frankfurt

gelangt zu grobkörnigem Kristallgut, wenn als Zusatzstoff statt Ferrosalze Harnstoff gewählt wird. Doch muss so gearbeitet werden, dass die Lauge zu Beginn der Kristallisation auf 100 Tl. Wasser 100 Tl. Salz und 2 - 8 Tl. freie Säure enthält; dann werden dieser Lösung 2 - 3 Tl. Harnstoff zugesetzt. Die sich bildenden grossen Kristalle werden von Zeit zu Zeit abgezogen, der Harnstoff bleibt in der Mutterlauge gelöst, es gehen mit dem Kristallbrei nur geringe Mengen von Harnstoff (0,1-0,5 % der Salzmasse) fort. Gegenüber dem bisher gebräuchlichen Zusatz von Ferrosulfat bedeutet dieses Verfahren einen erheblichen Zuwachs an grossen Kristallen, die zudem das Kristallgut nicht färben und ausserdem eine gewisse Düngewirkung ausüben.

Anmerkung: Versuche, die von uns in Leuna ausgeführt wurden, konnten die behauptete Wirkung nicht bestätigen. 3)

- | | | | | |
|----|---------|--------------|------------|--------------------------|
| 1) | D.R.P. | 598 773 v. | 9. 8.1932 | |
| 2) | D.R.P. | 603 252 v. | 11. 5.1933 | Zusatz zu D.R.P. 598 773 |
| 3) | D.R.P. | 612 744 v. | 30. 8.1932 | gelöscht 22.4.1937 |
| | Am.P. | 2 021 093 v. | 26. 8.1933 | |
| | Belg.P. | 398 303 v. | 23. 8.1933 | |
| | Frz.P. | 760 029 v. | 23. 8.1933 | |

Gewerkschaft Stinnes, Essen.

Zur Erzielung grobkörniger Kristalle wird der sauren Lösung des aus Kokeigasen hergestellten Sulfats Magnesiumsulfatlösung in 0,2 - 0,3 % bis höchstens 1 % Zuschlag, bezogen auf Salzlauge, beigegeben. Das $MgSO_4$ bleibt in der Mutterlauge zurück. Siebproben hatten folgendes Ergebnis:

94,5 % Kristalle grösser als 0,5 mm
5,5 % " " " " 0,2 mm. 1)

Nippon Chisso Hiryo K.K., Osaka (Japan)

arbeitet zur Gewinnung von grobkörnigem Sulfat so, dass die Mutterlauge immer alkalisch gehalten wird, in die man einen Teil der im Kreislauf geführten Schwefelsäure nach der Abgas- NH_3 -Absorption einleitet und mit der Mutterlauge vermischt. 2)

Imperial Chem. Industries Lim., London.

Ist in Ammonsulfatlauge die Konzentration der dreiwertigen Ionen von Eisen, Aluminium oder Chrom (durch Verunreinigungen oder Zugabe) zu gross, so erhält man Kristalle von Nadelform, die beim Trocknen zerbrechen und zu Staub zerfallen. Fügt man aber geeignete Mengen von Oxalsäure oder deren Salzhinzu, wodurch die Konzentration der dreiwertigen Ionen obiger Metalle verringert wird, so können je nach Menge und Art der Zugabe von Oxalsäureverbindungen (z.B. Ammonium-, Natrium- oder Calciumoxalat) Ammonsulfatkristalle in beliebigem Verhältnis von Länge zur Breite erzielt werden. Hierbei verursacht eine Zunahme der Oxalsäuremenge oder von Oxalaten eine Abnahme im Längen-Breitenverhältnis der Kristalle, wobei nicht nur die Länge ab-, sondern auch die Breite zunimmt, sodass die Kristalle an sich stärker werden. Die Menge der freien Säure kann 3,5 - 7 mg pro ccm Lösung betragen. 3)

In Ergänzung der vorhergehend mitgeteilten Arbeitsweise wird vorgeschlagen, den Eisengehalt durch Zusatz von Thiosulfat auf höchstens 0,003 gr. pro 100 ccm zu erniedrigen und zur Kompensierung des Al-Gehaltes ein Magnesiumsalz in entsprechender Menge zuzusetzen. 4)

Roberts, Billingham (England)

beeinflusst Gestalt und Grösse der sich ausscheidenden Ammonsulfatkristalle durch Zufügen verschiedener Salze wie Natriumthiosulfat, Kupfersulfat und ähnlicher Kupfersalze oder Mangansulfat bei Einhaltung einer gewissen Acidität der Lösung. 5)

- 1) D.R.P. 693 986 v. 3. 2.1935
- 2) Jap.Anm. 15 743/36 v. 16.11.1936, Kl. 184 (3)
Bek.Nr. 3 806/38
- 3) Engl.P. 484 921 v. 11.11.1936 Frz.P. 828 987 v. 10.11.1937
Engl.P. 485 164 v. 11.11.1936 Frz.P. 828 988 v. 10.11.1937
Engl.Prior. v. 11.11.1936 Am.P. 2 178 082 v. 5.11.1937
D.R.P. 671 784 v. 7.11.1937 Holl.Anm. 84 742,12k v. 27.10.1937
- 4) aus Chem.Trade Journal 112 (1943) Nr. 2915, Seite 322
- 5) Engl.P. 535 974 v. 23.10.1939

V. Ammonsulfat auf trockenem Wege.

Da es im normalen Fabrikationsgang nicht zu vermeiden ist, dass Waschwasser entstehen, welche die Sulfatlauge verdünnen und um die hohen Verdampfungskosten solcher Laugen zu vermeiden, wurde von verschiedenen Seiten versucht, durch unmittelbare Reaktion zwischen NH_3 und H_2SO_4 in feinverteilter Form das Sulfat direkt als trockenes Produkt herzustellen. Von diesen Methoden hat sich wohl nur das sog. "Fauser-Verfahren" der Montecatini Gesellschaft in Mailand als wirtschaftlich und brauchbar erwiesen. Über diesen Gegenstand sind folgende Patente bekannt geworden:

Laymann & Co., Brühl - Köln.

Ältere Verfahren zielten bereits darauf ab, Ammonsulfat aus NH_3 -haltigen Gasen direkt in trockener Form zu gewinnen und benutzen dazu mit H_2SO_4 getränkte Stoffe wie Sägespäne oder Infusorienerde, konnten sich aber nicht als wirtschaftlich durchsetzen. Im Gegensatz dazu wird in diesem Patent als Schwefelsäureträger Braunkohlen-Staub benutzt, der sehr billig ist und ein grosses Absorptionsvermögen (1 Tl. Staub absorbiert 4 Tl. H_2SO_4) besitzen soll. Nach Angabe des Erfinders wird durch die entstehende Reaktionswärme die Braunkohle von der H_2SO_4 restlos oxydiert (?), sodass ein von fremden Bestandteilen freies Ammonsulfat erzielt werden soll, das keiner Aufarbeitung mehr bedarf. 1)

I.G. Agfa, Wolfen.

Im Verfolg eingehender Versuche, zur Herstellung von Ammonsulfat Schwefelsäure in einer NH_3 -Atmosphäre zu zerstäuben, wobei trockenes, nicht zusammenbackendes Salz anfällt und die Reaktionswärme zur Verdampfung des vorhandenen Wassers ausgenutzt werden kann, wird erfindungsgemäss die Verstäubung der Schwefelsäure durch eine Düse zweckmässig in verdünnter Form durch das unter Druck stehende NH_3 -Gas selbst durchgeführt. Es hat sich dabei gezeigt, dass eine vollständige Neutralisation der Säure und die völlige Verdampfung des Wassers erreicht wird, da das Gas sofort nach dem Verlassen der Düse absorbiert wird und keine Wärmeverluste eintreten. 2)

West & Jaques, Liverpool.

Um die Entstehung von Laugen zu vermeiden, werden SO_2 , NH_3 oder diese enthaltende Abgase mit Luft und Wasserdampf in genau den Mengen der Gleichung $2\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ entsprechender Zusammensetzung bei ca. 100°Cels. zur Reaktion gebracht. Das entstandene trockene Ammonsulfat wird darauf in bekannter Weise mit Sauerstoff oder Luft zu Ammonsulfat oxydiert. 3)

- 1) D.R.P. 244 924 v. 5. 1.1911
 2) D.R.P. 329 359 v. 27. 5.1919
 3) Engl.Prior. v. 16. 2.1923
 D.R.P. 416 013 v. 8. 2.1924

Robson, England.

Reines Ammonsulfat unmittelbar in fester Form kann erzielt werden, unter Vermeidung aller Nebenreaktionen besonders der Bildung von Ammonsulfid, wenn statt SO_2 Schwefeltrioxyd verwandt wird, das durch Oxydation von SO_2 über einem Katalysator entsteht. Man bringt SO_3 mit NH_3 und Wasserdampf in Form von Sprühregen und Nebeln zusammen, indem man bei der Vermischung entweder alle Teile zusammen und gleichzeitig oder die einzelnen nacheinander reagieren lässt. Durch entsprechende Überwachung des Prozesses wird dabei das Ammonsulfat direkt als festes Salz gewonnen, indem es mittels eines electrostatischen Abscheiders niedergeschlagen wird. 1)

Montecatini-Fauser, Mailand.

Bei Verwendung von reinem konz. NH_3 kann man Ammonsulfat auf trockenem Wege dadurch gewinnen, dass Schwefelsäure in einer Ammoniakatmosphäre verspritzt wird. In einem Turm wird oben durch einen Zerstäuber die Säure versprüht, wobei die Konzentration so gewählt wird, dass die bei der Reaktion zwischen H_2SO_4 und NH_3 entstehende Wärme ausreicht, um das ganze in der Säure vorhandene Wasser zu verdampfen. Bei Verwendung von z.B. 50% Säure steigt die Temperatur auf ca. 130° . Das NH_3 -Gas wird von unten her im Gegenstrom der Säure entgegengeführt. Es wird so unmittelbar ein trockenes Salz gewonnen, das am Boden des Reaktionsraumes durch Rührwerke mit Rechen nach Ausfallöffnungen geführt und entfernt werden kann. 2)

Nach dem Zusatzpatent wird das NH_3 -Gas im untersten Teil des Spritzraumes durch eine ringförmige Zuleitung zu rotierenden Düsen eingeleitet und dadurch eine bessere Absorption erzielt. 3)

Gorgeot, Paris

will neutrales, trockenes Ammonsulfat ohne Mutterlaugenbildung dadurch herstellen, dass er wasserfreies Ammoniakgas im Überschuss direkt mit einem Gemisch von Oleum und genau dosierter Wassermenge zur Bildung von 100%igem Monohydrat in einem Reaktionsgefäss zusammenbringt, das, um die sich bildende Reaktionswärme an die Monohydratsäure abzuführen, durch Ausnutzung der Kälteeinheiten gekühlt wird, welche bei der Entspannung von flüssigem Ammoniak aus dem Syntheseverfahren entstehen. 4)

Bei dem Verfahren nach Nr. 663 046 fällt das Ammonsulfat in sehr feiner Form als "Sulfatschnee" an. Um grössere Kristalle zu erhalten, wird so gearbeitet, dass die nötige Wassermenge zur Bildung des Monohydrats in Form von gesättigtem oder erhitztem Dampf eingeführt wird, wobei die Konzentration von Säure und die Temperatur des Dampfes so geregelt wird, dass eine Temperatur von 160° eingehalten werden kann, wobei die Reaktionswärme für diesen Zweck mit ausgenutzt wird. Das entstehende Sulfat fällt dann in geschmolzener Form an und kann durch Abkühlung in die gewünschte Kristallform übergeführt werden. 5)

- | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| 1) Engl.P. 299 934 v. 3. 2.1927 | Frz.P. 653 164 v. 20. 4.1928 |
| Engl.Prior.v. 3.2.1927 | Am.P. 1 740 837 v. 24.12.1929 |
| D.R.P. 526 258 v. 5.11.1927(gelöscht) | Can.P. 301 374 v. 25. 7.1928 |
| 2) Ital.P. 260 200 v. 14. 6.1927 | Norw.P. 51 724 v. 17. 5.1928 |
| Ital.Prior. v. 14.6.1927 | Schweiz.P. 132 300 v. 11.5.1928 |
| D.R.P. 524 962 v. 8. 5.1928 | Am.P. 1 962 185 v. 8. 5.1928, |
| E.P. 292 129 v. 13. 6.1928 | 12. 6.1943 |
| 3) Zus.It.P.270 502 v. 12. 6.1928 | Zus.DRP.529 603 v. 1. 6.1929 |
| Ital.Prior.v. 12.6.1928 | Norw.P. 51 725 v. 6. 6.1929 |
| Belg.P. 363 912 v. 11. 6.1928 | Schweiz.P. 142 051 v. 7. 6.1929 |
| Can.P. 301 346 v. 10. 5.1928 | |
| 4) Frz.P. 663 046 v. 17. 2.1928 | 5) D.P.35 702 v. 10. 3. 28 |

Gorgeot, Paris.

Statt das Sulfat, wie im 1. Zusatzpatent beschrieben, gleich in neutraler Form herzustellen, empfiehlt es sich, zunächst nur bei einer Temperatur von 140° oder wenig darunter oder darüber zu arbeiten, sodass dann ein noch saures Sulfat entsteht, das schon bei dieser Temperatur schmilzt und dann dieses Produkt in einer NH₃-Atmosphäre bei entsprechender Temperatur und evtl. unter Anwendung von Druck und Rühren zu neutralisieren, wobei das neutrale Salz sofort kristallinisch erstarrt. Diese Behandlung kann entweder in einem oder mehreren Apparaten durchgeführt werden. 1)

I.C.I. (Tyrer), London

stellen Ammonsulfat dadurch her, dass NH₃- und SO₂-Gas in entsprechendem Mengenverhältnis unter Zuführung von nur soviel Wasserdampf zusammengeführt werden, dass ein trockenes Produkt von Ammonsulfit anfällt, das dann in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Anwesenheit einer geringen Menge von N₂O₅ oder eines anderen höherem Stickstoffoxydes zu Ammonsulfat oxydiert wird. 2)

Armaturen- und Maschinenfabrik A.G. (Hilpert), Nürnberg.

Zum Zerstäuben von Schwefelsäure bei der Ammonsulfatherstellung wird eine neuartige Anordnung der Düsen unter Schutz gestellt, bei der statt der bisherigen Speichen radiale Schaufeln zwecks grösserer Saugwirkung angebracht sind, sodass die H₂SO₄ durch die Austrittsschlitze unter Druck und vollkommen gleichmässig austreten kann. Diese neue Zerstäubertrommel gibt keinen Tropfen mehr, sondern zerstäubt bei einer Leistung von 200 Liter pro Minute gegenüber einer solchen von 100 Liter bei früherer Bauart vollständig zu Nebelschleirn. 3)

Tennessee, Valley

mischt gasförmiges NH₃ mit einem inerten Gas, z.B. Luft, in solchem Mengenverhältnis und bei der zur Reaktion erforderlichen Temperatur, dass der Partialdruck des NH₃ grösser ist als der Dampfdruck desselben über dem Ammonsalz, und neutralisiert dann das Gasgemisch mit zerstäubter Mineralsäure im Gegenstrom bei einer Berührungsdauer der Reaktionssubstanzen, die zur Herstellung eines Gleichgewichtes ausreicht. 4)

I.G., Leuna.

Bei der Herstellung von Düngemitteln durch Verspritzen der Reaktionsteile ist es nötig, alle Geräte und Vorrichtungen im Bereich herabfallender, halbplastischer Salzteichen von dem Verkrusten zu schützen. Man erreicht das durch Anbringung von sich bewegender Flächen, wie Walzen oder Bänder, die dicht über den Geräten etc. liegen und herabfallende Salzteile abfangen und sogleich abwerfen, so z.B. durch eine mit Schabern versehene Walze oder ein Transportband, ebenfalls mit Schabern ausgerüstet und mit langsamen Umlauf und engem Walzenquerschnitt. 5)

- 1) F.P. 37 577 v. 24. 7.1929 - 2. F.Zus.P. zu 663 046
- 2) E.P. 342 524 v. 31. 1.1930
- 3) D.R.P. 523 799 v. 7. 5.1930 und D.R.P. 507 886 v. 12.11.1927
- 4) Am.P. 2 051 029 v. 21. 5.1934
- 5) D.R.P. 711 980 v. 9. 7.1939

31587

VI. Ammonsulfat durch
electrische Verfahren.

Die nachstehenden in Patenten niedergelegten Verfahren, insbesondere die Tern-Patente haben anfänglich viel Beachtung gefunden. Die darauf gesetzten Erwartungen haben sich aber nicht erfüllt, da die Reaktion nicht vollständig verläuft und zudem diese electrischen Verfahren sich als zu teuer herausgestellt haben.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Frankfurt.

Zwecks Darstellung von Ammonsulfat aus synthetischem NH_3 und H_2SO_4 auf direktem Wege, wird das bekannte Verfahren zum electrischen Niederschlagen von Schwebestoffen mittels hochgespannten, von einer Ausscheideelektrode nach einer Abströmelektrode übergehenden Gleichstromes angewandt, indem das Gasgemisch in einer electrischen Abscheideapparatur mit der Säure zusammengebracht wird und die sich bildenden Salznebel in einem electrischen Abscheider niedergeschlagen werden. 1)

Tern, Zinnowitz.

Ohne Anwendung von H_2SO_4 soll es nach der vorliegenden Erfindung möglich sein, aus NH_3 -haltigen Gasen direkt Ammonsulfat herzustellen, indem man diese Gase unter dem Einfluss eines hochgespannten Stromes bei Anwesenheit entsprechender Mengen von Wasserdampf mit Schwefeloxydationsprodukten zusammenbringt und die sich bildenden Salznebel in einem Electrofilter niederschlägt. 2)

Unter dem Einfluss eines hochgespannten electrischen Feldes bei gleichzeitiger Zuführung von heisser Luft und Wasserdampf werden Stickoxyde erzeugt, die als Katalysatoren in statu nascendi äusserst aktiv sind und dazu benutzt werden können, um schweflige Säure oder solche enthaltende Gase z.B. Röstgas zu SO_3 zu oxydieren. Wird nun zu diesem SO_3 -Gas in einem zweiten Reaktionsraum im molekularen Verhältnis NH_3 eingeleitet und zur Vermeidung der Ozonbildung gleichzeitig Trockendampf und heisse Luft zugeführt, so bilden sich Salznebel von Ammonsulfat, die in einem Electrofilter als festes weisses Salz niedergeschlagen werden können. Beispielsweise bildet sich aus 80 kg SO_3 und 34 kg NH_3 mit 18 kg Trockendampf und 200 kg heisse Luft 132 kg Ammonsulfat. 3)

- 1) D.R.P. 343 320 v. 15. 8.1914
 2) Dtsch.Anm. T.32 734 v. 3.12.1906 D.R.P. versagt.
 3) Dtsch.Anm. T.33 180 v. 11. 3.1927 D.R.P. versagt.
 D.R.P. 585 502 v. 30. 4.1927
 Dtsch.Anm. F.65 448 v. 29. 4.1927 zurückgezogen
 Dtsch.Anm. F.65 449 v. 21. 4.1927 zurückgezogen
 Engl.Pat. 311 862 v. 8. 3.1928

Baerwald-Goldmann (Tern).

Im weiteren Ausbau des Ternverfahrens (D.R.P. 585 502) wird die Arbeitsweise dahin geändert, dass man unter Zusammenbringen von Stickstoff und Wasserstoff im elektrostatischen Felde und unter Zuführung von SO_2 für Herstellung von Ammonsulfat (oder HCl für NH_4Cl) zuerst mit einer Spannung von 100 000 Volt arbeitet, dann aber die Spannung auf 120 000 Volt steigert, um sie wieder auf 100 000 Volt sinken zu lassen. Während in der Phase der erhöhten Stromspannung die Salzbildung in Nebelform sich vollzieht, erfolgt bei niedrigerer Spannung die Abscheidung des Salzes als festes Produkt. Es gelang, die Ausbeute um 15 % gegenüber dem ursprünglichen Verfahren zu steigern. 1)

Nach dem gleichen Verfahren wird unter Anwendung hochgespannter Ströme das Ammoniak des Kokereigases zusammen mit den Röstgasen von Schwefelrückständen der gleichen Betriebe zusammengebracht. Die hochgespannten Ströme bewirken hierbei eine besondere Intensivierung der Reaktion der direkten Darstellung des Ammonsulfats aus seinen Bestandteilen. 2)

Dr. Tern, Zinnowitz.

Destillationsgase aus Kokereigasen, aus bituminösen Brennstoffen, aus gebrauchter Gasreinigungsmasse und dergl. enthalten neben NH_3 auch SO_2 . Diese Gasgemische können im jonisierten Zustande durch Einwirkung hochgespannter elektrischer Ströme, von ultravioletten Strahlen oder durch andere katalysatorische Einwirkungen über SO_2 zu Ammonsulfat oxydiert und umgesetzt werden. Um eine genügende Konzentration zu erhalten, werden die Gase immer wieder in die Einwirkungszone zurückgeführt, bis die Ausscheidung von festem Sulfat erfolgt. 3)

Entsprechend obigen Patenten können auch ebenso Abfallprodukte der Kokerien wie Ammoniakwasser und SO_2 -haltige Röstgase aus Gasreinigungsmasse der Einwirkung von hochgespannten Strömen z.B. 70 - 80 000 Volt unterworfen werden. Es entstehen dabei Sulfit, Sulfat, Imidosulfonat u. andere Verbindungen, die auf bekannte Weise getrennt werden können. 4)

I.G., Ludwigshafen.

Gemische, welche SO_2 , NH_3 und O_2 enthalten und der Einwirkung und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unterworfen werden, das zweckmässig mittels kondensierter Funkenentladung oder Metaldampflampen erzeugt wird, oxydieren sich zu Ammonsulfat in Form von Nebeln, die mittels elektrischer Felder hoher Spannung aus den Gasen abgeschieden werden können. Als besonders geeignet haben sich dabei Aluminium- Zink- und Magnesiumelectroden sowie Quecksilberbogen- und Glühkathodenlampen erwiesen. Zur Steigerung der Ausbeute wird zweckmässigerweise das Gasgemisch mit etwas Metaldampf z.B. Quecksilberdampf beladen. Es resultiert beispielsweise ein Produkt von 75 - 80 % Ammonsulfat und 20 - 25 % Ammoniumsulfid. 5)

- 1) D.R.P. - 521 338 v. 17. 2.1927
- 2) D.R.P. - 569 917 v. 5. 2.1928
- 3) Frz.P. - 680 791 v. 24. 8.1929
- 4) Engl.P. - 338 869 v. 22. 8.1929
- 5) Dtsch.Anm.I. 30 626 v. 14. 3.1927 zurückgewiesen

Wolkowitz, Russland.

Unter (unberechtigter ?) Ausnutzung der Tern-Patente wird in gleicher Weise auf synthetischem Wege aus gasförmigem NH_3 , Schwefelsäureanhydrid und Wasserdämpfen durch electrostatische Einwirkung mittels eines Stromes von hoher Spannung in einer Apparatur analog den Praecipitatoren von Kottrell-Möller Ammonsulfat hergestellt. Hierbei soll ein trockenes, feinkristallinisches Salz von grosser Reinheit anfallen. 1)

Herrmann, Frankfurt.

Bei der Anwendung von Röntgen-Anoden- oder Kathodenstrahlen auf stickstoffhaltige Gasgemische bildet sich Ammonsulfat, wenn man das Gas in Kontakt mit Eisensulfid und mit durch H_2SO_4 angesäuertes Wasser bringt. 2)

- 1) Russ.P. 17 211 v. 18. 2.1928
2) Dtsch.Prior. v. 8.3.1930
Am.Pat. 2 064 260 v. 7. 3.1931

VII. Ammonsulfat aus NH_3 und SO_2 .

Infolge des z.T. erheblichen Gehaltes der Kohle an Schwefel enthält das Kokereigas oft nicht geringe Mengen von H_2S (1. cbm bis zu 10 gr und mehr), dessen Gewinnung als Schwefel lohnend erscheint, wenn dieser zu SO_2 oxydiert und zur Umsetzung mit NH_3 verwandt und so für die Sulfatgewinnung nutzbar gemacht werden kann. Unter den darauf Bezug nehmenden Verfahren haben besonders die Burkheiserschen Patente viel Beachtung gefunden und sind mehrfach in grösserem Masse ausprobiert worden. Sie haben aber den Erwartungen nicht entsprochen, da die zu Grunde liegenden Reaktionen nicht immer in der gewünschten Weise verliefen und insbesondere das notwendige Verhältnis von SO_2 zu NH_3 im Kokereigas nicht konstant zu erhalten war, sodass dadurch die Ausbeute ungünstig beeinflusst wurde. Auch hat sich gezeigt, dass die Reaktionstemperatur von 600 - 800°Cels. so hoch ist, dass bereits die übrigen reaktionsfähigen Gasbestandteile umgesetzt werden, ehe das H_2S zu SO_2 oxydiert. Auch bei Anwendung von Katalysatoren bleibt die Oxydation des H_2S immer unvollkommen und man muss zusätzliche Methoden: Weiteroxydation der Gemische von Sulfit und Bisulfit oder Druckerhitzung anwenden.

Young, London.

Will man Ammoniakwasser der Kokereien, welches neben NH_3 auch SO_2 enthält, auf Sulfat verarbeiten, so muss dieses zunächst destilliert werden. Die Destillationsprodukte, welche schon Ammonsulfit enthalten, werden dann durch Einleiten in verdünnte H_2SO_4 kondensiert, und durch Luft unter Erhitzen oxydiert, (was aber auf diesem Wege nicht ohne weiteres gelingen dürfte). Im Gaswasser gebundenes NH_3 muss vor der Destillation durch Kalk zersetzt und dann mit ausgetrieben werden. 1)

John & James Addie, Glasgow.

Um aus Kokereigas das NH_3 zu binden und das Gas davon zu reinigen, wird dem Gasstrom vor dem Eintritt in den mit porösen Etagen durchsetzten Wascher eine entsprechende Menge SO_2 , die für sich erzeugt wurde, beigegeben. Im Gegenstrom wird der Wascher mit Waschlösung berieselt, sodass sich eine Ammonsulfitlösung bildet. Das Abgas wird noch einmal in einem zweiten Wascher gewaschen, dessen Waschlösung wieder dem ersten Wascher zugeführt wird. Aus der gebildeten Ammonsulfitlösung kann entweder das Salz fest gewonnen werden, oder das Gas für anderweitige Verwendung durch Destillation über Kalkmilch wieder freigemacht werden. Wenn man statt SO_2 -Gas Schwefelsäure-Dämpfe dem Kokereigas zusetzt, erhält man statt Sulfit Ammonsulfat, das sich in der Waschlösung anreichert und daraus fest gewonnen werden kann. 2)

1) D.R.P. 13 940 v. 1.10.1880

2) Am.Pat. 291 264 v. 1. 1.1884

Prosper de Lachomette, Frankreich

bringt Ammoniakgas und schweflige Säure unter Druck zur Bildung von Ammonsulfit im Sättiger zusammen und oxydiert das erhaltene Ammonsulfit oder Ammonbisulfit nach erfolgtem Trocknen an der Luft zu Ammonsulfat. 1)

Burkheiser, Aachen.

Anstatt wie bisher üblich, das in den Kokereigasen enthaltene NH_3 durch Absättigen mit H_2SO_4 in Sulfat überzuführen, kann dieses auch mit dem in den Abgasen enthaltenen Schwefel zur Reaktion gebracht werden, sodass unmittelbar schwefligsaures Salz oder dieses im Gemisch mit schwefelsaurem Salz entsteht. Hierbei wird das vom Teer befreite Gas bei einer Temperatur, bei der Schwefel oxydiert, über Raseneisenerz geleitet, wobei sich zuerst SO_2 , bei höherer Temperatur SO_3 bildet, die ihrerseits dann das NH_3 binden. Hierbei entstehen zuerst dicke schwere Salznebel, die sich alsbald zu einem kristallinen Salz verdichten, das unmittelbar als Düngesalz verwendet werden kann. Das Raseneisenerz kann kontinuierlich oder absatzweise durch Luft oder Sauerstoff regeneriert werden. 2)

Im ersten Zusatzpatent zu 212 209 wird das NH_3 -Luftgemisch so hoch erhitzt, dass beim Überleiten über den Kontakt die zur Erhaltung des Beharrungszustandes des Prozesses notwendige Wärme zugeführt wird, da sich gezeigt hat, dass die entstehende Reaktionswärme nicht ausreicht. 3)

Im zweiten Zusatzpatent zu 212 209 wird das Verfahren dahin geändert, dass zwecks Wiederauffrischung der Kontaksubstanz das Gas wie auch die Luft nach Verlassen des Kontaktraumes abwechselnd mit einer Waschflüssigkeit von Thiosulfatsalzen, die sich im Laufe des Prozesses bildet, in Berührung gebracht wird. Man verfährt hierbei zweckmässig so, dass zwei Kontakträume abwechselnd mit Gas und mit Luft beschickt werden und hinter jedem derselben eine Wascheinrichtung angeordnet wird, in der einmal NH_3 , das andere Mal SO_2 gebunden wird, die dann in der Flüssigkeit miteinander in Reaktion treten, ohne dass die beiden Gasanteile selbst miteinander in Berührung gelangen. Auch kann von selbst oder absichtlich bei dem Prozess ausgeschiedenes NH_3 dem Wiederauffrischungsstrom wieder zugeführt und in den Prozess zurückgeleitet werden. 4)

Aus Abgasen, die wie solche der Kokereibetriebe schweflige Säure nur in grosser Verdünnung enthalten, gelingt es nur schwer, über Ammonsulfit in wirtschaftlicher und rationeller Weise Ammonsulfat herzustellen. Besser kommt man zum Ziel, wenn man die SO_2 -haltigen Gase im steten Wechsel mit ammoniakalischen Gase immer mit der gleichen Waschflüssigkeit in Berührung bringt. Durch die Aufnahme von NH_3 wird diese stetig von neuem neutral bzw. schwach alkalisch gemacht und kann dann umso leichter bei der nachfolgenden Behandlung auch aus verdünnten Gasen SO_2 aufnehmen. 5)

- | | | |
|----|--------|-----------------------|
| 1) | D.R.P. | 47 040 v. 16. 1.1888 |
| 2) | D.R.P. | 212 209 v. 15.10.1907 |
| 3) | D.R.P. | 215 907 v. 12. 2.1908 |
| 4) | D.R.P. | 217 315 v. 15. 9.1908 |
| 5) | D.R.P. | 236 757 v. 3. 7.1909 |

Burkheiser, Aachen.

Um die Oxydation des Schwefelwasserstoffs gemäss des Verfahrens Nr. 212 209 nicht beim SO_2 endigen zu lassen, sondern sogleich allen Schwefel in SO_3 überzuführen, dass sich dann mit NH_3 direkt zu Sulfat verbinden kann, wird nach dem Zusatzpatent das Verfahren dahin geändert, dass man zunächst H_2S bei niedriger Temperatur (ca 60° Cels.) im ersten Kontaktraum zu SO_2 oxydiert und dann gemäss Patent 217 315 in einem zweiten Kontaktraum bei entsprechend hoher Temperatur (ca 600° Cels.) dieses SO_2 durch Zuführen von Wiederauffrischungsluft in SO_3 überführt, wobei als Kontaktmasse alle hierfür bekannten Körper wie Platinasbest, Eisenoxyd etc. verwendet werden können. Bei der Reaktion zwischen SO_3 und NH_3 entsteht primär NH_4HSO_4 , das begierig weiteres NH_3 aufzunehmen vermag, sodass bei geregelter Kreislauf keine freie Säure in der Sulfatlauge bestehen bleiben kann. 1)

Bei der Oxydation von Ammonsulfit zu Ammonsulfat durch Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase stellt sich bald ein Gleichgewichtszustand ein, sodass die vollständige Oxydation verhindert wird. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wird das gebildete Ammonsulfat dauernd und im steten Wechsel vom unoxydierten Ammonsulfit getrennt und dieses immer wieder aufs neue oxydiert. Dies geschieht in einem Röhrenkörper, dessen einer Teil hochoverhitzt wird, sodass das unoxydierte Ammonsulfit sublimiert und sich dann im anderen Teil des Röhrenkörpers, der stark gekühlt wird, wieder niederschlägt. 2)

Zwecks Vereinfachung der Führung der Waschflüssigkeit durch den Prozess nach D.R.P. 217 315 wird statt einer Waschlauge, die aus primärem Ammonsulfit NH_4HSO_3 besteht, das erst auf einer weiteren Stufe durch NH_3 -aufnahme zu normalem Ammonsulfit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ wird, von vornherein als Waschflüssigkeit ein Gemisch von primärem und normalem Ammonsulfit angewandt, das im Stande ist, dauernd sowohl SO_2 wie auch NH_3 aufzunehmen. Schliesslich reichert sich diese Lauge so stark an, dass normales Ammonsulfit ausfällt, was aber nur in dem Sättiger der Fall ist, der als erster die Hauptmenge des NH_3 bindet. 3)

Chemische Industrie A.G. & Dr. Wolf, Bochum.

Um Ammonsulfit zu Sulfat zu oxydieren, wird vorgeschlagen, das noch feuchte Sulfit in feiner Verteilung einem Luftstrom bei einer Temperatur zwischen 30 und 70° Cels. entgegenzuführen. Es wird hierzu ein heizbarer Schneckenapparat verwandt, aus dem das Sulfat in trockner streufähiger Form als feines Kristallmehl anfällt. 4)

- 1) D.R.P. 223 713 v. 22. 7.1909
- 2) Schweiz.F. 56 596 v. 19. 5.1911
- 3) D.R.P. 254 351 v. 27. 9.1911
- 4) D.R.P. 245 873 v. 25. 7.1909

Collet & Eckardt, Kristiana.

Ammoniak, schweflige Säure und Sauerstoff bzw. Luft werden bei Gegenwart von Wasser gleichzeitig miteinander zur Reaktion gebracht und über Ammonsulfit wird so Ammonsulfat direkt erzeugt. Es wird dies erreicht durch ein Turmsystem, in dem im Gegenstrom immer die weitest oxydierte Flüssigkeit mit der sauerstoffreichsten Luft in Berührung gebracht wird. Zur Erzielung einer raschen Oxydation des Ammonsulfits muss die Lösung besonders in den ersten Türmen warm gehalten werden. Die Luft wird in dem ersten Turm, die zu oxydierende Lösung dagegen in den letzten zu- und allmählich unter zirkulierender Bewässerung der Türme weitergeführt, bis die fertige Sulfatlösung entnommen werden kann.

Im zweiten Patent wird die Verwendung von Schwefelsäure - Anhydrit statt SO_2 oder ein Gemisch beider unter Schutz gestellt. 1)

Bei der Oxydation von Ammonsulfit mit Sauerstoff oder Luft zu Ammonsulfat stellt sich bald ein Gleichgewichtszustand ein, sodass die vollständige Oxydation nicht auf diese Weise erreicht werden kann. Es gelingt meist nur ca. 35% Sulfat in der Lösung zu erzielen. Wird die Lösung heiss gehalten, so steigt die Ausbeute zwar etwas, aber es werden Verluste an NH_3 unvermeidlich. Es wurde nun gefunden, dass ausser dem leicht zersetzlichen Ammonsulfit und Ammonbisulfit eine dritte Verbindung "Neutralsulfit" existiert mit der angenäherten Formel $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_3)_2$, die vollständig neutral ist und kein NH_3 oder SO_2 beim Erhitzen abgibt. Man kann daher die Oxydation dieser Sulfitverbindung im Sauerstoffstrom auch in der Hitze vornehmen, sie erfolgt etwa nach der Gleichung: $2(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_3)_2 + 2\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 = 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Man hat nur nötig, durch genügende NH_3 -Zufuhr dafür zu sorgen, dass das evtl. frei werdende SO_2 sofort und eben neutralisiert wird. Die neutrale Neutralsulfitlösung wird zweckmässig in einem getrennten System hergestellt. 2)

Dr. Collet, Christiania.

Weiter kommt man zu guten Resultaten, wenn man die Gasgeschwindigkeit hoch hält, was erreicht werden kann dadurch, dass die Hauptmenge des Oxydationsgases im System im Kreislauf geführt wird. Hierbei wird nicht im Gegenstrom gefahren, sondern Sulfit- und Sulfatlauge, NH_3 und Sauerstoffgase werden gemeinsam geführt. 3)

Barth, Gleiwitz

benutzt ebenfalls den in Kokereigasen enthaltenen Schwefelwasserstoff nach seiner Überführung in Schwefeldioxyd im Verbrennungsofen zwecks Ersparung von H_2SO_4 dazu, Ammoniak zu Sulfat umzusetzen. 4)

- 1) Norweg.P. 19 972 v. 13. 9.1909
Norweg.P. 20 564 v. 20.12.1909
erweitert im DRP. 369 888 v. 21.5.1922 d. Electricitäts-Lonza Werke.
- 2) D.R.P. 268 497 v. 19. 2.1911
- 3) D.R.P. 283 161 v. 6. 2.1913
- 4) D.R.P. 235 157 v. 14. 1.1910

Dr. Bergfeld, Karlsruhe

gewinnt Ammonsulfat aus rohen Kohlendestillationsgasen unter gleichzeitiger Abscheidung von H_2S , NH_3 und CN durch entwässertes Kupfervitriol oder durch eine Mischung von Salzen, die wie Erdalkalisulfate oder -chloride zwar NH_3 aber nicht H_2S binden, mit H_2S bindenden Oxyden wie Schwermetalloxyde, wobei sich neben dem entsprechenden Cyansalz Ammonsulfit bildet, das durch Luftsauerstoff zu Sulfat oxydiert werden kann. 1)

Dr. Stutzer, Königsberg.

Die Oxydation von Ammonsulfit zu Sulfat lässt sich erheblich beschleunigen, wenn man sie bei höherer Temperatur und unter Druck vornimmt. Zweckmäßigerweise wendet man Temperaturen von 100° Wels. oder mehr und einen Überdruck bis zu mehreren Atmosphären an, wobei dann eine lebhaft Dissoziation des Ammonsulfits einsetzt und die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff schnell erfolgt. 2)

Dr. Fritsche, Recklinghausen.

Saure Ammonsulfitlauge mit einem Gehalt von ca 37 % SO_2 , die man durch abwechselndes Einleiten von SO_2 und NH_3 in Gaswasser der Kokereien oder durch Sättigung neutraler Ammonsulfitlösung mit SO_2 in einem Turm erhalten kann, wird mit Lösungen von Ammonthiosulfat oder Ammonpolythionat vermischt und zwar in solchen Mengen, dass sie nach der Oxydation ca 44 - 46 % H_2SO_4 in Form von saurem Ammonsulfat enthält. Diese Lösung wird dann in einem Berieselungsturm durch ein Gemisch von Luft und von nitrosen Gasen oxydiert. Durch Behandeln der Abgase mit H_2SO_4 können die überschüssig abgehenden nitrosen Gase wiedergewonnen werden. 3)

Norske A.S. for elektrokemisk Industri av Kristiania.

Eine bessere Ausbeute beim Oxydationsprozess von Ammonsulfit erreicht man, wenn das SO_2 oder die SO_2 -haltigen Gase zuerst über einem Kontakt zu SO_3 oxydiert werden. Wird dieses Gas dann mit NH_3 - und H_2O -Dampf bei Gegenwart von Luft zusammengebracht, so erhält man direkt festes Ammonsulfat. Die dabei entstehenden Ammonsulfatnebel werden in geeigneten electricisch wirkenden Apparaturen niedergeschlagen. 4)

Norsk-Hydro Electr. Kvaelstofaktieselskab, Oslo

meldete ein Verfahren an zur Herstellung von Ammonsulfat aus Ammonsulfit bzw. NH_3 und SO_2 , wobei man eine Lösung von Ammonsulfit von geeigneter Konzentration bei Gegenwart von Ammonsulfat einem Oxydationsprozess unterwirft. Es findet dabei eine vollständige Oxydation von Ammonsulfit statt, wenn die Lösung vor oder während der folgenden Auskristallisation von Ammonsulfat mit Ammonsulfit bzw. NH_3 und SO_2 versetzt wird, sodass man eine mit $(NH_4)_2SO_4$ übersättigte Lösung erhält. Die Restlauge aus den Kristallisationsapparaten wird der Oxydationslauge wieder zugeführt. 5)

- 1) D.R.P. 255 593 v. 24. 8.1910
- 2) D.R.P. 255 439 v. 13. 6.1911
- 3) D. Ann. F. 33 287, 12k v. 30.10.1911 zurückgezogen
- 4) Norweg.P. 24 038 v. 30. 7.1912
- 5) Norweg.P. 54 270 v. 13. 9.1932

Norsk-Hydro Electr. Kvaestofaktieselskab, Oslo.

SO₂ oder SO₂-haltige Gase z.B. Röstgase werden zusammen mit NH₃ in einem Turm eingeleitet, in welchem schon hergestellte, aus einem zweiten Turm kommende Ammonsulfitlauge im Gegenstrom entgegengeführt wird. Die Abgase dieses Turmes passieren einen zweiten Turm, in welchem Wasser niederrieselt, und werden hierauf aus dem System entfernt. Die Ammonsulfitlauge des ersten Turmes wird in einen Oxydationsturm geleitet, in welchem nitrose Gase entgegenströmen, wodurch sich das Sulfit zu Sulfat oxydiert. Die entwickelte Wärme wird durch einen Wärmeaustauschapparat zu einem Vakuumverdampfer geführt, in dem die Sulfatlösung verdampft. Es entstehen also bei diesem Verfahren keine besonderen Eindampfungskosten wie bei den bisherigen Verfahren der Sulfatherstellung über Ammonsulfit, bei denen mit verdünnten Lösungen gearbeitet werden muss. 1)

A.G. Chemische Produkte Pommerensdorf.

Um NH₃ aus Gasen, Dämpfen und Brüden, in denen es meist nur in geringer Konzentration enthalten ist, abzuscheiden und in Sulfat überzuführen, werden diese Gase zusammen mit schwefliger Säure in einer warmen, mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre zur Reaktion gebracht, wobei sich in der ersten Phase des Prozesses Ammonsulfit in Form von Salznebeln bildet, die durch kräftiges Schleudern niedergeschlagen und als fast gesättigte Lösung mit 12 - 14 % NH₃-Gehalt ausgeschieden und dann weiter zu Sulfat oxydiert werden können. In der zweiten Phase werden dann die den Ventilator verlassenden noch nicht umgesetzten NH₃- und SO₂-haltigen Abgase durch einen hohen mit Koks beschickten Turm geleitet, wo die Umsetzung der Restgase zu Ende geführt werden soll. 2)

Da die Gase der trockenen Kohlendestillation meist mehr Schwefel enthalten, als dem Verhältnis zu NH₃ im Ammonsulfat entspricht, so scheidet sich bei der Reaktion beider neben Sulfat auch Schwefel elementar aus. Das Verfahren wird so ausgeführt, dass man das durch einen Ventilator angesaugte Gas bei erhöhter Temperatur in der Nähe des Taupunktes beider Gase für Wasser mit SO₂ versetzt und unter Ausnutzung der sich bildenden Ammonsalze zusammen mit dem Schwefel auf mechanische Weise z.B. durch Filter-, Stoss- oder Schleuderwirkung oder durch elektrische Entstäubung oder Kombination dieser Mittel zur Abscheidung bringt, worauf die erhaltene konzentrierte Sulfitlauge zum Zwecke der Oxydation zu Sulfat einem Kochprozess unterworfen wird. 3)

- | | | | |
|----------------|-------------------------|---------|----------------------|
| 1) Norweg.P. | 54 674 v. 12. 9.1933 | Belg.P. | 404 688 v. 11.8.1934 |
| Norweg.Prior. | v. 12. 9.1933 | Frz.P. | 778 804 v. 4. 9.1934 |
| Schwed.Ann. D. | 3 140/34 v. 8. 8.1934 | | |
| Schwed.Pat. | 86 320 v. 18. 8.1934 | Dän.P. | 50 927 v. 15. 8.1934 |
| Holl.Ann. | 70 485 v. 18. 8.1934 | Poln.P. | 22 281 v. 14. 8.1934 |
| Holl.P. | 40 661 v. 18. 8.1934 | | |
| Österr.P. | 144 013 v. 13. 8.1934 | | |
| Am.Pat. | 2 095 074 v. 10. 9.1934 | | |
| 2) D.R.P. | 281 095 v. 29. 4.1913 | | |
| 3) D.R.P. | 300 383 v. 2. 4.1915 | | |

Dr. Bambach, Köln

führt die Oxydation des aus NH_3 , SO_2 und Wasser gebildeten Ammonsulfits zu Sulfat durch Umsetzung mit einem Erdalkalisulfat z.B. CaSO_4 oder SrSO_4 durch. Das hierbei entstehende Erdalkalisulfid CaSO_3 oder SrSO_3 kann durch Bisulfat z.B. NaHSO_4 in SO_2 und Sulfat zerlegt werden, sodass SO_2 wieder in den Prozess zurückgeführt werden kann. Bei der Umsetzung des Erdalkalisulfats, die in kürzester Zeit erfolgt, wird viel Reaktionswärme frei, die sich zur Erwärmung der Ammonsulfatlauge ausnutzen lässt. 1)

Electrizitätswerk Lonza, Basel.

Bei der Oxydation von Ammonsulfid zu Sulfat durch Verwendung von Luft hat sich gezeigt, dass dieser Prozess beschleunigt werden kann, wenn Erdalkalisulfat z.B. Calciumsulfat zugegen ist. Dieses wirkt dabei als Sauerstoffüberträger, da Erdalkalisulfid sich viel schneller oxydieren lässt als Alkalisulfid. Der Prozess verläuft nicht nach der Gleichung des vorigen Patentes Nr. 279 953 (Bambach): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{CaSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_3$ und $\text{CaSO}_3 + \text{O} = \text{CaSO}_4$, sondern das CaSO_3 bildet sich stets nur in kleiner Menge und wird durch den Luftsauerstoff sofort wieder zu Sulfat oxydiert. Die einmal in den Prozess eingeführte Gipsmenge bleibt also dauernd wirksam, ohne ersetzt werden zu müssen. Das Verfahren gestaltet sich so, dass Ammonsulfidlösung (z.B. mit 50 % Sulfidgehalt) durch einen Rieselturm geleitet wird, der mit Gipsstücken gefüllt ist. Gleichzeitig wird Luft zugeführt. Die günstigste Temperatur liegt zwischen 50° und 70° . In einem Turm von 3 m Höhe konnten z.B. in einer Stunde 500 Liter Lösung mit 250 kg Sulfidgehalt zu Sulfat umgesetzt werden. 2)

Um die Oxydation von Ammonsulfid zu Sulfat zu beschleunigen, wird vorgeschlagen, statt Luft concentrirten Sauerstoff, wie er z.B. durch Electrolyse gewonnen wird, zu benutzen. 3)

Eine concentrirte Ammonsulfatlösung erhält man ohne Bindämpfverfahren direkt, wenn man NH_3 , SO_2 und O_2 in stöchiometrisch richtigem Verhältnis in einem Rieselturm einem Sprühregen von kalter Ammonsulfatlösung entgegenführt. Es bildet sich dabei im Turm eine Reaktionsschicht in der Temperaturzone von 70° - 90° (dem Siedepunkt gesättigter Ammonsulfatlösung), durch die weder verdünnte Lösung hindurchtreten kann, weil sie dort sofort ihr Wasser abgeben würde, noch auch unoxydiertes Ammonsulfid, weil sich dieses dort in SO_2 und NH_3 zersetzen würde. Aus der abfließenden Lauge wird beim Abkühlen ca $1/5$ als festes Salz ausgeschieden. Auch kein gasförmiges Gemisch von SO_2 und NH_3 kann die Reaktionszone verlassen, ohne vorher gelöst zu werden. Durch Thermometerrelais lässt sich der Prozess genau regeln. Die entstandene Reaktionswärme muss z.T. durch Kühlung abgeführt werden. 4)

- 1) D.R.P. 279 953 v. 23. 4.1914
- 2) D.R.P. 316 502 v. 20. 5.1916
Schweiz.P. 72 957 v.25. 4.1916
- 3) Schweiz.P. 99 278 v. 24. 4.1922
- 4) D.R.P. 369 888 v. 21. 5.1922 (siehe auch Dr. Sollet & Eckhardt
Schweiz.P. 99 279 v. 29. 4.1922 N.P. 19 972 und 20 504, Seite 61).

POOR
COPY

1

Electrizitätswerk Lonza, Basel.

Es ist üblich geworden, bei der Herstellung von Ammonsulfit aus NH_3 und SO_2 resp. SO_2 die beiden Gase getrennt zur Reaktion zu führen, da sonst NH_3 -Verluste eintreten. Aber auch Ammonsulfit als solches geht mit den Abgasen fort. Um dies zu verhindern, wird vorgeschlagen, die zum SO_2 -Absorber zurückzuführende Mutterlauge nicht wie bisher alkalisch zu lassen, sondern sie vorher schwach anzusäuern. Man kann auch so verfahren, dass die NH_3 -haltige Mutterlauge durch einen Teil der Lösung des SO_2 -Absorbers angesäuert wird und dann unmittelbar in den SO_2 -Absorber zurückgeführt werden kann. 1)

Fügt man bei der Oxydation von Ammonsulfit zu Sulfat der Oxydationsluft freie schweflige Säure oder solche Stoffe zu, die SO_2 entwickeln, wie z.B. Ammonbisulfit oder andere Bisulfite, so wird eine bedeutende Beschleunigung der Reaktion und eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt. 2)

I.G., Ludwigshafen.

Die Oxydation von Ammonsulfit mit Luft oder Sauerstoff zu Sulfat in Lösung lässt sich erheblich beschleunigen, wenn man die Lösung alkalisch resp. ammoniakalisch hält und sie in geeigneten Reaktionsräumen über solche poröse Substanzen führt, die wie Kohle, Schamotte, Flinstein, ferner Eisenoxyd, Brauneisen oder dergl. oder auch Aktivatoren, wie Platin, Mangan, Eisen- oder Cersalze katalytisch und sauerstoffübertragend wirken. Auch festes Ammonsulfit kann zugegen sein, das dann allmählich in Lösung geht. 3)

Im Zusatzpatent wird Anspruch erhoben auf Schutz für die Anwendung von Druck von einigen Atmosphären oder mehr, bei denen man die Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf die Ammonsulfitlösung sich vollziehen lässt. Das Druckgefäß enthält zweckmässig poröse Tonstücke, die mit Manganhydroxyd überzogen sind, das Gas wird bei 80° und unter 20 Atm. Druck hindurchgepresst. 4)

I.G., Höchst.

Die Oxydation von Salzen der schwefligen Säure zu Sulfat verläuft in verdünnten Lösungen leicht, in konzentrierten jedoch langsam und unvollständig. Bei Gegenwart von Katalysatoren wird aber auch im letzteren Falle die Oxydation in beschleunigter Weise vollzogen. Erfindungsgemäss hat sich hierfür die Gegenwart von Selen oder Tellur in Form ihrer Elemente oder ihrer Verbindungen als geeignet erwiesen. 5)

- 1) D.R.P. 381 177 v. 18. 7.1922
- 2) D.R.P. 392 455 v. 21.11.1922
Dtsch. Prior. v. 20.11.1922
Schweiz. P. 167 613 v. 12.11.1923
- 3) D.R.P. 273 315 v. 10.12.1912
- 4) Zus. D.R.P. 276 490 v. 5. 3.1913
- 5) D.R.P. 283 618 v. 15. 7.1913

POOR
COPY

1

I.G., Ludwigshafen.

Bei der Oxydation von H_2S zu SO_2 und Gewinnung des S als Sulfat nach dem Hauptpatent 510 488 werden als Katalysatoren solche verwendet, die aus mindestens zwei Metallen bestehen, von denen das eine z.B. Nickel, Kupfer etc. den Schwefel bindet, während das andere z.B. Wolfram, Vanadin, Chrom etc. den erforderlichen Sauerstoff zunächst aufnimmt und dann an den Schwefel abgibt, woraufhin dann aus NH_3 und SO_2 sich Ammonsulfat bildet. Diese Oxydation kann nach dem Zusatzpatent sehr viel günstiger gestaltet werden, wenn solche Kontaktmassen verwendet werden, die neben den schwefelbindenden Metallen, wie Nickel, Eisen, Kobalt etc. einen Zusatz von Blei oder Kupfer enthalten, wobei die Sauerstoffüberträger evtl. ganz fehlen können. Schon Zusätze von 1 % ergeben sehr gute Resultate. Neben oben genannten Metallen können auch allein oder in Mischung verwendet werden Kobalt, Mangan und Zink, als Sauerstoffüberträger kommen weiter in Betracht neben Wolfram, Vanadin und Chrom noch Molybdän, Uran und Wismut etc. 1)

I.G., Wolfen.

Die Oxydation von entstehendem oder fertiggebildetem Ammonbisulfid zu Ammonsulfat verläuft in weit besserer Ausbeute und in wesentlich kürzerer Zeit, wenn sie in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. Es können dabei auch konzentrierte Sulfidlösungen verarbeitet werden. Man leitet z.B. in 66 % Äthyl- oder Methylalkohol NH_3 und SO_2 im Verhältnis 1:1 und Luft im Überschuss bei ca 50 Cels. ein. Es scheidet sich dann Ammonsulfat aus, während SO_2 zum Teil entweicht. Nach Abnutzen des festen Salzes wird die Mutterlauge wieder zurückgeführt. Das Salz enthält im ungedeckten Zustande nur wenig SO_2 (z.B. 0,15-0,25 %). Die Alkoholverluste sollen nur gering sein. 2)

I.G., Ludwigshafen.

Bei der Verarbeitung von Schwefelwasserstoff und NH_3 -enthaltenen Gasgemischen zu Ammonsulfat kommt es vor, dass das Verhältnis der beiden salzbildenden Komponenten nicht stöchiometrisch richtig ist und erhebliche Überschüsse an NH_3 oder SO_2 auftreten, deren Beseitigung grosse Kosten verursachen würde.

Derartige Gase kann man aber auch mit Vorteil verarbeiten, wenn man das Rohgas unter Gewinnung eines NH_3 , H_2S und CO_2 enthaltenden Kondensats kühlt und die beim Abtreiben dieses Kondensats entstehenden Dämpfe bzw. Bestandteile dieser Dämpfe in solcher Menge dem Rohgas zweckmässig vor der katalytischen Oxydation wieder zusetzt, dass das für die Salzbildung günstigste Verhältnis zwischen NH_3 und SO_2 wieder erreicht wird. Ist z.B. das NH_3 stark im Überschuss vorhanden, so wird ein entsprechender Teil der Abdämpfe des Abtreibers in einem NH_3 -Kühler kondensiert und als konzentriertes NH_3 -Wasser gewonnen. Ist dagegen H_2S im Überschuss vorhanden (etwa über 10 %), so wird dieses in einem Entsäurer abgetrennt, während das NH_3 ins Rohgas zurückkehrt. Um NH_3 -Verluste zu vermeiden, wird zweckmässig immer mit einem kleinen Überschuss von H_2S gearbeitet. Fehlt im extremen Falle das NH_3 im Gas ganz oder fast ganz, so wird der Überschuss an H_2S durch Auswaschen mit einer Absorptionsflüssigkeit entfernt. Die

1) D.R.P. 510 488 v. 4. 6.1928
Zus.D.R.P. 576 137 v. 4. 6.1925

2) D.R.P. 453 686 v. 25. 2.1926

I.G., Ludwigshafen.

Reaktion zwischen H_2S und SO_2 kann durch Zusatz von Katalysatoren erhöht werden. Die Absorptionsflüssigkeit für H_2S kann durch Behandlung mit SO_2 dauernd, evtl. unter Anwendung von Katalysatoren regeneriert werden. 2) 1)

Bei der Oxydation von schwefelwasserstoff- und ammoniakhaltigen Gasen zu Ammonsulfit in einer Kontaktapparatur treten insofern Schwierigkeiten auf als sowohl in den Kühlrohren wie auch in den electrischen Filterrohren und den darin befindlichen Sprühdüsen sich Salzkrusten bilden, die Betriebsstörungen mit sich bringen. Um diese zu beseitigen, muss man die Kühlrohre auf Temperaturen unternhalb des Taupunktes des Salzes abkühlen und im Innern bewegliche Kratzer anbringen, sowie die Electrofilterrohre durch Klopfvorrichtungen reinigen und die Sprühdüsen hochheizen. 2)

Statt wie früher vorgeschlagen, bei der Herstellung von Ammonsulfat aus Sulfit durch Oxydation mittels eines Luftstromes bei erhöhter Temperatur das nicht oxydierte Sulfit durch Kondensieren in einer besonderen Stufe zu oxydieren, kann man die sulfithaltigen Abgase des Oxydationsraumes in den Reaktionsraum zurückschicken, wo die Abscheidung des Sulfits unterstützt durch einen electrischen Abscheider stattfindet. Der Oxydationsofen ist etagenweise mit Rührern ausgerüstet, die das Salzgemisch allmählich im Gegenstrom zur eingeführten Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen nach unten befördern. 3)

I.G., Wolfen.

Um aus Destillations- oder Generatorgasen nach der Entteerung die geringen Mengen H_2S zu gewinnen und mit NH_3 zu Ammonsulfat umzusetzen, kann die Oxydation zu SO_2 vorteilhaft und in guter Ausbeute durch Überleiten des Gases zusammen mit der nötigen Menge NH_3 und Luft oder Sauerstoff über Katalysatoren in Drant- oder Netzform, um eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten, vorgenommen werden. Diese Katalysatoren müssen aus mindestens zwei Metallen bestehen, von denen das eine z.B. Eisen, Nickel, Kupfer oder dergl. den Schwefel bindet, während das andere z.B. Wolfram, Vanadin, Chrom oder dergl. den zur Oxydation nötigen Sauerstoff aufnimmt und an den Schwefel weitergibt, das als SO_2 sich dann mit NH_3 zu Ammonsulfat umsetzen kann. Das in Nebelform gebildete Salz wird in bekannter Weise an electrischen Hochspannungselectroden oder auf mechanischen Filtern aus dem Gas niedergeschlagen. Der Vorteil des Vorfahrens liegt darin, dass die Oxydation schon bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen (ca 300 Cels., gegenüber sonst 600 - 800 Cels.) gelingt. Als Katalysatoren können Oxyde oder Salze der Metalle auch in Form eines Metallüberzuges verwandt werden, wobei diese zugleich als electrischer Heizwiderstand dienen. 4)

- 1) D.R.P. 525 066 v. 28. 4.1927
- 2) D.R.P. 538 435 v. 28. 4.1927
- 3) D.R.P. 542 495 v. 3. 6.1927
- 4) D.R.P. 510 488 v. 4. 6.1928

I.G., Leuna.

Zur Herstellung von reinem Ammonsulfat aus Kokerei- und Industriegasen werden die die Qualität des Salzes durch ihre Anwesenheit ungünstig beeinflussenden Nebenbestandteile H_2S und HCl durch Kombination verschiedener Stoffe ausgeschieden. Das H_2S entfernt man durch Auswaschen mit Suppfeisenetz, Eisenoxydsuspensionen, arsenhaltigen Lösungen oder mit solchen Mitteln, die wie z.B. Alkylamine oder Alkalisalze von Aminosäuren regenerierbar sind und aus denen das absorbierte H_2S wieder gewonnen werden kann. Dieser freigemachte Schwefelwasserstoff wird dann zu SO_2 oder SO_3 verbrannt und mit NH_3 in bekannter Weise in Ammonsulfat übergeführt. Der im Gas enthaltene Cyanwasserstoff wird durch den Prozess in Stickstoff und Kohlensäure oder in NH_3 und CO übergeführt, sodass keine Rhodanverbindungen das Ammonsulfat verunreinigen können. Der im Gas noch zurückbleibende geringe Betrag von NH_3 und HCl wirkt bei der H_2S -Absorption als Beschleuniger und geht während der Regeneration des Gasreinigungsmittels durch Oxydation mit Luft zum größten Teil in Ammonthiosulfat und Ammonthiocyanat über. 1)

I.G., Ludwigshafen.

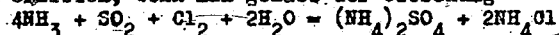
Bei dem sog. "Katasulfverfahren" werden zur Oxydation des H_2S zu SO_2 Katalysatoren benutzt, die aus Mischungen von Schwermetallen: Eisen und Nickel mit Zusätzen von Vanadin und Molybdän hergestellt werden. Für die Bindung des NH_3 wird der Gasschwefel des Rohgases selbst herangezogen, um den Bezug fremder Schwefelsäure zu vermeiden. Auch die geringen Mengen von Cyanverbindungen werden durch Wasserdampf aufgespalten und als NH_3 nutzbar gemacht. Das katalytisch hergestellte SO_2 wird dann mit NH_3 -Wasser in Rieseltrass gebunden, wobei Ammonsulfat, Ammonbisulfat z.T. auch Thiosulfat entsteht. Diese Lauge wird schliesslich durch Erhitzen bei 130° und unter geringem Überdruck auf Ammonsulfat und Schwefel verarbeitet, letzterer flüssig abgezogen und die Ammonsulfatlauge schliesslich auf festes Salz eingedampft. 2)

Franke, Berlin

benutzt statt Luft Ozon zur Oxydation, wenn SO_2 und NH_3 zwecks Bildung von Ammonsulfat zusammengebracht werden. Hierbei hat sich die Einhaltung einer Temperatur von $60 - 80^\circ$ Cels. als besonders günstig erwiesen. Die Entstäubung erfolgt durch ein electrostatisches Feld. 3)

Dr. Dammesl, Hamburg.

Eine einfach erscheinende Darstellung von Ammonsulfat neben Ammonchlorid lässt sich erzielen, wenn man gemäss der Gleichung



das Oxydationspotential des Chlors gegen das Reduktionspotential der schwefligen Säure ausspielt. Zur praktischen Durchführung dieses Verfahrens kann man die Ausgangsstoffe als Gase bei Anwesenheit von wenig Wasser aufeinander einwirken lassen und erhält dann einen Brei beider Salze, den man auf Grund der schweren Löslichkeit des Chlorids durch frakti-

- 1) D.R.P. 672 414 v. 8. 9.1933
Engl.P. 430 007 v. 4.12.1933
- 2) D.R.P. 680 393 v. 25.12.1927
Dtsch.Prior. v. 24.12.1927, der Schutz erstreckt sich auch auf Österreich
Jap.Anm. 17 568/38 v. 23.12.1933 Bek.Nr. 3 244/40 v. 22.6.1940
- 3) D.R.P. 314 998 v. 30.12.1917

Dr. Danneel, Hamburg.

onierte Kristallisation trennen kann, oder man stellt sich zuerst aus SO_2 und NH_3 Ammonsulfatlösung her, in die man Chlor einleitet, oder man leitet SO_2 und NH_3 in eine Chlorlösung ein. 1)

Dr. Ing. Hloch, Berlin.

Ammonsulfit lässt sich im Entstehungszustand (aus SO_2 , KH_3 und H_2O) zu Ammonsulfat oxydieren, wenn man die Gaskomponenten in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff unter die Sublimationstemperatur ($130 - 150^\circ \text{Cels.}$) des Ammonsulfits abkühlt. Diese Oxydationsphase kann beliebig oft wiederholt werden, indem man die Temperatur nach der Abkühlperiode wieder über den Sublimationspunkt erhöht und sie darauf wieder erniedrigt. Man muss aber dabei, um eine Abscheidung während der Kühlstufe zu verhindern, mit einem hohen Überschuss von sauerstoffhaltigen Gasen arbeiten. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase betrug beispielsweise $\frac{1}{2}$ m/sec. Das Gasnebelgemisch, in welchem sich Ammonsulfit und Sulfat befindet, wird während der ganzen Oxydationsphase durch Electrofilter geschickt, um das Ammonsulfat zurückzuhalten. Durch ständige Wiederholung des Oxydationsprozesses im Kreislaufverfahren soll mit guter Ausbeute gerechnet werden und bei jeder Dissoziation und Kondensation bei reingehaltener Electrofiltern eine etwa 50 % Oxydation des Sulfits erzielt werden können. Es lassen sich durch dieses Verfahren auch stark verdünnte, sonst nicht verwertbare SO_2 -Abgase ausnutzen, normalerweise werden Röst- oder Abgase mit ca 5 % SO_2 verarbeitet. 2)

De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland.

Bei der Herstellung von Ammonsulfat aus NH_3 , SO_2 , Wasserdampf und O_2 hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, NH_3 und SO_2 bei Abwesenheit von Wasser zur Reaktion zu bringen und das hierbei anfallende Reaktionszwischenprodukt erst dann mit Wasser resp. Wasserdampf und Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen z.B. Luft zwecks Oxydation zu Sulfat zu behandeln. Der Prozess wird zweckmässig bei ca $100 - 120^\circ \text{Cels.}$ durchgeführt und insofern kontinuierlich gestaltet, dass NH_3 und SO_2 fortlaufend in den Reaktionsraum eingeführt werden, und dass aus diesem ebenso fortlaufend das Reaktionsprodukt abgezogen und dieses dann dem im Gegenstrom arbeitenden oxydierenden sauerstoffhaltigen Gasgemisch entgegengedrückt wird. Man kann auch unter Anwendung von Druck arbeiten und den Oxydationsprozess durch Sauerstoffträger oder andere Sauerstoff abgebende Substanzen beschleunigen. Durch diese Art der Durchführung des Verfahrens wird die Bildung von feuchtem Ammonsulfit vermieden, dessen Oxydation nur nach erfolgter Trocknung möglich ist, während das hier gebildete Zwischenprodukt trocken anfällt und leicht oxydiert werden kann. 3)

Ferner wird vorgeschlagen zur Oxydation des Ammonsulfits zu Sulfat solche Verbindungen zu verwenden, die Stickoxyde abgeben, z.B. Salze der Nitrohydroxylaminsäure, tertiäres Butylnitrit etc. Die Oxydation findet zweckmässigerweise bei 80°Cels. unter starker Bewegung der Flüssigkeit statt. 4)

- | | | | | |
|----|-------------|------------------------|---------|-----------------------|
| 1) | D.R.P. | 417 214 v. 29. 7.1924 | | |
| 2) | D.R.P. | 614 508 v. 9. 5.1928 | | |
| 3) | D.R.P. | 510 331 v. 17. 2.1929 | Engl.P. | 346 508 v. 10. 2.1930 |
| | Am.Pat. | 1 934 573 v. 7. 2.1933 | Holl.P. | 50 269 v. 14. 2.1930 |
| 4) | Engl.P. | 341 570 v. 25.10.1929 | | |
| | Engl.Prior. | v. 25.10.1929 | | |
| | D.R.P. | 527 958 v. 22. 2.1930 | | |

Metallgesellschaft, Frankfurt

stellt Ammonsulfat her, indem Schwefeldioxyd oder schwefeldioxydhaltige Gasgemische, deren S-Gehalt 5% nicht wesentlich übersteigt und indem Sauerstoff in sehr feiner Verteilung, z.B. durch Hindurchpressen durch poröse Stoffe oder gegebenenfalls nach dem Princip der Wasserstrahlpumpe, unter gleichzeitiger Zuleitung von Ammoniak, in ein wässriges Medium eingeleitet werden. Hierbei muss beachtet werden, dass die Reaktionsflüssigkeit möglichst neutral gehalten wird. Als Basen können auch andere Verbindungen wie Kupferoxyd, Zinkoxyd und dergl. verwendet werden. — 1)

Im 1. Zusatzpatent wird der Umsetzungsvorgang bei erhöhter Temperatur z.B. bei 80-90° Cels. durchgeführt, wobei die Reaktionsflüssigkeit möglichst neutral (entsprechend pH = 4-5,5) gehalten werden muss, wenn andere basische Zusatzstoffe als NH_3 gewählt werden (z.B. CuO , ZnO). Ist die Sättigungsgrenze erreicht, so kann das sich ausscheidende Salz durch Abkühlung entzogen werden, während die Mutterlauge in den Prozess zurückkehrt. — 2)

Nach dem 2. Zusatzpatent werden zur Beschleunigung der Reaktion neben der erhöhten Temperatur noch die Zugabe von Katalysatoren wie CuSO_4 , FeSO_4 , MnSO_4 oder von anderen löslichen Metallsalzen in geringer Menge (z.B. 40,1gr. Metall im Liter) unter Schutz gestellt. — 3)

Im 3. Zusatzpatent werden als basenliefernde Substanzen zur Neutralisation des H_2SO_4 auch tertiäre oder sekundäre Alkaliphosphate genannt, die in fester oder suspendierter oder gelöster Form in einer der SO_2 -Zufuhr äquivalenten Menge zugesetzt werden. Infolge des grossen Löslichkeitsunterschiedes der Alkalisulfate und Phosphate bei niederen Temperaturen lässt sich die Hauptmenge des Alkalisulfates bei der Kristallisation von Phosphat resp. von Ammonsulfat trennen. — 4)

Nach dem 4. Zusatzpatent wird, statt ein Gemisch von SO_2 und O_2 resp. sauerstoffhaltiger Luft in das Reaktionsgemisch einzuleiten, jeder dieser Stoffe einzeln oder nacheinander eingeführt oder auch nur Luft in das Gemisch gepresst, das vorher SO_2 aufgenommen hatte. Es kann auch dieses SO_2 in Form von festem Ammonsulfat vorher eingebracht werden. Die Zugabe der basischen Stoffe wie NH_3 , CuO , ZnO erfolgt zweckmässigerweise in solcher Menge, dass der pH-Wert der Reaktionsflüssigkeit sich zwischen 4 und 5 hält. — 5)

- | | | | | |
|----|----------------|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1) | D.R.P. | 571 494 v. 28. 3.1929 | Fra.P. | 703 954 v. 26. 3.1930 |
| | Dtsch.Prior.v. | 27.3. und 18.5.1929 | Am.Pat. | 1 992 681 v. 25. 5.1930 |
| | Schweiz.P. | 144 293 v. 24. 5.1929 | Engl.P. | — 360 326 v. 20. 3.1931 |
| | Belg.P. | 368 560 v. 13. 3.1930 | | |
| 2) | D.R.P. | 577 920 v. 19. 5.1929 | 1. Zusatz zu D.R.P. | 571 494 |
| | Belg.P. | 368 560 v. 13. 3.1930 | | |
| | Engl.P. | 350 050 v. 13. 3.1930 | | |
| 3) | D.R.P. | 578 376 v. 15. 6.1929 | 2. Zusatz zu D.R.P. | 571 494 |
| | Belg.P. | 308 560 | | |
| 4) | D.R.P. | 580 125 v. 14. 9.1929 | 3. Zusatz zu D.R.P. | 571 494 |
| 5) | D.R.P. | 610 925 v. 16. 2.1930 | gelöscht. 4. Zusatz zu DRP. | 571 494 |

Metallgesellschaft, Frankfurt.

In weiterer Ausbildung des Verfahrens wird bei der Vereinigung von NH_3 und SO_2 das Verhältnis beider zueinander so geregelt, um NH_3 -Verluste zu vermeiden, dass auf 1 Mol NH_3 $1/2$ bis 1 Mol SO_2 d.h. mehr SO_2 vorhanden ist, als neutralem Ammonsulfit entspricht. Die dabei entstandenen Salzgemische von Ammonsulfit und Ammonsulfat werden in Sackfiltern oder besser in electrostatischen Hochspannungsfeldern niedergeschlagen, und können dann durch weitere Oxydation in Ammonsulfat übergeführt werden. Hierbei kann ganz oder teilweise mit erhöhter Temperatur gearbeitet werden und es können, um die Oxydation zu beschleunigen, zusätzlich noch Katalysatoren z.B. Salze des Kupfers, Eisens oder Mangans in geringer Menge, z.B. 0,1 gr. auf 1 Liter Flüssigkeit, zugesetzt werden. Auch Gase, die Schwefeltrioxyd enthalten, lassen sich vorteilhaft verarbeiten. 1)

Nach dem 6. Zusatzpatent wurde gefunden, dass die Oxydation besonders schnell von statten geht und gute Ausbeute erzielt wird, wenn man den Sauerstoff oder die sauerstoffhaltigen und die SO_2 -haltigen Gase in so fein verteilter Form z.B. durch feinporige Filtersteine und mit solcher Geschwindigkeit dem wässrigen Medium zuführt, dass dieses z.T. in Schaum übergeht, indem die Gasbläschen und die Flüssigkeitsteilchen in beständige lebhaft auf- und absteigende Bewegung geraten, wobei die Höhe der Schaumkule das 2,5fache des Anfangsvolumens betragen kann. Der pH-Wert der Reaktionsflüssigkeit soll dabei etwa zwischen 4 - 5,5 gehalten werden. 2)

Weitere Ausbildung des Verfahrens, indem man die austretenden Gasblasen durch mit grosser Geschwindigkeit rotierende Organe, wie z.B. durch Turbinenflügel, in eine grosse Anzahl Basen zerreist. Als basenliefernde Zusatzstoffe können ausser Ammoniak auch tertiäre oder sekundäre Alkaliphosphate Verwendung finden, wodurch mischdüngerähnliche Produkte entstehen. Ferner kann statt SO_2 auch Ammonsulfit eingeführt werden, wenn darin 1 Mol NH_3 $1/2$ bis 1 Mol SO_2 entspricht, um NH_3 -Verluste zu vermeiden. Stehen Sauerstoffgase wie z.B. solche vom Lindeprozess zur Verfügung, die unter Druck stehen, so kann auf diese Weise die sonst notwendige Kompressionsarbeit vermieden werden. Es kann auch zuerst mit Luft und erst am Schluss der Reaktion mit Sauerstoff oxydiert werden. 3)

- | | | | |
|----|----------------|-------------------------|----------------------------|
| 1) | D.R.P. | 618 890 v. 22. 6.1930 | 5.Zusatz zu D.R.P. 571 494 |
| | Dtsch.Prior.v. | 21.6.1930 u.15.2.1930 | |
| | Schweiz.P. | 164 830 v. 16.12.1930 | |
| | Belg.F. | 376 896 v. 29. 6.1931 | |
| | Engl.P. | 365 215 v. 10. 2.1931 | |
| 2) | D.R.P. | 612 113 v. 21. 1.1921 | 6.Zusatz zu D.R.P. 571 494 |
| | Engl.P. | 377 504 v. 13.10.1931 | |
| | Frz. P. | 725 195 v. 18.10.1931 | |
| | Holl.F. | 34 639 v. 16.10.1931 | |
| 3) | D.R.P. | 580 124 v. 8. 8.1931 | 7.Zusatz zu D.R.P. 571 494 |
| | Österr.P. | 127 363 v. 15.11.1931 | |
| | Am.Pat. | 1 992 681 v. 25. 3.1930 | |

Metallgesellschaft, Frankfurt/Main.

Für die Einführung des Gases durch poröse Platten wird eine besondere Konstruktion derselben unter Schutz gestellt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass statt einer grossen Filterplatte eine Anzahl kleinerer Platten vorgesehen ist, die unabhängig voneinander das Gas zugeführt erhalten. Dadurch wird erreicht, dass einmal die Gaszuführung einzeln reguliert werden kann, ferner der Druck auf die Einzelplatte geringer wird und diese daher verhältnismässig dünn sein kann und dass Störungen, Verstopfungen und dergl. leichter behoben werden. Jede einzelne Platte ist mit einem mit der Gaszuführung verbundenen Deckel derart verschlossen, dass zwischen Deckel und Platte ein Hohlraum bleibt. 1)

Dr. Vorländer & Dr. Laina, Halle.

Eine besonders wirksame katalytische Wirkung bei der Oxydation von Ammonsulfid mit Sauerstoff haben die löslichen Kobalt-Sulfito-Ammoniak-Komplexe. Dabei sind sie relativ unempfindlich gegen Verunreinigungen z.B. gegen Eisen-, Mangan-, Nickel-, Alkali-, Erdalkali und arsenige Säure Salze. Das Ammonsulfid kann in festem nur mit der ammoniakalischen Lösung angefeuchteten Zustande verwandt werden. Es können nicht nur SO_2 -reiche, sondern auch minderkonzentrierte Röstgase und Abgase der Industrie verwertet werden. Pro Liter werden $6,10^{-2}$ bis $6,10^{-5}$ gr. Mol Kobaltsulfat und 0,1 gr. Mol NH_3 benötigt. Aus der Mutterlauge lassen sich die Kobaltkomplexsalze durch H_2S entfernen und können nach erfolgter Regenerierung erneut in den Prozess zurückgeführt werden. Es kann auch eine Paste verwandt werden, die man sich durch Anfeuchten von festem Ammonsulfid mit einer kleinen Menge einer wässrigen Lösung, die komplexes Kobaltamin enthält, bereitet. 2)

Still, Recklinghausen

schlägt als Verbesserung des bekannten Verfahrens, Ammonsulfat aus Kokerigasen durch Waschen mit ammoniumsulfathaltiger Sulfitlauge und nachfolgende Oxydation herzustellen, vor, erstens in dem Kreislaufweg der Waschlauge eine Oxydation der Lauge mittels Pressluft als besondere Stufe einzuführen und zweitens die NH_3 -Waschung durch Anwendung des Gegenstromprinzips zwangsläufig so zu lenken, dass die Lauge beim Austritt aus dem Wäscher immer ammoniakalisch bleibt, was sich als vorteilhaft gezeigt hat, da dann die nachfolgende Oxydation mit Pressluftsaauerstoff vollständiger von statten geht. Die schwefelhaltigen Rohgase werden ferner durch Waschen mit einer Aufschlämmung von Eisenhydroxyden vom Schwefel befreit und zugleich die Cyanwasserstoffverbindungen in Ferrocyanammonium und Rhodanammonium übergeführt, die dann weiter auf Ammonsulfat verarbeitet werden können. 3)

- | | | | |
|----|--------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1) | D.R.P. | 607 215 v. 19. 8.1932 | Zus.zu D.R.P. 612 113 v. 21.1.1931 |
| 2) | D.R.P. | 519 048 v. 22. 8.1929 | |
| | Dtsch.Prior. | v. 21. 8.1929 | |
| | Schweiz.P. | 151 954 v. 13. 8.1930 | |
| | Am.P. | 1 925 739 v. 21. 8.1930 | |
| 3) | D.R.P. | 565 897 v. 10.12.1929 | |
| | Frz.P. | 707 674 v. 5.12.1930 | |
| | Engl.P. | 365 737 v. 9.12.1930 | |

The Grasselli Chemical Comp., (Westbrook) U.S.A.

hat gefunden, dass die Reaktion zwischen SO_2 , NH_3 , O_2 und H_2S resp. die Oxydation von Ammonsulfit und Bisulfit zu Ammonsulfat schnell und fast vollständig durchgeführt werden kann, wenn geringe Mengen oxydierten Stickstoffs zugegen sind, dem anscheinend katalytische Wirkung zukommt. Stickoxydul zeigt aber diese Wirkung nicht, nur die höher oxydierten Stufen wie N_2O_3 bis N_2O_5 . Dieses Verfahren kann besonders dort Anwendung finden, wo verdünnte Gase, Abgase etc. verarbeitet werden müssen mit beispielsweise 0,5 % SO_2 . Man führt also kontinuierlich SO_2 - und NH_3 -Gas im Molekularverhältnis von 2:1 zusammen mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf bei Gegenwart von N_2O_3 in einen Reaktionsraum ein, der oben mit einem Filtersystem zum Abscheiden fester Stoffe aus den Abgasen versehen ist und unten in einen trichterförmigen Ansatz endet, in dem sich das feste Sulfatsalz sammelt. Die Temperatur im Reaktionsraum soll etwa 20 - 30° Cels. betragen und das Gas etwa 8 Minuten im Reaktionsraum verweilen. Es würde hierbei beispielsweise ein Salz gebildet, das 95 % Ammonsulfat, 3,5 % Ammonbisulfat, 0,5 % Ammonsulfit, 0,5 % Ammonnitrat und Nitrit und 0,5 % H_2O enthält. 1)

Verein für Chemische und metallurgische Produktion, Aussig/Elbe.

Um direkt aus Ammoniak und Schwefelsäure Ammonsulfat herzustellen und das Eindampfen der Sulfatlösung zu umgehen, wird die Vereinigung von SO_2 oder SO_2 -haltigen Gasgemischen mit NH_3 in einer konzentrierten und gesättigten Ammonsulfatlösung vorgenommen. Durch Bildung von Ammonsulfit in der Ammonsulfatlösung wird die Löslichkeit des Sulfats bedeutend herabgesetzt und dieses scheidet sich fortlaufend aus. Damit sich nicht auch Sulfit ausscheidet, arbeitet man so, dass die Sättigungsgrenze für Sulfit nicht erreicht wird. Daneben entsteht durch die Zersetzung des Sulfits Schwefeldioxyd, das gewonnen oder anderen Fabrikationszweigen zugeführt werden kann. 2)

Im Zusatzpatent wird eine verbesserte Arbeitsweise angegeben, nach der Ammoniak und schwerliche Säure vorteilhafter immer im Verhältnis von 1,3:1 in der Lösung gehalten werden. Bildet sich nämlich Ammonbisulfit, so wird nicht alles SO_2 absorbiert und ein Teil kann entweichen. 3)

Shell Development Comp., San Francisco

stellt Ammonsulfat aus SO_2 - und O_2 -haltigen Gasen und NH_3 dadurch her, dass diese Gase in eine saure Eisensulfatlösung eingeleitet werden, die nicht über 0,3 % FeSO_4 und $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ neben höchstens 17 % H_2SO_4 enthält, wo sie sich zu Ammonsulfat umsetzen. Das Mischungsverhältnis und das Zeitmaß der Reaktion wird so gewählt, dass der Anfangsgehalt der Lösung an Fe-Salzen und H_2SO_4 bei entsprechender Temperaturregelung konstant erhalten bleibt. Die Ammonsulfat-Ausscheidung erfolgt entweder stetig im Reaktionsgefäß oder periodisch nach Überführung der Lösung in ein Kristallisationsgefäß. 4)

- 1) Am.P. 1 989 124 v. 24. 3.1930
- 2) D.Anm. V. 167/30 v. 27. 3.1930, zurückgezogen
Frz.P. 712 754 v. 6. 3.1931
- 3) D.Anm. V. 168/30 v. 29. 3.1930 (noch i. Prüfungsverfahren).
- 4) Am.P. 1 928 266 v. 2. 4.1930

Shell Development Comp., San Francisco.

Bei der Oxydation von Ammonsulfit zu Sulfat durch Behandeln der Lösung mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen kann das Gelingen der Reaktion wesentlich und günstig beeinflusst werden, wenn man die Gase vorher mit Stickoxyden oder solchen Substanzen mischt, die Stickoxyde abgeben. Erfindungsgemäss wird die Oxydation in Lösung und vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und unter Anwendung von Druck durchgeführt. Ist der SO_2 -Gehalt des Gases entsprechend gesunken, so kann durch darauffolgendes wechselweises Zuführen von SO_2 und NH_3 nebst einem Gemisch von Luft und Stickoxyden aufs neue der Prozess in Gang gebracht werden, bis die Lösung die gewünschte Konzentration an Sulfat erreicht hat. 1)

Holmes, England.

Bei der electrolytischen Oxydation von Ammonsulfitlösungen geht die Oxydationsgeschwindigkeit gegen Ende des Prozesses stark zurück, sodass das Verfahren viel Strom verbraucht und dadurch unwirtschaftlich wird. Dieser Übelstand kann teilweise dadurch behoben werden, dass man der Sulfitlösung Ammonsulfatlösung (z.B. 50 - 100 gr. Sulfat pro Liter) zusetzt. Noch vorteilhafter arbeitet man, wenn ausserdem Chlorjonen zugegen sind, z.B. durch Zugabe von Ammonchlorid (40 gr. pro Liter), wodurch der Stromverbrauch stets in der Nähe der theoretischen Verbrauchsziffer und die Reaktionsgeschwindigkeit in gleichmässiger Höhe gehalten werden kann. 2)

Nach dem Patent 590 230 wurde die Oxydation von Ammonsulfit mit Luft durch Electrolyse durchgeführt. Es hat sich aber gezeigt, dass auch die Anwendung von Katalysatoren die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit beim Ansteigen der Konzentration der Ammonsulfitlösung nicht beheben kann. Um diese Übelstände zu vermeiden, wird erfindungsgemäss die Ammonsulfitlösung zuerst mit Luft oxydiert, wobei die Lauge in bekannter Weise durch einen mit geeigneten Kontaktkörpern ausgesetzten Turm, den Luft oder sauerstoffhaltige Gase durchstreichen, abwärts geführt wird. Wenn dann die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt, wird die Beendigung der Oxydation auf electrolytischem Wege weitergeführt. 3)

Weitere gute Resultate werden bei der Oxydation erzielt, wenn der Sulfitlösung Ferrosalz und so viel Säure bei einer Temperatur von ca. 50°Cels. zugesetzt wird, dass der pH-Wert nicht grösser als 6 ist, jedoch nicht so niedrig wird, dass sich SO_2 entwickeln kann. Nach der Oxydation wird das Eisen als Ferrosulfid niedergeschlagen und kann nach Abtrennung wieder gelöst und weiter verwandt werden. 4)

- 1) Am.P. 2 011 307 v. 23.10.1939
 2) Engl.Prior. v. 30. 5.1930 u. 30. 3.1931
 D.R.P. 590 230 v. 24. 5.1931
 Frz.P. 717 962 v. 30. 5.1931
 3) Engl.Prior. v. 30.5.1930 u. 30.3.1931
 D.R.P. 593 312 v. 24. 5.1931
 4) Engl.P. 377 959 v. 30. 3.1931

Hodsmann, England

wendet für die Oxydation von Ammonsulfit zu Sulfat wenigstens teilweise ebenfalls die electrolytische Methode an. Ammonsulfit-haltige Lösung wird mit heissen sauerstoffhaltigen Gasen zunächst in einem Waschturm behandelt, wobei der Lösung als Katalysatoren verschiedene Salze wie solche des Mangans, des Kobalts, Kupfers oder Eisens, letzteres in der Ferroform, zugesetzt werden können. Nachdem sich die Lösung bis zu einem gewissen Grad mit Ammonsulfat angereichert hat, wird die Oxydation auf electrolytischem Wege unter Zufügung einer entsprechenden Menge von Ammonchlorid zu Ende geführt. 1)

(Dieses Verfahren ähnelt sehr dem vorerwähnten von Folmes DRP. 590 230)

Hodsmann & Taylor, England.

behandeln SO₂-haltige Abgase in einem Waschturm im Gegenstrom mit ammoniakalischer Waschlösung und oxydieren die gebildete Ammonsulfitlösung durch Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase, unter Zuhilfenahme eines Katalysators aus Eisen- oder Cobaltsalz, zu Ammonsulfat. Auch eine electrolytische Oxydation ist möglich, in diesem Falle ist ein Katalysator nicht notwendig. 2)

Dr. Voigt, Gleiwitz.

Die Ausbeute an Sulfat bei der Oxydation H₂S-haltiger Gase bei 200° in Gegenwart eines Katalysators kann wesentlich erhöht werden, wenn das Gas zunächst vom Wassergehalt befreit und getrocknet wird, ehe man es über den Katalysator schickt. Nach der Oxydation über dem Contact wird es nochmals getrocknet und nun mit einer dem H₂S-Gehalt des Ausgangsgases entsprechenden Menge NH₃ und Wasserdampf versetzt und ein drittes Mal über den Contact geleitet. Als besonders wirksam hat sich die Anwendung von aktiver Kieselsäure als Contactträger zusammen mit Nickeloxyd erwiesen. Die Behandlung der Reaktionsprodukte mit Wasserdampf in Gegenwart von Sauerstoff kann auch gesondert und zwar nach dem Überleiten über den Contact in einer mit Heizmaterial versehenen Förderschnecke vorgenommen werden. Es sollen Ausbeuten von über 98 % Sulfat erzielt worden sein gegenüber einer Ausbeute von 23 % Sulfat ohne vorherige Trocknung des Gases. 3)

Gutehoffnungshütte, Oberhausen.

Führt man Gase, welche NH₃ und sauerstofffreie Schwefelverbindungen z.B. Schwefelwasserstoff enthalten, zusammen mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen, z.B. Luft, über Katalysatoren, bestehend aus Mischungen von Cobaltoxyd und oder Nickeloxyd mit solchen Verbindungen von Calcium, Barium, Magnesium oder Kieselsäure, die in Wasser kaum oder nicht löslich sind, so entstehen Gemische von Ammonsulfat und Ammonsulfit, die durch Abkühlen oder durch Electrofilter abgeschieden werden können. Als beson-

- | | | |
|----|---------|------------------------|
| 1) | Engl.P. | 356 283 v. 30. 5.1930 |
| | Engl.P. | 356 757 v. 30. 5.1930 |
| | Am.Pat. | 1 913 276 v. 5. 6.1933 |
| 2) | Engl.P. | 360 574 v. 20. 9.1930 |
| 3) | D.R.P. | 608 241 v. 7. 9.1930 |

Gutehoffnungshütte, Oberhausen.

ders geeignet hat sich eine Katalytmischung von Gips zu 98 % mit 2 % Cobalt-oxyd gezeigt, die als Paste angemengt; getrocknet und granuliert wurde. Die Überführung des ammonulfithaltigen Salzes in Ammonsulfat geschieht auf bekantem Wege durch Luft oder Sauerstoffoxydation. 1)

Wetial, Paris

nimmt die Oxydation von Ammonsulfit zu Ammonsulfat durch Salpetersäure vor nach der Gleichung $(NH_4)_2SO_3 + 2HNO_3 = 3(NH_4)_2SO_4 + H_2O + 2NO$. Durch Kontaktstoffe wie Vanadinsäure und dergl. wird die Umsetzung beschleunigt. Das Stickoxyd, das übrig bleibt, wird wieder zur Bildung von Salpetersäure benutzt. 2)

Caro und Frank, Berlin.

Es gelingt Schwefel in einem Arbeitsgang in Ammonsulfat umzuwandeln, wenn man diesen in Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf und von NH_3 -haltigen Gasen in äquivalenter Menge von NH_3 unter Druck, z.B. bei 5 - 10 At., und Temperaturen von über 100 Cels. und bei Gegenwart von Luft- oder aktivem Sauerstoff oxydiert. Je höher Druck und Temperatur gewählt werden, umso rascher verläuft der Prozess. Auch zugesetzte Sulfide und andere oxydierbare Schwefelverbindungen, z.B. gebrauchte Gasreinigungsmasse, können zu Sulfat oxydiert werden. Das Verfahren lässt sich kontinuierlich durchführen. 3)

Im Zusatzpatent wird auch, statt elementaren Schwefel zu verwenden, die Verarbeitung von Sulfiden erzbildender Schwer- und Leichtmetalle wie Pyrite, Zinksulfid, Aluminiumsulfid und dergl. unter Schutz gestellt. 4)

Shoichiro Hori, Japan

oxydiert Ammonsulfit zu Ammonsulfat in Gegenwart von Katalysatoren, (aber ohne nähere Angabe derselben). 5)

Mitsui Kozan, Japan.

Um Ammonsulfat aus Ammonsulfit herzustellen, wird letzteres erhitzt, bis das Kristallisationswasser teilweise entfernt ist. Das trockene Produkt wird darauf mit feuchter Luft in einer Kammer oxydiert. 6)

Ferner wird vorgeschlagen, kristallisiertes Ammonsulfit mit Materialien zu mischen und zu pressen, die sich in Wasser nicht lösen, aber solches festhalten, wie Kieselsäurepulver oder gewisse Sorten von Ton. Diese Masse wird dann an der Luft erhitzt, wodurch Oxydation zu Sulfat eintreten soll. 7)

- 1) Dtsch.Prior. v. 12.10.1929
Engl.P. 364 201, v. 10.10.1930
Frz.P. 702 667 v. 26. 9.1930
- 2) Frz.P. 731 922 v. 20. 4.1931 Engl.P. 382 215 v. 19. 4.1932
Frz.Prior. v. 20. 4.1931 D.Anm. W. 88 767,12k v. 15.4.1932
- 3) D.R.P. 615 012 v. 11.11.1931 Am.P. 2 044 167 v. 13. 4.1934
Ital.P. 318 921 v. 6. 5.1934
- 4) D.R.P. 620 492 v. 12.11.1931
- 5) Jap.Anm. 1 681 v. 2. 5.1932 Jap.Anm. 620/31 v. 21. 1.1931
- 6) Jap.Anm. 8 999 v. 30. 8.1932
- 7) Jap.Anm. 11 509 v. 7.11.1932

POOR COPY 1

Mining and Smelting Comp., of Canada

unterzieht Mischgas, das SO_2 enthält, einem Kreislaufprozess, um reines SO_2 neben Ammonsulfat zu gewinnen. Man lässt bei Temperaturen von etwa $40 - 50^\circ$ das Gas in einer oder mehreren Stufen in Reaktion treten mit Ammonsulfit, das aus wässrigem NH_3 und Ammonbisulfit erzeugt wurde, wobei eine hochkonzentrierte Lösung von Ammonbisulfit entsteht, aus der durch Behandeln mit H_2SO_4 Ammonsulfat und reines SO_2 -Gas erzielt wird. Aus der Ammonsulfatlösung wird durch Absorption von NH_3 -Gas das Sulfat als festes Salz abgeschieden. Das SO_2 wie auch das beim Abtreiben der Sulfatlösung wiedergewonnene NH_3 kehren in den Prozess zur Herstellung der Ammonsulfitlösung zurück. Enthält das Ausgangsgas SO_2 bis zu 0,5 %, so genügt eine Absorptionsstufe, bei höherem Gehalt muss es über mehrere Absorptionsstufen geführt werden. 1)

Mitsui Kozan, K.K., Tokyo.

Nach der Anmeldung soll es vorteilhaft sein, bei der Oxydation von Ammonsulfit mittels sauerstoffhaltiger Gase Mangansulfit als Katalysator zuzusetzen. 2)

Shoichiro Hori, Japan

leitet Ammonsulfit in gesättigte Ammonsulfatlösung ein, wobei das Verhältnis des darin vorhandenen NH_3 und SO_2 dem Zusatz von Sulfitlösung entsprechend gehalten werden muss. Die Lösung wird sodann mit Sauerstoff unter Druck in Gegenwart von Kontakten wie z.B. von Salzen des Ni, Cu, Fe etc. behandelt. An Stelle des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ kann auch NH_4HCO_3 oder $\text{NH}_3 + \text{SO}_2$ verwendet werden. Bei Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalisalzen entstehen Misch- oder Doppelsalze. 3)

Miiko Chisso Kogyo K.K.

Zur direkten Darstellung von Ammonsulfit aus NH_3 und SO_2 lässt man diese Gase bei Gegenwart von Wasserdampf mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen bei $100 - 800^\circ$ Cels. an Katalysatoren oder ohne diese nach der Gleichung $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ reagieren. Ebenso soll die Reaktion verlaufen, wenn man vom Ammonsulfit ausgeht, dieses verdampft und dann mit Wasserdampf und Sauerstoff reagieren lässt. 4)

National Process Ltd., (Gibson) Bristol

hat zur intensiven Oxydation von Ammonsulfit resp. anderer Sulfit-salze einen besonderen Umlaufkessel mit nach unten sich verjüngendem Boden (in Sättigerform) konstruiert, der im oberen Teil Einsatzböden besitzt, über die die Lösung im Kreislauf überfließt und zu Rohrleitungen geführt wird, die mit dem unteren Teil des Kessels verbunden sind. In diesen Röhren befindet sich einerseits eine injektorartig wirkende Verengung mit Luftzuführungsrohren, durch die Luft oder sauerstoffhaltiges Gas

- 1) Am.P. 2 021 558 v. 10. 3.1933
- 2) Jap.P.Ann. 2 490 v. 11. 3.1933
- 3) Jap.Pat. 88 405 v. 5.11.1929
Am.P. 1 888 633 v. 22.11.1933
- 4) Jap.P.Ann. A. 4 211/34 v. 19. 4.1934
Jap.P.Bl. 1207 Nr. 317/35

National Processes Ltd., (Gibsons) Bristol.

eingesaugt wird, sodass dort eine innige Vermischung von Luft und Flüssigkeit und lebhafte Oxydation eintritt, andererseits ist am unteren Teil derselben ein von einem Motor angetriebener Propeller vorhanden, der die Flüssigkeit in starke Strömung versetzt und in den unteren Teil des Kessels hineintreibt, wo die Strömungsgeschwindigkeit sich wieder verringert. Die Verarbeitung der entstandenen Sulfatlösung erfolgt weiter in bekannter Weise. 1)

I.I. Iwanei, Russland

oxydiert Ammonsulfitlösungen durch Electrolyse, wobei das Sulfit an der Anode durch den dort gebildeten atomaren Sauerstoff zu Sulfat oxydiert wird. Die günstigste Temperatur soll bei 78° liegen. Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt von dem pH-Wert der Lösung, der SO_3 -Konzentration und der Stromdichte ab. Die besten Ergebnisse wurden bei einem pH-Wert von 7 - 8 erzielt, die angewandte Stromstärke betrug 1 Amp. bei einer kreisrunden Platinelektrode von 3,5 cm ϕ . Im Liter der Lösung waren enthalten bei verschiedenen Versuchen 137,7 - 143,3 gr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. 2)

Koppers Comp. (Denig), Delaware.

Zwecks Gewinnung von Ammonsulfat aus Kokereigasen werden diese zunächst nach der Entteerung gewaschen, wobei etwa die Hälfte des vorhandenen NH_3 entfernt wird. Dieses NH_3 -Wasser wird nun mit SO_2 und O_2 in Bisulfat übergeführt, was in einem Sättiger mit perforiertem Bodeneinsatz erfolgt, durch den die SO_2 - und O_2 -Gase eintreten können. In einer zweiten Stufe wird das Restgas, welches noch NH_3 enthält weiter mit dieser Bisulfatlösung behandelt, wobei das Bisulfat in Sulfat übergeht, das normal weiterverarbeitet werden kann. 3)

1) Engl.P. 443 371 v. 25. 8.1934

2) Zeitschrift f. angew.Chem. (russ.) 14. (1941) S. 305 - 316 und S.355-58

3) Am.P. 1 973 892 v. 15. 1.1932
E.P. 397 537 v. 19. 3.1932

VIII. Ammonsulfat aus NH_3 und H_2S
über Thiosulfat.

Mehr Aussicht auf Erfolg als die Verfahren, den im Kokereigas enthaltenen Schwefel über SO_2 zur Sulfatgewinnung heranzuziehen und dadurch die Schwefelsäure wenigstens teilweise entbehrlich zu machen, schienen im Anfang die Patente zu versprechen, welche NH_3 direkt mit H_2S reagieren lassen, um über Polythionat und Thiosulfat zum Sulfat zu gelangen. Besonders das Feldsche Polythionatverfahren, auf das zahlreiche Patente genommen wurden, schien eine befriedigende Lösung darzustellen. Die Nachprüfung im Grossen hat aber auch hier gezeigt, dass die Erwartungen sich nicht erfüllten und Rückschläge und Schwierigkeiten bei der Fabrikation eintraten, die in der Hauptsache darauf zurückzuführen waren, dass die Reaktion zwischen NH_3 und H_2S nur dann vollständig verläuft, wenn das Molekularverhältnis von NH_3 zu H_2S annähernd wie 2,3:1 ist, anderenfalls unerwünschte Nebenreaktionen eintreten. Diese Forderung ist aber bei dem stets wechselnden Gehalt des Kokereigases an diesen Bestandteilen nicht zu erfüllen. Ferner belasten die Eindampfungskosten der sich bildenden verhältnismässig dünnen Laugen die Rentabilität des Verfahrens sehr, sodass es sich nicht hat durchsetzen können.

Neuerdings ist aber durch die I.G. und die Gesellschaft für Kohlentechnik die Polythionatmethode durch weitere Verbesserung und Einfügung zusätzlicher Reaktionsprozesse und Verwendung von Katalysatoren weiter vervollkommen worden und soll seitdem in der Praxis bessere Erfolge erzielt haben. Über diese Arbeitsweisen liegen folgende Patente vor:

Feld, Linz.

Nach den älteren Verfahren, aus SO_2 - und NH_3 -haltigen Rohgasen diese Bestandteile als Ammonsulfit resp. Ammonbisulfit auszuscheiden, sollte ein Gemisch von Ammonsulfit, Thiosulfat und Polythionat entstehen, das dann weiter in Ammonsulfat und Schwefel zerlegt werden kann. Hierbei treten aber nennenswerte Verluste neben unvollständig verlaufender Reaktion und andere Schwierigkeiten auf, die diese Verfahren unrentabel gestalten. Um diese Übelstände zu vermeiden, hat es sich als notwendig erwiesen, die Bildung von Ammonsulfit überhaupt zu vermeiden und den Prozess so zu leiten, dass nur Thiosulfat und Polythionat entsteht. Man erreicht dies, indem man die Reaktion zwischen SO_2 und NH_3 bei Gegenwart und Überschuss von freiem Schwefel oder von Stoffen, die leicht Schwefel abgeben, vor sich gehen lässt. Man bemisst die Zufuhr des SO_2 so reichlich, dass auf jeden Gew. Teil NH_3 mindestens ein Gew. Teil Schwefel ausgeschieden wird. Die Reaktion verläuft aber nur bei grossem Überschuss von H_2S im Verhältnis zu NH_3 vollständig. Als Schwefel abgebende Substanz kann man neben freiem dem Prozess entnommenen Schwefel Sulfid oder Polysulfid zusetzen, z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$, welches mit SO_2 Ammonthiosulfat und freiem Schwefel bildet. Bei Gegenwart von H_2S neben NH_3 kann man auch ein Polythionat z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6$ verwenden, das durch H_2S neben Schwefelbildung zu Ammonthiosulfat reduziert wird. Die Bildung von Thiosulfat verläuft in neutralen oder alkalischen Laugen schneller als in sauren. Man erhält schliesslich Laugen, die neben Ammonthiosulfat, Polythionat und Sulfat den im

Feld, Linz.

Überschuss zugesetzten Schwefel enthält, der abfiltriert werden kann. Die Ammonthionate werden dann unter Zufuhr von Luft mittels SO_2 behandelt und erhitzt, wodurch das Thiosulfat in Polythionat übergeführt wird. Die Polythionatlauge wird darauf längere Zeit bis zum Sieden erhitzt, wobei sich unter Abscheidung von freiem Schwefel und Entwicklung von SO_2 Ammonsulfat bildet, das durch Eindampfen gewonnen werden kann. 1)

Dr. Bergfeld, Durlach

reinigt rohes Leucht- oder Heizgas von H_2S und NH_3 unter Gewinnung von Schwefel und Ammonsulfat durch Waschen des Gases mit saurer Ammonsulfatlösung, welche sich mit Hilfe der dem Gas entnommenen Produkte und ohne äussere Wärmezufuhr unter Ausscheidung dieser Produkte immer wieder im Kreislauf regeneriert. Es beruht diese Wirkung auf der Tatsache, dass SO_2 bei genügender Konzentration und in Verbindung mit NH_3 aus dem Rohgas jede Spur von H_2S entfernt und dass die Auswaschung des H_2S durch seinen eigenen Schwefel resp. dessen Verbrennungsprodukt, SO_2 , möglich ist. Die Waschlauge reichert sich dabei ständig mit den leicht löslichen Ammonpolythionaten an, die sich im weiteren Verlauf des Prozesses in Schwefel und schweflige Säure, die dem Prozess wieder zugeführt werden können, und Ammonsulfat zerlegen, das beim Abkühlen ausfällt und von mit ausgefallenem Schwefel durch Waschen mit entschwefelter Mutterlauge gereinigt werden kann. Hinter dem Hauptwaschprozess fügt man noch eine zweite Nachwaschung mit einer Sulfatlauge an, die schwach alkalisch gehalten wird und deren Umlaufgeschwindigkeit durch den sogen. Bergfeld'schen Neutralhalter geregelt werden kann, sodass das Gas beim Verlassen dieses letzten Wäschers frei von Alkali und Säure ist. 2)

I.G., Ludwigshafen.

Die an sich technisch bedeutungsvolle direkte Darstellung von Ammonsulfat aus Ammoniak und schwefliger Säure durch Überführen des Ammoniaks in Ammonbisulfit und Erhitzen desselben, wodurch Sulfat entsteht, war bisher nicht durchführbar, da die Zersetzung des Bisulfits fast plötzlich und beinahe explosivartig erfolgte. Sie lässt sich aber ohne diese Nachteile durchführen dadurch, dass das Erhitzen in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, wie besonders Schwefel, oder weiterhin Selen, Tellur oder deren Ammonverbindungen, erfolgt. Auch Eisensalze eignen sich dazu. Die Zersetzung erfolgt bei dieser Methode schon bei ca. 120° statt bei 150° im früheren Verfahren. 3)

- 1) D.R.P. 202 349 v. 7.3.07 nebst zahlreichen Patenten im Auslande.
 D.R.P. 237 607 v. 18. 4.1909
 D.R.P. 271 105 v. 4. 2.1911
 D.R.P. 272 474 v. 31.12.1911
 D.R.P. 272 475 v. 8. 3.1912
 D.R.P. 314 627 v. 27. 8.1918
 D.R.P. 325 652 v. 29. 8.1918
 D.R.P. 339 612 v. 3. 9.1918
 Schweiz.P. 62 582 v. 19.10.1911
- 2) D.R.P. 290 509 v. 3. 9.1912
- 3) D.R.P. 273 306 v. 28. 1.1912

I.G., Ludwigshafen.

In Erweiterung des vorigen Patentes Nr. 273 386 wird bei der Zersetzung des Ammonbisulfits so verfahren, dass man konzentrierte Lösungen von Ammonbisulfit durch ein auf etwa 150° geheiztes und unter Druck gehaltenes Rohrsystem hindurchpumpt. Die Umwandlung in Ammonsulfat erfolgt in kurzer Zeit während des Durchfließens. Zweckmässig arbeitet man im Gegenstrom, um die Wärme der fertigen Ammonsulfatlauge für die Zersetzungstemperatur des Bisulfits auszunutzen. 1)

Nach dem Erhitzen des aus NH_3 und SO_2 entstandenen Bisulfits kann man nach Abtrennung des entstandenen Schwefels aus der konzentrierten Sulfatlösung, ohne eindampfen zu müssen, das feste Sulfat fast reslos aussalzen, wenn man konzentrierte Ammonbisulfitlösung, evtl. gemischt mit Ammonsulfit, hinzufügt. Die Bisulfitmutterlauge wird wieder in den Prozess zurückgeführt. 2)

I.G., Leverkusen.

Werden Bisulfitlösungen durch Erhitzen unter Druck zu Sulfat unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Schwefel umgewandelt, so verläuft dieser Prozess oft explosionsartig. Man kann dies verhindern und damit das Verfahren betriebsfähig gestalten, wenn man nicht allein von Bisulfit ausgeht, sondern diesem Sulfit zuzischt, sodass auf annähernd 2 Mol. Bisulfit etwa 1 Mol. Sulfit kommt. Es tritt dann nach der Gleichung $2\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ völlige Umsetzung der gesamten schwefligen Säure ein, ohne dass freie H_2SO_4 und Drucksteigerung auftritt. Beispielsweise werden 150 Teile Ammonbisulfit mit 90 Teilen Ammonsulfit und 200 Teilen H_2O im Druckkessel unter Rührung bei 150 Cels. in wenigen Stunden vollständig in Ammonsulfat umgesetzt. 3)

Erhitzt man Schwefelsauerstoffverbindungen aus Abfalläugen, die z.B. Sulfit, Bisulfit evtl. auch Thiosulfate enthalten, mit Polythionaten zum Sieden, so tritt nach einiger Zeit Schwefelausscheidung ein und die Lauge enthält in Folge der Zersetzung nur noch Sulfat, sodass z.B. auf diesem Wege aus Abfalläugen in rentabler Weise Ammonsulfat hergestellt werden kann. 4)

I.G., Agfa, Berlin.

Schweflige Säure reagiert mit Thiosulfat nach der bisherigen Kenntnis zu Schwefel und Polythionat, entsprechend der Formel: $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 3\text{S}$. In der Wärme verläuft aber der Prozess in wesentlich anderer Weise, indem alles Thiosulfat in Sulfat neben Schwefelbildung umgesetzt wird, gemäss: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{S}$. Da Thiosulfate billige Abfallprodukte besonders der Schwefelfarbstofffabrikation darstellen, bietet sich somit ein wirtschaftlicher Weg, aus ihnen neben Schwefel Sulfat zu gewinnen. Die schweflige Säure liefert dabei durch Verbrennen von $\frac{1}{3}$ des abgeschiedenen Schwefels der Prozess selbst. Die Umsetzung geht bei Erhitzung auf 100-120° fast quantitativ. Man kann die Reaktion auch noch beschleunigen, wenn man sie unter Druck erfolgen lässt. 5)

- 1) D.R.P. 270 379 v. 30. 1.1912
- 2) D.R.P. 270 574 v. 12. 6.1912
- 3) D.R.P. 265 167 v. 18. 9.1912
- 4) D.R.P. 264 920 v. 16.10.1912
- 5) D.Anm. A. 25 101,121 v. 20.12.1913 D.R.P. versagt
Schweiz.P. 69 178 v. 14.10.1914

I.G., Wolfen.

Die Herstellung von Ammonsulfat aus Ammonbisulfit kann im wesentlichen besserer Ausbeute und in kürzerer Zeit als bisher durchgeführt werden, wenn man sie in mindestens 60 % Alkohol vornimmt. Man leitet dazu in diesen Alkohol NH_3 und SO_2 im Verhältnis von 1:1 und mit Luft im Überschuss ein, wobei die Temperatur durch Kühlung auf etwa 50 Cels. gehalten wird. 1)

Von Ammonbisulfat ausgehend, kann auf wirtschaftlichem Wege Ammonsulfat hergestellt werden, indem wässrige Lösungen desselben in feiner Verteilung mit oder ohne Anwendung von Druck bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und in Gegenwart von verhältnismässig leicht wasserlöslichen Katalysatoren wie z.B. Eisensulfat oder Eisensulfit oder von Salzen anderer mehrwertiger Elemente mit Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen behandelt werden. Ebenso kann man auch neutral reagierende Sulfitlösungen oder Bisulfit-Sulfitgemische verarbeiten. 2)

I.G., Leverkusen.

Nach dem Verfahren laut D.R.F. 539 317 wird zum Auswaschen von H_2S eine Polythionatlösung benutzt, die dabei in Thiosulfat übergeführt wird und anschliessend durch SO_2 wieder regeneriert werden kann. Diese regenerierte Lösung enthält aber noch freies SO_2 , das bei erneuter Behandlung mit NH_3 -haltigem Gas wieder Sulfit ergibt, sodass ein Teil des NH_3 für die Absorption von H_2S verloren geht. Zur Vermeidung dieses Nachteils wird erfindungsgemäss das NH_3 -haltige Gas in mehreren Stufen mit Polythionatlösung gewaschen und die zuerst abgetrennte NH_3 -haltige Lösung in der zweiten Stufe wieder zugesetzt. Zur Regenerierung der Waschlösung wird ein Teil derselben aus der Stufe, in der überschüssiges H_2S vorhanden ist, abgezweigt und die regenerierte Lösung sodann zum Nachwaschen des NH_3 -freien Gases benutzt und weiter in die erste Waschstufe zurückgeführt, sodass also ein Teil der Waschlösung einen Kreislauf zwischen den Wäschern und der Regenerierung vollführt. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass man durch entsprechende Regulierung des Umlaufs der Lauge und der SO_2 -Zuführung ohne Sonderbehandlung eine Lauge erhält, die das für die spätere Gewinnung von Ammonsulfat und Schwefel erforderliche Verhältnis von Thiosulfat zu Polythiosulfat von 2:1 aufweist. 3)

I.G., Ludwigshafen.

Bei der Umwandlung von Sulfiten, Bisulfiten, Thionaten und ähnlichen schwefelhaltigen Salzen zu Sulfat und Schwefel durch Erhitzen unter Druck treten Schwierigkeiten apparativer und chemischer Art auf, da die Umsetzung exotherm ist und leicht explosionsartig verläuft. Man kann diese ausschalten, wenn man die Lösungen der umzuwandelnden Stoffe bei höherer Temperatur

- | | | |
|----|---------|---|
| 1) | D.R.P. | 453 686 v. 25. 2.1926 |
| 2) | D.Anm. | 28 071,12k v. 11. 5.1926 |
| 3) | D.R.P. | 539 317 v. 5. 1.1927 |
| | D.R.P. | 476 382 v. 9.1.1927 |
| | D.R.P. | 558 494 v. 11.7.1930 Zusatz zu D.R.P. 476 382 |
| | Engl.P. | 292 669 v. 21. 3.1927 |
| | Engl.P. | 377 300 v. 25. 4.1931 |
| | Frz.P. | 725 926 v. 10. 7.1931 |

I.G., Ludwigshafen.

unter Druck durch ein wärmeübertragendes Mittel leitet, das aus unter den Arbeitsbedingungen flüssigen und beständigen Stoffen besteht, wie z.B. aus flüssigem Schwefel oder Ölen, Paraffinen und dergleichen. Ferner hat steh gezeigt, dass bei diesem Verfahren auch bei höherem Druck und Temperaturen von 150° und darüber Aluminium und Chromnickelstahl als Apparaturstoff nicht von den Lösungen angegriffen werden. Die Durchführung des Verfahrens geschieht in Druckgefässen, die im unteren Teil mit dem wärmeübertragenden Mittel z.B. flüssigem Schwefel gefüllt sind, durch den man die Lösungen hindurchpresst. Entsprechende Einsätze verhindern ein Aufwirbeln des flüssigen Mittels und die Berührung der zugeführten noch nicht umgesetzten Lösung mit der Gefässwand. Beispielsweise wurde eine Lauge von Ammoniumsulfid und Ammonbisulfid bei 40 Atm. Druck durch 350° heissen Schwefel gepresst. Beim Abkühlen der Lauge scheiden sich 50 % des vorhandenen Sulfats als festes Salz ab. Die Mutterlauge wird als Absorptionsflüssigkeit für NH_3 und SO_2 in den Prozess zurückgeführt. 1)

In Abänderung und Verbesserung des Verfahrens nach Patent 588 342 werden die Lösungen der Sulfite, Bisulfite, Thionate etc. mit Schwefel bei nur mässig erhöhter Temperatur dadurch in innige Berührung gebracht, dass man etwas gespannten Dampf durch den Schwefel presst. Hierdurch gerät der Schwefel in starke Wallung. Die Dampfzufuhr kann bei Einsetzen der Oxydation, etwa bei $80-90^{\circ}$ Cels., abgestellt werden, da dann die auftretende Reaktionswärme genügt, um die nötige Temperatur zur Reaktion zu erzielen. Diese steigt bald auf $120-130^{\circ}$ Cels. und die Bildung von Sulfat und Schwefel verläuft dann schnell und vollständig. Durch diese verhältnismässig niedrige Temperatur wird auch ein Angriff des Apparatematerials verhindert. Man kann auch vor Beginn der Reaktion konzentrierte H_2SO_4 zusetzen, da die Umsetzung von sauren Lösungen schneller von statten geht als von alkalischen oder neutralen. (2)

In einem zweiten Zusatzpatent zu D.R.P. 588 342 wird als zweckmässig angegeben, die umzusetzende Lösung kontinuierlich in eine bereits ganz oder teilweise umgesetzte heisse Lösung zu leiten und dabei das Verhältnis von eingeleiteter Lösung und Inhalt des Reaktionsgefässes so zu wählen, dass die Reaktion ohne weitere äussere Wärmezufuhr verläuft. (z.B. 10 Tl. stündl. eingel. Lösung zu 1 Tl. Reaktionsgefässinhalt.) Als Reaktionsgefäss brauchen, da die Temperatur bei Gegenwart von flüssigem Schwefel nicht über $160-180^{\circ}$ Cels. ansteigt, nicht mehr solche aus Chromnickelstahl verwandt werden, sondern einfache eiserne Druckbehälter, die innen verbleit oder mit anderen säurefesten Stoffen verkleidet sind. Es hat sich ferner als vorteilhaft herausgestellt, die weitgehend umgesetzte Lösung in einem zweiten Behälter bei geringerem Druck (z.B. 2-5 Atm. gegenüber 10 Atm. im ersten Gefäss) einer Schlussumsetzung zu unterziehen. Zum Entfernen des Schwefels wird die Temperatur hier so gewählt, dass sie über dem Schmelzpunkt desselben (d.h. über 117° Cels.) liegt. Die entstehende Sulfatlösung wird einem Verdampfer zugeführt, bei Herstellung von

1) D.R.P. 588 342 v. 22. 8.1928

2) D. Ann. I. 53 361,121 v. 8.10.1935 I. Zusatz. Ann. z. DRP. 588 342
Engl. P. 465 042 v. 24.10.1935

I.G., Ludwigshafen.

von Ammonsulfat wird dieses als festes Salz durch Einleiten von NH_3 und SO_2 ausgeschieden und die entstehende Ammonsulfit-Bisulfitlösung wieder in den Prozess zurückgeführt. 1)

I.G., Leuna.

Zwecks Gewinnung von Sulfat und Schwefel aus Kokerei- oder ähnlichen Abgasen werden nach der katalytischen Oxydation des H_2S zu SO_2 die schon heißen Gase in einem ersten Wäscher mit thiosulfathaltiger Waschlauge behandelt, wobei das Thiosulfat sich unter Erhitzen in Sulfat und Schwefel umsetzt. Gleichzeitig wird ein kleiner Teil des im Gas enthaltenen SO_2 und NH_3 gelöst, der grösste Teil gelangt aber in einen zweiten Wäscher, in dem das Gas mit der vom ersten Wäscher kommenden Sulfat und Schwefel enthaltenden und gekühlten Flüssigkeit behandelt wird, wobei das restliche SO_2 und NH_3 sich lösen und mit S Ammonthiosulfat bilden. Diese Thiosulfatlösung wird dann dem ersten Wäscher zugeführt. Die Auswaschung erfolgt also in zwei getrennten Stufen. 2)

Im Zusatzpatent zu Pat. 545 627 wird die Arbeitsweise dahin vereinfacht, dass man die SO_2 - und NH_3 -Gase von der Waschflüssigkeit, welche neutral bis sauer reagieren muss, in einer Stufe oxydieren lässt. Dies erreicht man dadurch, dass die Waschflüssigkeitstemperatur nicht über 60°Cels. , zweckmässig bei $40 - 50^\circ\text{Cels.}$ gehalten wird. Es tritt dabei nur eine teilweise Zersetzung des Thiosulfats in Sulfat ein und der intermediär gebildete Schwefel wird sofort von den Sulfiten gebunden. Kühlt man dann die den Wäscher verlassende Flüssigkeit auf $30 - 35^\circ\text{Cels.}$ und führt sie erneut dem Wäscher zu, so wird sie allmählich so weit an Thiosulfat und Sulfat neben Sulfit bzw. Bisulfit angereichert, dass sie ohne Gefahr eines explosionsartigen Zersetzungsverlaufs zu Sulfat und Schwefel umgeetzt werden kann, was durch Erhitzen der sauren Flüssigkeit auf $100 - 140^\circ\text{Cels.}$ geschieht. Das Verfahren hat weiter den Vorteil, dass etwa im Gas noch vorhandener nicht oxydierter Schwefelwasserstoff durch die saure Waschflüssigkeit ebenfalls entfernt wird, sodass sich eine Nachreinigung des Gases erübrigt. 3)

Nach dem Hauptpatent 545 627 wird eine Gasentschwefelung unter Gewinnung von Sulfat und Schwefel dadurch erreicht, dass das H_2S des Gases katalytisch zu SO_2 oxydiert und das Gas durch Waschen mit einer im Prozess selbstgewonnenen Hyposulfitlauge von NH_3 und SO_2 befreit wird. Nach dem Zusatzpatent wurden nun mit Vorteil auch H_2S - und NH_3 -haltige Gase verwendet. Man benutzt dazu eine Waschlauge, die neben $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ ausserdem noch $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ enthält. Die Überführung von Sulfat und Schwefel erfolgt dann in einem getrennten Arbeitsgang. Man erhält dadurch sehr konzentrierte Lösungen und die Wäscher können sich nicht durch eine Abscheidung von Schwefel verstopfen. 4)

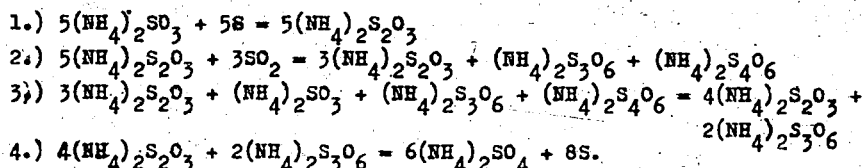
- | | | | |
|------------|---------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 1) D. Ann. | I. | 65 115 v. 12. 7.1939 | II. Zusatz Ann. zu D.R.P. 588 342 |
| 2) D.R.P. | | 545 627 v. 28. 8.1928 | |
| | Dtsch. Prior. | v. 27. 8.1928 | |
| | Frz. P. | 678 822 v. 22. 6.1929 | |
| 3) D.R.P. | | 649 525 v. 21. 2.1935 | |
| | Engl. P. | 469 452 v. 31. 1.1936 | |
| 4) Frz. P. | | 38 066 v. 7. 12.1929 | |

I.G., Ludwigshafen.

Um eine vollständige Reinigung der Kokerei- und ähnlicher Gase zu erzielen, wird das Rohgas zunächst gekühlt. Dann wird es im Verhältnis 1:2 geteilt, der grössere Teilstrom wird mit 7-8 Mol % Luft gemischt und in der Wärme über Nickelkontakt geleitet, um H_2S zu SO_2 zu oxydieren. Das erhaltene Gasgemisch wird nach dem Abkühlen mit Bisulfit enthaltender Waschlauge aus dem Prozess gewaschen, dann das gereinigte Gas, dem man den zweiten Teilstrom zugesetzt hatte, im Wechselstrom in 2 Türmen mit thiosulfathaltiger Lauge berieselt, bis die Lauge sich genügend mit Salz angereichert hat. Darauf kann ein Teil oder die gesamte Lauge zur Verarbeitung auf Ammonsulfat und Schwefel in bekannter Weise durch Kochen abgeführt werden. Das Verhältnis zwischen NH_3 , SO_2 und H_2S muss bei der Umsetzung in den Grenzen zwischen 10 bis 12 NH_3 zu 8 bis 11 SO_2 zu etwa 2 bis 6 Volumteilen H_2S gehalten werden. 1)

I.G., Leuna.

Will man Sulfite oder Bisulfite ohne Anwendung von Druck in Sulfat überführen, so wird zweckmässig so verfahren, dass man diese zuerst mit Schwefel oder schwefelenthaltenden Stoffen, wie Ammonsulfid etc. oder mit schwefelabspaltenden Stoffen, wie Gasreinigungsmassen, Schwefelabschlamm oder sogen. Eisenoxydwäsche, unter Erhitzen in Thiosulfat überführt. Nach Abkühlung wird in diese Thiosulfatlösung SO_2 oder SO_2 -haltiges Gas eingeleitet, wobei Thiosulfat und SO_2 unter Bildung von Polythionaten reagieren. Wird nun dieses Reaktionsgemisch auf Siedetemperatur erhitzt, evtl. unter weiterem Zusetzen von Sulfit, Bisulfit oder eines Gemisches beider Salze, so setzt sich das noch vorhandene Thiosulfat mit den Polythionaten um unter Bildung von Schwefel und Sulfat. Die Reaktionen vällziehen sich nach folgenden Formeln:



Wie hieraus hervorgent, wird das Sulfit vollständig in Sulfat umgesetzt und der sich bildende Schwefel (Gl. 4) reicht gerade aus, um den Bedarf für die Thiosulfatbereitung (Gl. 1) und die Herstellung des erforderlichen SO_2 (Gl. 2) zu decken, sodass das Verfahren einen in sich geschlossenen, bezgl. der Hilfsstoffe sich selbst erhaltenden Kreislaufprozess darstellt. 2) Nach diesem Verfahren arbeitet die von der I.G. errichtete Fabrik Taki in Befu, Japan.

- 1) D.R.P. 575 134 v. 8.12.1928
 Dtsch.Prior. v. 7.12.1928
 Frz.P. 38 066 v. 7. 1.1931
- 2) D.Anm. I. 40 001,12k v. 2.12.1929 zurückgewiesen
 Engl.P. 359 989 v. 24. 5.1930

I.G., Ludwigshafen.

Bei der Reinigung schwefelwasserstoffhaltiger Gase oder Abgase über Ammonsulfit ergeben sich mehrfache Schwierigkeiten, so z.B. explosionsartig auftretender Reaktionsverlauf oder nicht richtiges Verhältnis des NH_3 zu SO_2 in den Gasen. Man kann aber die Reinigung vorteilhaft so ausführen, dass man Laugen anwendet, die in der Hauptsache neutrales Ammonsulfit enthalten und dass man das Verhältnis von H_2S : SO_2 durch Hinzufügen von Teilmengen derselben ständig auf 2:1 hält. Dann verläuft die Reaktion nach der Gleichung $4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 = 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$. Letzteres kann man von der Sulfatlösung trennen, indem man die Lauge auskocht oder mit Dampf abbläst, wobei NH_3 und H_2S entweichen, die in den Prozess zu den Gasen vor dem Kontakt zurückgeführt werden können. Die erforderliche Temperatur für die Zersetzung von Ammonsulfit unter Druck beträgt $200^\circ - 250^\circ$ Cels., wobei auch etwa vorhandenes Thiosulfat in Ammonsulfat, Ammonsulfid und Schwefel zerlegt wird, welche letztere Beide ebenfalls in den Prozess wieder zurückkehren. Das Ammonsulfat wird durch Eindampfen als weisses reines Salz gewonnen. 1)

Um beim Polythionatverfahren unabhängig von dem Verhältnis NH_3 : H_2S in den Ausgangsgasen zu sein, absorbiert man H_2S zusammen mit CO_2 und Cyanverbindungen daraus für sich durch Waschen mit Lösungen von Aminen, wie Triäthanolamin, Diäthanolamin, Butanolamin oder von Alkali- und Erdalkalisalzen von Aminosäuren wie Glykokoll, Alanin, Anthranilsäure oder alkalische Lösungen von Phenolen. Das absorbierte H_2S wird durch Erhitzen wieder ausgetrieben und zu SO_2 verbrannt, das dann in das Verfahren eingeführt werden kann. 2)

Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund.

Will man bei der Verarbeitung von Kokereigasen die Bildung von Thiosulfat und Polysulfiden vermeiden und direkt nur Ammonsulfat erhalten, so muss eine weitgehende und energische Oxydation des Schwefelwasserstoffes angewandt werden. Dies erreicht man dadurch, dass man das anfangs sich bildende Ammonsulfid bei erhöhter Temperatur (ca 100° Cels.) und unter Druck (z.B. 10 Atm.) mit sauerstoffhaltigen Gasen behandelt. Man muss jedoch dafür sorgen, dass immer genügend Alkali zur Neutralisation der sich bildenden H_2SO_4 vorhanden ist. 3)

Die Ammonsulfatbildung wird beschleunigt, wenn man die Ammonthiosulfatlösung auf 90° erwärmt, dann langsam verdünnte Schwefelsäure in äquivalenter Menge zugibt und die Reaktion längere Zeit bei dieser Temperatur hält. 4)

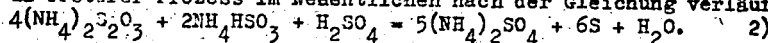
Die von Feld und Bergfeld vorgeschlagenen Polythionatverfahren beseitigen nicht die Schwierigkeiten, die auftreten, wenn in Rohgas das Verhältnis von Ammoniak und Schwefelwasserstoff so ungünstig wird, dass nicht alles NH_3 und H_2S durch die bisulfithaltige Thiosulfatlösung entfernt werden kann. Um das zu erreichen, wird nun vorgeschlagen, einen Teil des Gases in einer besonderen Stufe getrennt mit ammoniakalischen Eisenhydroxydaufschlämmungen

- | | | |
|----|---------|-------------------------|
| 1) | D.R.P. | 529 110 v. 30. 7.1929 |
| | Am.Pat. | 1 904 604 v. 18. 4.1933 |
| | Engl.P. | 351 975 v. 24.12.1929 |
| 2) | D.R.P. | 593 736 v. 6. 7.1932 |
| 3) | D.R.P. | 342 623 v. 26.10.1919 |
| 4) | D.R.P. | 415 587 v. 4. 1.1924 |

Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund.

zu behandeln und dadurch aus diesem Gasteil allen Schwefelwasserstoff zu entfernen, worauf das gereinigte Teil-Gas mit dem übrigen Rohgas wieder vereinigt wird, sodass nun das richtige Verhältnis zwischen NH_3 und H_2S (3 - 4 Teile NH_3 auf 1 Teil H_2S) hergestellt ist und daraus mittels saurer sulfid- bisulfidhaltiger Thiosulfatlösung alles NH_3 und SO_2 entfernt werden kann. Aus der entstehenden polythionathaltigen Lauge wird dann durch Kochen bei ca 100° in Druckgefässen oder durch Behandeln mit H_2SO_4 Ammonsulfat und Reinschwefel gewonnen. 1)

Die Zersetzung des Thiosulfats mit H_2SO_4 zu Ammonsulfat und Schwefel kann wesentlich vorteilhafter gestaltet werden, wenn man ersteres mit Ammonsulfid, Ammonbisulfid oder Gemischen beider vermischt. Es wird dann auf 10 Mol NH_3 nur 1 Mol freie H_2SO_4 benötigt und mit derselben Menge freier H_2SO_4 eine um 66 % grössere Menge Ammonsulfat erzeugt, als gemäss der üblichen Methode nach der Gleichung $3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ möglich ist, da ersterer Prozess im wesentlichen nach der Gleichung verläuft:

Harnist, Paris

will die bekannten Schwierigkeiten der vollständigen Umsetzung von Ammonpolythionatgemischen in Ammonsulfat und Schwefel mittels Druckzersetzung bei erhöhter Temperatur dadurch beseitigen, dass anstelle der Erhitzung des Kesselinhaltes von aussen in die Druckgefässe direkt Dampf eingeleitet wird; doch muss dieser Dampf auf die Temperatur erhitzt sein (über 150° Cels.), die die Umsetzung erfordert. 3)

Zur explosionsicheren Druckzersetzung von Lösungen, die Sulfite, Thiosulfate oder ähnliche Schwefelsauerstoffverbindungen enthalten, wird das Druckgefäss mit einem Spannungsgefäss verbunden, in das bei Drucksteigerung ein Teil der Reaktionsflüssigkeit abgelassen werden kann und das mit besonders konstruiertem Sicherheitsventil ausgerüstet ist. 4)

General Chemical Comp. (Benner), New York

lassen die Umsetzung von Ammonsulfid und Ammonbisulfid zu Ammonsulfat unter hoher Temperatur (über 200° - 250° Cels.) und bei hohem Druck vor sich gehen, um gute Ausbute zu erhalten. Es muss aber die Lösung beider Salze so eingestellt sein, dass mindestens 2 Mol. Bisulfid = 1 Mol. Sulfid entsprechen und etwa 25 Gew. % Schwefel darin enthalten sind. Der sich abscheidende Schwefel kann als SO_2 in den Prozess zurückgeführt werden. 5)

- | | | | |
|----|------------|-------------------------|----------------|
| 1) | D.R.P. | 568 638 v. 24.12.1929 | |
| | Am.P. | 1 947 983 v. 19.12.1930 | |
| | Engl.P. | 362 669 v. 10.12.1930 | |
| 2) | D.Anm. | G. 81 721 v. 23. 1.1932 | D.R.P. versagt |
| 3) | D.Anm. | H. 97 056 v. 25. 4.1924 | D.R.P. versagt |
| | Am.P. | 1 992 572 v. 20. 4.1925 | |
| | Frz.P. | 633 105 v. 25. 4.1925 | |
| | Engl.P. | 250 990 v. 20. 4.1926 | |
| | Schweiz.P. | 125 004 v. 10. 8.1926 | |
| 4) | D.R.P. | 636 397 v. 25. 1.1931 | |
| 5) | Am.P. | 1 769 706 v. 30. 6.1926 | |

E. Chur, Köln.

Der in den Destillationsgasen enthaltene Schwefel kann dadurch zur Bildung von Ammonsulfat direkt nutzbar gemacht werden, dass man den Schwefelwasserstoff der Gase in einem Contactofen zu Schwefeltrioxyd oxydiert und dieses Trioxyd direkt mit Ammonsulfid zu Ammonsulfat und Schwefelwasserstoff umsetzt, welches letzterer wieder in den Prozess zurückkehrt. Das Sulfid gewinnt man aus NH_3 und H_2S , in dem die von Teer und Kohlensäure befreiten Gase mit NH_3 zur Reaktion gebracht werden. Das NH_3 -Gas liefert dabei die Regeneration des zuerst anfallenden Ammoniakwassers, wobei das überschüssige NH_3 im Kreislauf immer wieder zurückgeführt wird. 1)

Bönnemann, Deutschland.

Um für die Reaktion zwischen NH_3 und H_2S in Kokereigasen mit wechselndem Gehalt das richtige Reaktionsverhältnis ($2\text{NH}_3 : 1\text{H}_2\text{S}$) konstant zu erhalten, wird vorgeschlagen, vom Hauptgasstrom einen entsprechenden Teil abzuzweigen, aus ihm nach Bedarf NH_3 oder H_2S auf bekannte Weise herauszuwaschen und den so gereinigten abgezweigten Gasstrom der Hauptgasmenge wieder hinzuzufügen. Die gesamte NH_3 -Menge kann auf diese Weise auf Ammonsulfat verarbeitet werden, und daneben sowohl H_2S -Gas gewonnen werden, wie für die Durchführung der Reaktion zwischen NH_3 und H_2S nach bekannten Verfahren nötig ist. Ein evtl. Überschuss von H_2S kann ebenso durch Waschung des Restgases zur weiteren Verarbeitung herausgeholt werden. 2)

Koppers, Delaware U.S.A.

nimmt die Oxydation der Ammonsulfitlauge zu Sulfat in einem 20 - 60 Fuss hohen Cylindergefäß vor, in dem von unten her durch die Sulfitlauge Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase (Luft) gepresst werden. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase beträgt zweckmässig etwa 140 cb-Fuss pro Std. und Gallone. Die günstigste Konzentration der Sulfitlauge ist 10-20 %. Um das Gas fein verteilt durch die Lösung zu schicken, wird es durch eine poröse Platte hindurchgepresst. Muss eine ammoniakalische Sulfatlauge verarbeitet werden, so wird ein Gemisch von SO_2 und Luft im Kreislaufverfahren durch die Lösung geführt. 3)

In Verbesserung des Verfahrens nach vorigem Patent wird der Druck in Oxydationsturm gegen Ende des Prozesses gesteigert, um die letzten Reste des Sulfits umzuwandeln, wobei auch noch erneut etwas Schwefelsäure oder Ammonsulfitlauge zugesetzt werden kann, in deren Anwesenheit die Umsetzung günstiger verläuft. Die Abgase werden zurückgeführt und im Kreislauf wieder durch die Lösung geschickt. 4)

- 1) D.Ann. C. 40 706 v. 22.11.1927 zurückgezogen
- 2) Frz.P. 682 838 v. 7.10.1929
- 3) Am.P. 1 986 899 v. 18. 1.1929
- 4) Am.P. 1 986 889 v. 5. 9.1931

Koppers A.G. und Krupp A.G., Essen

nehmen die Herstellung von Ammonsulfat und Schwefel aus Gemischen z.B. von Bisulfit mit Sulfit oder Thiosulfat, von Polythionaten mit Sulfit oder Thiosulfat, von Thiosulfat und schwefliger Säure oder Thiosulfat und Schwefelsäure etc. in Apparaturen vor, die aus Legierungen der Chrom-, Nickel- bzw. der Chrom-Nickel-Eisengruppe unter Zumischung von Kupfer oder Molybdän bestehen, oder damit abgekleidet sind. Solche Gemische, die lediglich durch Erwärmen in Ammonsulfat und Schwefel übergeführt werden können, da rein rechnungsgemäss am Schluss der Prozesse andere Stoffe ausser gegebenenfalls CO_2 im Falle der Anwesenheit von Rhodanammonium nicht entstehen können, sind folgende:

1.)	2 Mol Bisulfit	+ 1 Mol Sulfit
2.)	2 Mol "	+ 1 Mol Thiosulfat
3.)	1 Mol Polythionat	+ 2 Mol Sulfit
4.)	1 Mol "	+ 2 Mol Thiosulfat
5.)	2 Mol Thiosulfat	+ 1 Mol schweflige Säure
6.)	3 Mol "	+ 1 Mol Schwefelsäure
7.)	1 Mol Rhodanammonium	+ 2 Mol schweflige Säure
8.)	1 Mol "	+ 2 Mol Polythionat
9.)	1 Mol "	+ 8 Mol Bisulfit.

Bei Mischungen obiger Neutralgemische untereinander müssen die unter 1.), 2.), 7.) bis 9.) genannten einer höheren Temperatur (140° - 150° Cels. und höher) unterworfen werden, d.h. also die Reaktionen müssen unter Druck erfolgen. Sind im Betriebs gange die Lösungen nicht ganz neutral zu halten, so muss, um Angriffe der Säuren auf das Material der Apparatur zu vermeiden, so gearbeitet werden, dass die Umsetzung nicht festlos zu 100% erfolgt, weil die Anwesenheit unzersetzter Stoffe eine Schutzwirkung ausübt. Auch bei Gegenwart von Rhodanammonium kann in gleicher Weise gearbeitet werden. Die Legierungen sind in den unten aufgeführten Patenten einzeln geschützt. 1)

Koppers, Essen

Die Herstellung von Ammonsulfat direkt aus NH_3 und SO_2 über Ammonbisulfit ist wegen der hierbei auftretenden Wärmetönung, die bisher nicht beherrscht werden konnte, technisch nicht durchführbar. Wenn man aber den Prozess über Polythionat in Mischung mit Thiosulfat leitet, so ist die Wärmetönung gering und bleibt beherrschbar. Das Verfahren spielt sich folgendermassen ab. Durch Waschung der die schweflige Säure enthaltenen Verbrennungsgase mit Ammoniakwasser wird zunächst eine Sulfit-Bisulfitlösung erhalten, die durch Zufuhr von konzentriertem NH_3 -Wasser in Sulfit übergeführt wird. Unter Einwirkung von Polysulfiden bildet sich daraus Thiosulfat, das schliesslich im Autoclaven unter Druck durch SO_2 zu Polythionat umgesetzt werden kann, aus dem dann durch Eindampfen Ammonsulfat neben Schwefel gewonnen wird. Das SO_2 wird aus Pyrit durch Abrösten desselben, z.T. auch aus dem zuletzt gewonnenen Schwefel hergestellt. Es wird so verfahren, dass der Schlussprozess ohne Aufwendung zusätzlicher Wärme erfolgt und auftretende Reaktionswärme dem Prozess zugeführt wird. 2)

- 1) Dtsch. Ann. K. 114 845 v. 21. 5.1929 Frz. P. 689 983 v. 14. 2.1930
Dtsch. Prior. v. 20. 5.1929 zurückgezog. Engl. P. 356 739 v. 6. 5.1930
Am. P. 1 843 220 v. 2. 8.1929 D. R. P. Legierungs-Patente: 304 126,
304 159, 340 076, 395 044, 399 806,
- 2) D. R. P. 545 829 v. 8. 8. 1929
Dtsch. Prior. v. 7. 8.1929
Am. Pat. 1 961 104 v. 26. 7.1930

Koppers, Essen.

In der Zusatz Patent-Anmeldung wird das Verfahren dahin vereinfacht, dass man die Thiosulfat- Polythionatlösung durch Zusatz von gepulvertem Schwefel zu der zur Herstellung der Sulfit- Bisulfitlösung aus NH_3 und SO_2 dienenden Wascheinrichtung erzeugt. Es bildet sich aus dem Sulfit Thiosulfat und aus dem Bisulfit neben Thiosulfat Polythionat, sodass eine Lösung entsteht, die unmittelbar die für die Zersetzung unter Druck geeignete Zusammensetzung hat, nur muss NH_3 und SO_2 im Verhältnis von 4:5 (Mol) zusammengeführt werden. 1)

Statt mit SO_2 kann man das Ammonthiosulfat auch mit Phosphorsäure oder Salpetersäure umsetzen und erhält so Mischdünger von Ammonsulfat resp. Ammonnitrat mit Ammonphosphat. 2)

Bei der Umwandlung von Thionatlösungen in Ammonsulfat und Schwefel, die bei höherer Temperatur (ca 140-160°Cals.) und unter Druck erfolgen muss, treten oft erhebliche Korrosionserscheinungen auf. Man vermeidet dies dadurch, dass lediglich das Aufheizen der Flüssigkeit auf Reaktionstemperatur in einem indirekt beheizten Dampfgefäß kurze Zeit vorgenommen wird, in welchem sich eine Heizung aus Chromnickelstahlrohren befindet. In einem zweiten Druckgefäß wird dann in längerer Dauer die Umsetzung vollzogen und hier durch ein keramisches Rohr Dampf zur Erhaltung der Reaktionstemperatur eingeleitet. 3)

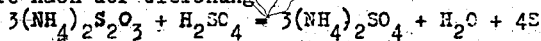
Die Entfernung von NH_3 und H_2S aus Kokereigasen und die Herstellung von Sulfat erfolgt nach dem ersten Engl.P. 299 765 durch Waschen mit Lösungen von Thiosulfaten der Schwermetalle wie Eisen, Mangan oder Zink, wobei sich lösliches Ammonthiosulfat und unlösliches Metallsulfid bilden, welches letzteres wieder in Metallthionat übergeführt und in den Prozess zurückgebracht werden kann. Das Ammonthiosulfat kann in Polythionat verwandelt und daraus durch Erhitzen unter Druck Ammonsulfat und Schwefel gewonnen werden. Die beim ersten Verfahren noch bestehenden Schwierigkeiten des Waschprozesses wurden behoben durch die Anordnung gemäss dem zweiten Patent 681 308, wonach im ersten Wäscher das Gas nur von NH_3 und einer entsprechenden Menge H_2S befreit wird, worauf im zweiten Wäscher durch Zusatz von NH_3 -Wasser die Hauptmenge des H_2S in Form von Metallsulfiden niedergeschlagen und entfernt werden kann. In einem dritten Wäscher werden letzte H_2S -Reste durch frische Waschlösung unter weiterem Zusatz von NH_3 vollständig entfernt. Die Metallsulfide werden aus der Lauge abfiltriert und durch Behandeln mit SO_2 wieder regeneriert und in den Prozess zurückgeführt. 4)

- 1) D.Anm. Kf 105/30 v. 17. 6.1930 D.R.P. versagt
- 2) D.Anm. K. 118-620 v. 24. 1.1931 zurückgezogen
Dtsch.Prior. v. 24. 1.1931
Am.Pat. 1 944 978 v. 25. 1.1932
- 3) D.Anm. K. 180/30 v. 4.10.1930 zurückgezogen
- 4) Dtsch.Prior. v. 10. 1.1929
Engl.P. 299 765 v. 18. 9.1928
Frz. P. 681 308 v. 4. 9.1929
Engl.P. 343 493 v. 19.11.1929

Koppers, Essen (Hansen).

Um aus schwefelwasserstoffhaltigen Ammoniak-Gasen, z.B. Kokereigasen, aus denen man in an sich bekannter Weise durch Natriumarsenverbindungen einen Teil des Schwefelwasserstoffs entfernt hat, Ammonsulfat herzustellen, wird die Arsenatlösung mit O_2 behandelt und Schwefel freigemacht. Diesen verbrennt man zu SO_2 und führt durch das NH_3 -haltige Ausgangsgas dieses in Ammonbisulfit und Ammonsulfit über, welche Lösung dann unter Absorption des Restgehaltes des Gases an H_2S in Ammonthiosulfat übergeführt wird, wobei die Reaktion so aufgestellt werden muss, dass H_2S im Verhältnis 4 Mol Ammonbisulfat zu 1 Mol H_2S absorbiert wird. Das Ammonthiosulfat wird weiter in bekannter Weise durch Erhitzen in Ammonsulfat und Schwefel umgewandelt. 1)

Bei dem an sich bekannten Verfahren, Ammonsulfat aus Ammonthiosulfat und Schwefelsäure nach der Gleichung



herzustellen, resultiert durch die erhebliche Menge entstehenden Schwefels eine breiartige zähe Masse, die nur schwer zu bewegen ist. Diesem Übelstand wird abgeholfen dadurch, dass man vor dem Zusetzen der H_2SO_4 Ammonsulfatlösung hinzufügt oder diese schon vor der Reaktion mit der Schwefelsäure vermischt. Ferner wird hierdurch erreicht, dass der Schwefel besonders rein anfällt. 2)

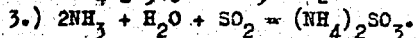
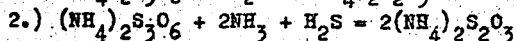
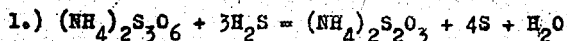
Leitet man SO_2 in Ammoniakwasser derart ein, dass $1(NH_4)_2SO_3$ neben $2NH_4HSO_3$ entsteht und behandelt diese Lösung mit Schwefel unter normalem Druck bei etwas über 60° Cels., so bildet sich Thiosulfat und Trithionat. Wird dieses Gemisch nun unter Druck auf 160° Cels. erhitzt, so setzt es sich nach der Gleichung $2(NH_4)_2S_2O_3 + (NH_4)_2S_3O_6 = 3(NH_4)_2SO_4 + 4S$ zu Ammonsulfat und Schwefel um, die leicht getrennt werden können. 3)

Wird eine aus ammoniakalischem Gaswasser und SO_2 hergestellte Lösung von NH_4HSO_3 mit H_2S -haltigen Gasen behandelt und zwar so, dass sich nach der Gleichung $4NH_4HSO_3 + H_2S = (NH_4)_2S_2O_3 + (NH_4)_2S_3O_6 + 3H_2O$ Thiosulfat und Trithionat bildet, so kann man durch Einleiten von SO_2 das Thiosulfat in Polythionat überführen, worauf sich die Lösung unter Druck und bei 150° in Ammonsulfat und Schwefel umsetzt. Man kann auch nur einen Teil der Sulfit- Bisulfitlösung mit H_2S behandeln, den anderen Teil mit Schwefel in Polythionat überführen und dann beide Lösungen mischen. Das Ammonsulfat wird nach Abtrennung des Schwefels durch Eindampfen der Lösung gewonnen. 4)

- 1) D.Ann. K. 119 101 v. 23. 2.1931 zurückgezogen
Am.Pat. 2 002 365 v. 23. 2.1932
- 2) D.Ann. K. 120 474 v. 18. 5.1931 zurückgezogen
- 3) Dtsch.Prior. v. 3. 7.1930
Am.Pat. 1 957 265 v. 30. 6.1931
- 4) Dtsch.Prior. v. 18. 7.1930
Am.Pat. 1 957 266 v. 17. 7.1931

Koppers. Eisen.

Als Verbesserung des Walter Feld-Verfahrens wird vorgeschlagen, die Wäsche des noch H_2S enthaltenden Gases in drei Stufen durchzuführen, wobei folgende Reaktionen sich abspielen:



Aus letzterer Lösung wird auf bekannte Weise unter Druck und bei $160 - 170^\circ C$. Ammonsulfat und Schwefel gewonnen. 1)

Um Schwefelwasserstoff aus Kokerei- und ähnlichen Gasen zu entfernen und daraus Ammonsulfat herzustellen, wird das Gas mit einer Suspension von Eisenhydroxyd ausgewaschen. Der gebildete Schwefel wird abgetrennt und zu SO_2 verbrannt, das sich weiter mit NH_3 zu einem Sulfit - Bisulfitgemisch umsetzt. Mit H_2S bildet sich daraus dann Thiosulfat und Polythionat, das unter Druck und Erhitzen in Ammonsulfat und Schwefel übergeführt werden kann. Aus dem regenerierten Eisenhydroxyd kann man den Schwefel durch Behandeln mit H_2SO_4 in der Hitze und als Schmelze gewinnen, das entstandene Eisensulfat kann weiter mit NH_3 und H_2S zu FeS und Ammonsulfat umgesetzt werden. 2)

In Anlehnung an das vorige Verfahren kann man die Eisenhydroxydreste des schaumartigen Schwefels von diesem trennen, indem man das Eisenhydroxyd mit Gemischen von Ammonpolythionat, Sulfit oder Thiosulfat unter Druck behandelt. Das Eisen geht als FeS_2O_3 in Lösung und diese reichert sich allmählich an Ammonsulfat an, das daraus gewonnen werden kann. 3)

Die Korrosionserscheinungen beim Eindampfen thiosulfathaltiger Ammonsulfatlaugen kann man vermeiden, wenn diesen Laugen Salze zugesetzt werden, z.B. Kupfersulfat, die das Thiosulfat unter Bildung des entsprechenden unlöslichen Sulfids zerstören. Der Zusatz muss aber geschehen so lange die Lösung noch sauer reagiert, d.h. vor der üblichen Neutralisation der Lauge durch NH_3 . Es gelingt damit, die sonst zum Eindampfen notwendigen Apparate aus teurem Chromnickelstahl auszuschalten. 4)

- 1) Am.Pat. 1 979 934 v. 30. 7.1931
- 2) D.R.P. 590 028 v. 14. 6.1930
Dtsch.Prior. v. 14. 6.1930
Am.Pat. 1 953 478 v. 13. 6.1931
- 3) Dtsch.Prior. v. 21. 8.1930
Am.Pat. 1 947 983 v. 19.12.1930
Am.Pat. 1 957 253 v. 20. 8.1931
Frz.P. 712 467 v. 18.12.1930
- 4) D.Anm. K. 122 057, 12k v. 9. 9.1921 D.R.P. versagt.

Metallgesellschaft, Frankfurt.

Den bekannten Prozess der Gewinnung von Alkalisulfat und Schwefel aus SO_2 -haltigen Gasen und Alkalilösung z.B. Ammoniak über Sulfit, Bisulfit und Polythionate kann man völlig gefahrlos und explosions sicher gestalten, wenn man ein Erdalkalisulfid z.B. Calciumsulfid im Verhältnis von 1 Mol Sulfid zu 6 Mol Alkalibisulfid zusetzt, nach der Reaktion das gebildete Erdalkalisulfid z.B. Calciumsulfid abfiltriert und die Lösung nun im Autoclaven bei $100 - 180^\circ \text{Cels.}$ und darüber erhitzt. Das Erdalkalisulfid kann durch Erhitzen mit Kohle, Koks oder dergleichen Reduktionsmitteln wieder zu Erdalkalisulfid reduziert und in den Prozess zurückgeführt werden. Katalysatoren sind bei diesem Verfahren nicht notwendig. Der gebildete Schwefel wird in flüssiger Form aus dem Autoclaven herausgedrückt und von der Ammonsulfatlösung getrennt. 1)

Dr. Otto

wäscht H_2S -haltige Gase mit SO_2 -haltiger Polythionatlösung. Das dabei vom Gas aufgenommene SO_2 wird durch eine H_2S -haltige Polythionatlösung entfernt. Der H_2S -Gehalt dieser Waschlösung kann so eingestellt werden, dass er dem SO_2 -Gehalt der ersten Waschlösung entspricht, sodass am Schluss die Lösung wieder im ursprünglichen Zustand zur Wäsche zurückgeht. 2)

Dr. v. Szombathy, Berlin.

Die bekannte Reaktionen zwischen H_2S , NH_3 und O_2 über Thiosulfat lässt sich in überraschender Weise beschleunigen, wenn man der Thiosulfatlösung einen Sauerstoffüberträger, vorzugsweise Oxybenzol und dessen Verbindungen, wie z.B. p-Chinon, Amnophenole, Pyrogallol etc. in geringer Menge zusetzt. Arbeitet man bei $80-90^\circ \text{Cels.}$, so geht die Umsetzung so schnell vor sich, dass sich gar kein Ammonthiosulfat mehr bilden kann, sondern als Endprodukt nur Schwefel und Ammonsulfat auftritt. Doch darf man nicht alles Thiosulfat sich oxydieren lassen, sondern es soll in der Waschlösung stets ein Gehalt daran von etwa 0,2 % enthalten sein. Zweckmäßigerweise wird die Waschlösung in 2 Stufen mit dem Gas behandelt, in der ersten mit dem Primärgas und in der zweiten mit sauerstoffhaltigen inerten Gasen wie z.B. Luft, um sie dann in den Waschprozess zurückzuführen, sodass im Kreislauf gearbeitet werden kann. 3)

1) D.R.P. 567 749 v. 14. 6. 1931

2) D.R.P. 590 287 v. 5. 8. 1931

3) D.R.P. 706 846 v. 23. 7. 1938

IX. Ersatz der Schwefelsäure
durch Gips.

Die Ammonsulfatgewinnung aus NH_3 , CO_2 und Gips unter Ausschaltung der Schwefelsäure ist schon lange bekannt. Bereits 1846 beschreibt Dumas im Handbuch der angew. Chemie S. 719 diese Umsetzung. Hiernach wird eine wässrige Auflösung von Ammoncarbonat mehrfach durch eine dünne Gipschicht filtriert, bis die Umsetzung erfolgt ist. Es wird auch schon angegeben, die Lösung zuerst durch schon gebrauchte Gipschichten und erst zuletzt durch frischen Gips hindurch gehen zu lassen. Bei dieser primitiven Methode konnte das Verfahren sich aber nicht einbürgern oder rentabel gestaltet werden. 1878 nahm Grouven ein Patent auf die Umwandlung des Ammoncarbonats aus Moor mit CaSO_4 zur Weiterverarbeitung auf Ammonsulfat. (siehe unter Abschnitt XI) 1)

Erst 30 Jahre später folgen dann in den Jahren 1910-1920 die verschiedenen Patente der Société industrielle de Produits Chimiques, Paris. 1912 ging auch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik an dieses Problem heran und machte zahlreiche Vorschläge zur Verbesserung und Vervollkommenung der bisherigen Arbeitsmethoden und entwickelte schliesslich das Verfahren für den Grossbetrieb durch Anwendung der Tauchfilternutschen. In Leuna wurde auch für den gleichen Zweck eine Dorr-Gegenstrom-Dekantieranlage ausprobiert, die sich ebenfalls gut bewährt hat. Sie beansprucht allerdings weniger Bedienung aber weit grösseren Raum und höhere Anlagekosten.

Bolton & Wanklyn, London.

Um auf trockenem Wege und ohne freie Schwefelsäure aus ammoniakalischen Flüssigkeiten wie Urin, Kloakeninhalt, Gaswasser etc. oder aus ammoniakalischen Gasen das NH_3 in Salzform zu gewinnen, werden die flüssigen Substanzen oder die mit den Gasen gesättigten Waschwasser erhitzt und die entweichenden Dämpfe mit Luft oder CO_2 gemischt durch poröse, auf durchlöchernten Platten liegende Schichten von schwefelsaurem Kalk oder Kalksulfat mit phosphorsaurem Kalk gemischt hindurchgeleitet. Ist das NH_3 in Form von Ammoncarbonat vorhanden, so entsteht hierbei schwefelsaures Ammoniak und CaCO_3 . Die gesättigten Schichten auf den Platten werden darauf erhitzt und wieder Ammoncarbonat gebildet, das abdestilliert. Ist das NH_3 als Ammonsulfid vorhanden, so wird Ammonsulfat, Schwefelcalcium und Calciumsulfid gebildet, das durch Luft zu Sulfat oxydiert werden kann. Mit Superphosphat lässt sich auch ein neuer Düngestoff, phosphorsaures Kalkammoniak, herstellen. 2)

1) D.R.P. 2 709 v. 1878

2) D.R.P. 17 386 v. 23. 6.1881

Société industr. de Produits Chimiques, Paris.

Auf Grund der Beobachtung, dass sich die Umsetzung von Gips mit kohlen-saurem Ammoniak in konzentrierter und selbst in gesättigter Ammonsulfat-lösung rasch und glatt durchführen lässt, wurde ein neues technisches Verfahren der Darstellung von Ammonsulfat entwickelt. Man kann entweder so arbeiten, das feingepulverter Gips und kohlen-saures Ammoniak gemischt in wässrige Lösungen von Ammonsulfat eingetragen werden, worauf in kür-zester Zeit die Umsetzung eintritt, oder man leitet in eine wässrige Suspension von Gips gasförmige CO_2 und NH_3 ein, bis eine konzentrierte Lösung entstanden ist. 1)

Zwecks Verbesserung des Verfahrens gemäss Patent 253 553 arbeitet man vorteilhaft so, dass in eine gesättigte Ammonsulfatlösung NH_3 einge-leitet wird, bis 40 - 45 gr. NH_3 im Liter aufgenommen sind. Darauf wird CO_2 eingeleitet und dabei auf 25° gekühlt und schliesslich Gips in fein gemahlener Form und in adaequater Menge so zugeführt, dass pro Liter Flüssigkeit 5 gr. NH_3 nicht umgesetzt werden. Wird jetzt zum Sieden er-hitzt, so löst sich alles Ammonsulfat auf und kann vom ungelösten Kalk abfiltriert werden. Beim Abkühlen der Sulfatlösung fällt ohne Konzen-trierung der Lauge festes Sulfat aus. Die Mutterlauge geht als Ausgangs-lösung wieder in den Prozess zurück. 2)

In Anlehnung an die vorigen Patente wird eine weitere Arbeitsweise unter Schutz gestellt, nach der man NH_3 - Gas und CO_2 in eine gesättigte Lösung von Ammonsulfat einleitet unter gleichzeitigem Zuzusatz von CaSO_4 oder gebrochenem Gips bei einer Temperatur von $30 - 40^\circ$. Man lässt 5 - 6 Std. einwirken, dann erhitzt man auf 80° und filtriert vom Carbonatschlamm ab, der mit dünner Sulfatlauge, die in den Prozess zurückkehrt, ausgewa-schen wird.

Man kann auch so vorgehen, das erst alles NH_3 durch CO_2 in Carbonat über-geführt wird und dass erst dann der Gipszusatz erfolgt. 3)

Eine weitere Arbeitsweise der gleichen Firma nimmt die Umsetzung zwischen Ammoncarbonat und Calciumsulfat derart vor, dass ersteres in Lösung auf 30° Cels. erwärmt und dann Gips eingetragen wird. Hierbei steigt die Tem-peratur auf 70° Cels. und wird so bis Beendigung der Reaktion belassen. Der ausfallende Kalk soll grobkörnig und gut filtrierbar sein. 4)

I.G., Ludwigshafen.

Die an sich bekannte Reaktion zwischen Ammoncarbonat und Calciumsulfat bzw. Gips zwecks Gewinnung von Ammonsulfat liefert einen schwer filtrier-baren und schlecht auswaschbaren Calciumcarbonatschlamm. Nimmt man aber die Umsetzung in geschlossenen Gefässen unter erhöhtem Druck und bei er-höhter Temperatur ($120^\circ - 140^\circ$ Cels.) vor, so resultiert ein Calciumcarbo-nat, das sich leichter filtrieren und besser auswaschen lässt. Statt von

- 1) D.R.P. 253 553 v. 2. 9.1910
- 2) D.R.P. 270 532 v. 3. 1.1913 Zus. zu D.R.P. 253 553
- 3) Schweiz.P. 62 848 v. 19.12.1912
- 4) Frz.Pat. 511 886 v. 9. 3.1920
Franz.Prior. v. 22. 7.1920
D.R.P. 345 256 v. 29.12.1920

I.G., Ludwigshafen.

Ammoncarbonat auszugehen, kann auch CO_2 - und NH_3 -Gas in die Reaktionsflüssigkeit eingeleitet werden, ferner kann mit trockenen Salzen oder unter Anwendung beschränkter Wassermengen gearbeitet werden. Das erhaltene trockene Salzgemisch kann ungetrennt für Düngezwecke verwandt werden. 1)

In der Zusatzpatentmeldung zur Hauptanmeldung-B. 68 675 wird eine Änderung des Verfahrens dahin vorgeschlagen, dass man statt von vornherein unter Druck zu arbeiten, die Umsetzung ganz oder zum Teil bei gewöhnlichem Druck vornimmt und erst dann das Reaktionsgemisch unter erhöhtem Druck erhitzt. 2)

Der bei der Umsetzung von CaSO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ im Grossbetrieb erhaltene Calciumcarbonatschlamm enthält nicht unerhebliche Mengen Ammonsulfat, das nur schwierig zu entfernen ist. Man kann aber das NH_3 rasch und völlig deraus wiedergewinnen, wenn man den Schlamm in feuchten Zustand erhitzt und die entweichenden Dämpfe, die im wesentlichen Ammoncarbonat enthalten, auffängt. Zweckmässigerweise verwendet man hierzu einen Kolonnen-Abtreibeapparat mit einer gekühlten Vorlage, auch kann man evtl. unter vermindertem Druck arbeiten oder die Ammoniakabgabe durch einen Gas-, Luft- oder Dampfstrom erleichtern. 3)

Will man bei der Umsetzung von Ammoncarbonat oder seiner Bestandteile mit eingetragenen Gips eine völlige Umsetzung erzielen, so kann man nur dann eine einigermaßen hohe Gasgeschwindigkeit erreichen, wenn der Gips in äusserst fein verteiltem Zustande angewendet wird. Leitet man dagegen in eine in wirbelnder Bewegung befindliche Gipsaufschlämmung CO_2 und NH_3 ein, so muss man selbst bei mässiger Gasgeschwindigkeit einen grossen Überschuss von CO_2 anwenden, um NH_3 -Verluste zu vermeiden. Deshalb arbeitet man besser und vorteilhafter so, dass man beim Einleiten von CO_2 und NH_3 in die Calciumsulfataufschlämmung geeignete Gegenstromapparate anwendet oder solche hintereinanderschaltet und unter Erhöhung der Gasgeschwindigkeit auf die vollständige Umsetzung des gebildeten Ammoncarbonats verzichtet und sie z.B. nur zur Hälfte bis zu Dreiviertel stattfinden lässt, um dann die letzte Umsetzung in besonderen Gefässen unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur zu vollenden. Man erhält auf diese Weise leicht konzentrierte Lösungen von Sulfat. 4)

Zu der Hauptanmeldung B. 70 834 wird als Verbesserung des Verfahrens die Anwendung von Kühlung der Ammonsulfatlösung vorgeschlagen, welche es ermöglicht, die Geschwindigkeit der Gaszufuhr von NH_3 und CO_2 zu steigern und die Umsetzung vollständiger zu machen. Man kühlt entweder durch Anbringung von Kühlschlangen in der Apparatur oder dadurch, dass man einen Teil der heiss gewordenen Umsatzlauge abzieht, ausserhalb der Apparatur abkühlt und wieder in den Prozess zurückführt. Es kann so z.B. bei einer Temperatur von 30° gearbeitet werden. 5)

- | | | | | |
|----|-------------|----|----------------------|---------------|
| 1) | Dtsch. Ann. | B. | 68 675 v. 31. 8.1912 | zurückgezogen |
| 2) | Dtsch. Ann. | | 69 637 v. 23.11.1912 | zurückgezogen |
| 3) | Dtsch. Ann. | I. | 69 749 v. 12.12.1912 | zurückgezogen |
| 4) | Dtsch. Ann. | B. | 70 834 v. 26. 2.1913 | zurückgezogen |
| 5) | Dtsch. Ann. | B. | 74 710 v. 15.11.1913 | zurückgezogen |

I.G., Ludwigshafen.

Das Verfahren, aus Gips Ammonsulfat herzustellen, litt vom Anfang an an dem Übelstand, dass die grossen anfallenden Calciumcarbonatschlamm-Massen nicht vollständig von Sulfatlösung befreit werden konnten, sodass stets grössere Verluste an Sulfat entstanden. Die üblichen Filtrier-richtungen erwiesen sich hierbei als unzureichend, da eine rationelle Auswaschung des Breies nicht möglich war, resp. zu grosse Waschflüssigkeitsmengen entstanden. In überraschender Weise wurden alle diese Missstände beseitigt durch die Anwendung von Tauchsaugfiltern, wie sie bisher nur bei der Goldextraktion verwendet wurden. Diese Tauchfilter bestehen aus einem mit Filtertuch bespannten Rahmen, der an eine Druck- und Saugleitung angeschlossen werden kann, und hängen in grösserer Anzahl in der abzufiltrierenden Sulfatlauge. Man saugt zuerst die Lösung hindurch, dann das Waschwasser und bringt darauf die Kalkcarbonatkuchen durch Umschalten auf Druckluft zum Abfallen von den Filterrahmen. Durch die Anwendung dieser Tauchfilter ist es erst möglich geworden, das Gipsverfahren in grossem Masstabe lebensfähig und wirtschaftlich zu gestalten. 1)

Bei Verwendung unreinen oder tonigen Gipses entstehen Schwierigkeiten, indem der entstehende Kalkschlamm sich schlecht filtrieren und auswaschen lässt. Wenn man aber diesen Gips vorher im Drehrohrofen bei etwa 300° Cels. brennt, so lässt sich die Trennung des Kalkschlammes von der Ammonsulfatlösung in der halben Zeit wie früher oder noch rascher bewirken. 2)

Beim Gipsverfahren ist es von Vorteil, dauernd mit einem Überschuss von Ammoniak zu arbeiten, wobei das überschüssige NH_3 durch Reihenschaltung der Sättiger ausgenutzt werden kann. Die Temperatur wird beim Einführen des NH_3 niedrig gehalten und steigt zum Schluss bis gegen 50° Cels. Hat der Prozentgehalt an NH_3 etwa 2 - 3 % erreicht, so wird CO_2 eingeleitet und die Lösung auf 60° konstant erhalten. Der NH_3 -Gehalt beträgt am Schluss noch 0,3 - 0,5 % und kann durch Zugabe von Säure nach der Filtration neutralisiert werden. 3)

Die Arbeitsweise nach Patent 336 767 wird zweckmässig dahin verbessert, dass die Gips suspension schon während der Einleitung des NH_3 stark gekühlt wird, sodass das CO_2 in eine mit NH_3 gesättigte Lösung eintritt, die nicht über 30° Cels. warm ist, wodurch die CO_2 sehr schnell absorbiert wird und nur wenig NH_3 sich verflüchtigen kann. Es werden so Ammonsulfatlösungen mit beispielsweise 40 % Sulfatgehalt und darüber erzielt. Auch die Anwendung von Druck erhöht die Schnelligkeit des Umsatzes. 4)

Ammonsalze lassen sich wirtschaftlich vorteilhaft aus synthetischem NH_3 herstellen, wenn man geeignete Salze der betreffenden Säure, an die NH_3 gebunden werden soll, löst oder im Wasser suspendiert und mit NH_3 und CO_2 umsetzt. Hierbei lässt sich sehr zweckmässig das CO_2 des Wassergases von der Ammoniaksynthese verwenden, das mit 30 % in diesem Gase ent-

- 1) D.R.P. 281 174 v. 27.11.1913 = E.P. 27 962 v. 4.12.1913
Schweiz.P. 66 728 v. 15.12.1913
- 2) D.R.P. 300 724 v. 30. 7.1916
- 3) D.R.P. 336 767 v. 29. 9.1917
Russ.P. 11 018
- 4) D.R.P. 382 004 v. 1. 3.1921

I.G. Ludwigshafen.

halten ist. Die Hauptmenge der CO_2 wird schnell aufgenommen, für den Rest der Reaktion benutzt man dann die bei der CO_2 -Wäsche des Wassergases in der "Druckwasserreinigung" frei werdende konzentrierte Kohlensäure. Das Verfahren kann vorteilhaft bei der Herstellung von Sulfat aus Gips oder Anhydrit, oder bei der Gewinnung von NH_4Cl aus NaCl durch Umsatz mit NH_3 und CO_2 Anwendung finden. 1)

Um beim Gipsverfahren die hohen Eindampfungskosten herabzusetzen, wurde die bisherige Arbeitsweise dahin geändert, dass man nur bis zur beginnenden Salzabscheidung eindampft, alsdann bis zu gewöhnlicher Temperatur (bis ca 35°Cels.) abkühlt, vom ausgeschiedenen Sulfat abtrennt und in die Restlauge bei niedriger Temperatur (z.B. $10 - 25^\circ\text{Cels.}$) erneuert NH_3 einleitet. Es scheidet sich aufs neue reichlich Sulfat ab. Die Mutterlauge wird dann mit dem Waschwasser des Kalkschlammes verdünnt und dem Prozess im Kreislauf wieder zugeführt. 2)

Der nach dem bisherigen diskontinuierlichen Verfahren durch Umsetzung von Calciumsulfat mit NH_3 und CO_2 entstehende Calciumcarbonatschlamm ist schwer zu entwässern, sodass seine Verwendung als Düngekalk, da er als solcher nicht mehr als 18 - 20 % Wassergehalt haben soll, nicht möglich ist. Auch ist ein kontinuierliches Arbeiten hierbei nicht durchführbar. Wird aber die Umsetzung zweckmässig durch kontinuierliche Zuführung der Ausgangsstoffe in eine gut durchmischte, möglichst wenig freies oder an CO_2 gebundenes NH_3 enthaltende Suspension oder Anschlammung von bei der Calciumsulfatumsatzung entstandenem Calciumcarbonat und Ammonsulfatlösung durchgeführt, so kann einmal dauernd ebensoviel Reaktionsgut abgezogen werden wie neu entsteht, es kann also kontinuierlich gearbeitet werden und andererseits wird ein Calciumcarbonatschlamm erzielt, der sich leicht über Drehfiltern filtrieren lässt und nur noch einen Wassergehalt von höchstens 20 % aufweist, also als Düngekalk ohne weitere Trocknung verwendungsfähig ist. Dieser Erfolg des neuen kontinuierlichen Verfahrens findet seine Erklärung dadurch, dass offenbar jedes zur Umsetzung gelangende Calciumsulfatteilchen stets einen grossen Überschuss an Calciumcarbonatkristallen vorfindet und Gelegenheit hat, sich an ihnen anzukristallisieren. 3)

Bei dem unter P.Anm. 50 642 angeführten Verfahren und analog auch beim Aufschluss von Rohphosphat mit Schwefelsäure hat sich gezeigt, dass der Wassergehalt des erhaltenen Calciumcarbonatschlammes nach der Filtration über Drehfiltern immer noch starke Schwankungen aufweist, woran die im Gips vorhandenen Verunreinigungen wie Humusstoffe, tonige Bestandteile, sowie Calciumphosphate, Fluoride oder ihre freien Säuren etc. schuld sind. Es hat sich daher als vorteilhaft herausgestellt, diese Stoffe durch Auswaschen oder durch Behandeln mit Säuren und nachfolgendes Auswaschen oder durch einfaches Ausschlämmen zu entfernen. Ferner hat sich

- 1) D.R.P. 352 978 v. 23. 4.1921
- 2) Dtsch. Ann. B. 101 408 v. 7. 9.1921 zurückgezogen
- 3) Dtsch. Ann. I. 50 642.12k v. 27. 9.1934, zurückgezogen

I.G., Ludwigshafen.

zeigt, dass der Kristallwassergehalt des zur Umsetzung gelangenden Calciumsulfats von Bedeutung ist. Verarbeitet man natürlichen wasserarmen Gips oder Anhydrit, so erhält man Carbonatschlamm mit hohem Wassergehalt, dagegen bei Verwendung des Dihydrats solchen mit dem erwünschten niedrigen Wassergehalt von 18 - 20 %. Man muss daher wasserarmen Gips vor der Umsetzung erst durch Behandeln mit Wasser oder mit Lösungen von Salzen, Laugen oder Säuren in Dihydratgips umwandeln. 1)

I.G., Leuna.

Bei der Verarbeitung von NH_3 -Starkwasser über Gips zu Sulfat muss, da dieses Wasser stark H_2S -haltig ist, das H_2S entfernt werden. Zu diesem Zwecke wird das Starkwasser im Gegenstrom mit CO_2 -Gas behandelt, wodurch das NH_3 als Ammoncarbonat gebunden, das H_2S aber ausgetrieben wird. Als Waschflüssigkeit benutzt man eine Ammonsulfathaltige Lauge, die als Zwischenfiltrat bei der Aufarbeitung des Gipseschlammes anfällt und die nur geringe Lösefähigkeit für freies CO_2 und H_2S besitzt. Die entstandene Ammoncarbonatlösung wird dann mit Gips in bekannter Weise umgesetzt und aus dem Filtrat festes Sulfat gewonnen. 2)

Bambach, Köln.

Um den beim Umsatz mit Gips anfallenden noch ammonsulfathaltigen Kalkcarbonatschlamm nicht auswaschen zu müssen und ohne weiteres verwerten zu können, schlägt diese Firma vor, ihn mit Natriumbisulfat umzusetzen. Es entsteht neben CaSO_4 Natriumsulfatlauge, aus welcher Na_2SO_4 gewonnen werden kann. 3)

Dr. Otto, Dahlhausen

stellt eine Reaktionskolonne für kontinuierliche Umsetzung von Ammoncarbonat mit Gips unter Patentschutz, bei der ein rotierender Einbau vorhanden ist, der stagenweise angeordnete Taschen trägt, in denen die Umsetzung vor sich geht und in denen die Ammonsulfatlauge nach unten ablaufend sich allmählich anreichert. Der Apparat kann auch unter Druck arbeiten. Den Ammoniak- und Kohlensäuregasen wird soviel gespannter Wasserdampf zugemischt, dass die entstehenden Laugen ammoniakfrei sind. Um NH_3 -Verluste überhaupt zu vermeiden, wird nach dem 2. Patent das überschüssige NH_3 aus der Lösung abgetrieben und in den Prozess zu den Ausgangsgasen zurückgeleitet, wo es mit CO_2 wieder Ammoncarbonat bilden kann. 4)

Im Anschluss an das vorige Patent 299 621 werden an Stelle von reinem NH_3 und CO_2 die entteerten Destillationsgase der Kokereien selbst mit ihrem Gehalt an NH_3 und CO_2 in den Kolonnenapparat eingeführt. Auch das NH_3 des bei der Teerabscheidung anfallenden Kondensats kann, nachdem es mit Kalk abgetrieben ist, vorteilhaft verwendet werden. Ein Dampfzusatz ist in diesem Falle nicht nötig. 5)

- | | | |
|----|-------------|---|
| 1) | Dtsch. Ann. | I. 56 671, 12k v. 19. 12. 1936, zurückgezogen |
| 2) | D.R.P. | 743 747 v. 28. 4. 1943 |
| 3) | D.R.P. | 304 344 v. 12. 5. 1914 |
| 4) | D.R.P. | 299 621 v. 18. 2. 1916 |
| | D.R.P. | 299 622 v. 24. 3. 1916 |
| 5) | D.R.P. | 333 117 v. 19. 6. 1917 |

Chem. Industrie A.G., Bochum.

Um rohes Ammoniakwasser durch direkte Einwirkung von Gips und Kohlensäure in Ammonsulfat umzusetzen, ist es nötig, die Reaktion unter Druck vorzunehmen. In geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Behältern werden äquivalente Mengen Gips und Gaswasser mit CO_2 bei 1 - 2 Atm. Überdruck behandelt, wobei eine Umsetzung bis zu 93 % erzielt werden kann. Nach dem Abfiltrieren des CaCO_3 -Schlammes wird der Rückstand erhitzt, um gebildetes H_2S und NH_3 abzutreiben, die ihrerseits durch Raseneisenerz resp. H_2SO_4 zurückgewonnen werden können. 1)

Elekttrizitätswerk LONZA, Basel

will vorteilhaft Ammonsulfat aus NH_3 , CO_2 und Gips herstellen, indem zwecks Vermeidung hoher Eindampfungskosten das Sulfat aus der gesättigten Lösung durch Einleiten von NH_3 zum Ausfallen gebracht wird. Es muss dann aber aus der filtrierten Lösung, welche in den Prozess zurückkehrt, wieder soviel NH_3 entfernt werden, dass nur noch die für die Darstellung einer konzentrierten Sulfatlösung erforderliche Menge NH_3 zurückbleibt. (was aber auch Verdampfungskosten verursacht!) 2)

Société Anonyme des Fours à Coke, Brüssel.

Säurehaltige Abgase der Kokereien werden mit Ammonsulfatlösung, die im Kreislauf zirkuliert und jedesmal mit NH_3 gesättigt wird, gewaschen und diese dann mit Gipsaufschlämmung umgesetzt und der Niederschlag von Calciumcarbonat abgesaugt. Die Lösung wird durch Erhitzen von den flüchtigen Säuren befreit, abgekühlt und von neuem zum Waschen benutzt. Nach Anreicherung des Ammonsulfats bis zur Sättigung wird das Sulfat durch Eindampfen gewonnen. 3)

Bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent Belg.P. 332 633 kann man gemäss dem Zusatzpatent die Ausgangsgase noch vor dem Waschen vom Staub befreien, um reinere Lösungen zu erzielen. 4)

Société anon. de Materiel de Construction, Frankreich

will den Carbonatschlamm, der beim Sättigungsverfahren über Gips zurückbleibt, nutzbar machen, indem dieser zu Cement verarbeitet wird. Zu diesem Zwecke wird er mit entsprechenden Mengen von Stoffen vermischt, wie Kieselsäure, Tonerde, Kaolin oder Bauxit etc., die für die Zementherstellung erforderlich sind, oder mit Mischungen derselben in der nötigen Form und Menge. 5)

- 1) D.R.P. 299 752 v. 20. 5.1916
- 2) Schweiz.P. 114 699 v. 25.11.1924
- 3) Belg.P. 332 633 v. 22. 3.1926
Belg.Prior. v. 22. 3.1926
Engl.P. 262 320 v. 7. 4.1926
Frz. P. 613 351 v. 24. 3.1926
Frz. P. 650 516 v. 6. 3.1928
- 4) Belg.Prior. v. 29. 6.1927
Engl.P. 292 995 v. 29. 5.1929 Zusatz zu Engl.P. 262 320
Frz.P. 654 567 v. 22. 5.1928
- 5) Frz. P. 627 737 v. 7.11.1929

Tocco, Frankreich

nimmt die Umsetzung zwischen CaSO_4 und NH_3 zu Ammonsulfat vor unter Zuhilfenahme eines electrischen Stromes, den er durch einen mit trichterartig übereinander liegenden Einsätzen versehenen Leiter schickt, auf denen der flüssige Brei von Gips zusammen mit einer Lösung von Ammoncarbonat langsam herunter läuft. Um die Umsetzung durchzuführen, benötigt man Wechselstrom von 25 - 150 000 Volt von 0,005 Amp. bei 25 bis 600 Perioden. Während sonst die Umsetzung einige Stunden in Anspruch nimmt, vollzieht sie sich unter der Einwirkung des electrischen Feldes innerhalb weniger Minuten und bei gewöhnlicher Temperatur. Auf gleiche Weise kann auch Schwefelsäure aus H_2S und O_2 hergestellt oder die Bildung von NH_3 aus Bariumcyanid und Wasserstoff erzielt werden. 1)

Union Chimique Belge, Brüssel.

Wäscht man abgekühlte Feuerungsgase mit Ammoniakwasser oder solchen Abwässern, die NH_3 enthalten, so erhält man eine Lösung von Ammoncarbonat. Wird diese nun mit pulverisiertem Gips umgesetzt, so bildet sich Ammonsulfat, das von festem Calciumcarbonat abfiltriert werden kann. Aus der filtrierten Lösung können in einem Destillationsapparat die flüchtigen Säuren der Feuerungsgase entfernt werden. Es ist damit ein Weg gewiesen, um aus CO_2 -haltigen Industriegasen mit NH_3 unter Umgehung der freien H_2SO_4 Ammonsulfat zu gewinnen. 2)

In Fortführung des Verfahrens nach F.P. 613 351, werden die Feuerungsgase mit einer Ammonsulfatlösung gewaschen, die durch Behandeln einer zur Gasreinigung gebrauchten ammoniakalischen Lösung mittels Gips hergestellt wurde. Die Fällung des Sulfats geschieht nun durch Einleiten von NH_3 , worauf der Überschuss von NH_3 durch Abtreiben wieder freigemacht wird, das dann wieder zur Fällung von Sulfat verwendet werden kann. 3)

Die gleiche Firma schlägt eine weitere Änderung des Verfahrens gemäss F.P. 613 351 und E.P. 307 037 und E.P. 308 243 dahin vor, dass das beim Waschen des Schlammes entstehende und durch den Gips zugeführte Wasser nicht besonders verdampft, sondern dafür eine entsprechende Laugenmenge aus dem Prozess herausgezogen und mit Kalkmilch versetzt wird, um das darin gebundene NH_3 wiederzugewinnen. 4)

Die Umsetzung von CaSO_4 mit Ammoncarbonat kann dadurch kontinuierlich gestaltet werden, dass man Gips zusammen mit der $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung in geeigneter Konzentration unter Einhaltung der für die Reaktion erforderlichen Gewichtsmengen in einer Nassmühle feucht vermählt. Beim Austritt aus der Apparatur kann das Reaktionsgemisch unmittelbar filtriert werden, wozu man zweckmässig Vakuumfilter verwendet. 5)

- | | | |
|----------------|--|-----------------------------------|
| 1) Frz. P. | 679 005 v. 7.11.1929 | |
| 2) Belg.P. | 332 633 v. 22. 3.1926 | Am.P. 1 816 123 v. 28. 2.1929 |
| | Belg.Prior. v. 22. 6.1926 + 29. 6.1927 | Engl.P. 202 320 |
| | Frz. P. 613 351 v. 24. 5.1926 | Engl.P. 292 995 v. 29. 5.1928 |
| | Frz.Zus.P. 654 567 v. 22. 5.1928 | |
| 3) Belg.Prior. | v. 20.3.1928 | 1.Zus.: F.P. 35 114 v. 22. 3.1938 |
| | Engl.P. 307 037 v. 24. 3.1928 | 2.Zus.: F.P. 35 517 v. 24. 4.1928 |
| | Zus.E.P. 308 243 v. 10. 4.1928 | 3.Zus.: F.P. 37 418 v. 17. 5.1929 |
| | Zus.E.P. 338 373 v. 22.11.1929 | Pol.P. 12 582 v. 6. 2.1929 |
| | Frz. P. 650 516 v. 6. 3.1928 | |
| 4) Belg.Prior. | v. 16. 4.1928 | Engl.P. 309 852 v. 7. 6.1928 |
| 5) Engl.P. | 356 580 v. 27.11.1930 | |

Kunstdünger-Patent-Verwertungs A.G., Glarus.

Um grobkörniges, leicht filtrierbares Calciumcarbonat beim Umsatz von Gips mit Ammoncarbonat zu erzielen, wird nur ein Teil des sich bildenden Carbonatbreies mit der Sulfatlösung abgezogen und filtriert, der grössere Rest aber in den Prozess zurückgeführt und bewirkt, dass sich an den schon gebildeten CaCO_3 -Kristallen neuentstehende Kristalle anlagern und auf diese Weise ein grobkörniges Kristallgut erzielt wird, das auf gewöhnlichen Nutschen abfiltriert werden kann. Die Apparatur besteht aus 4 hintereinander geschalteten Sättigern, die im Kreislauf arbeiten. Es soll durch diese Arbeitsweise beispielsweise erreicht werden können, dass der Wassergehalt des CaCO_3 -Filterkuchens nach dem Waschen bei kürzeren Auswaschzeiten und geringeren Waschwassermengen nur ca 18 % beträgt. Die Laugenmenge soll sich dabei gegenüber den üblichen Verfahren um ca 14 % verringern. Eine Nachprüfung des Verfahrens bei der I.G. konnte diese Angaben nicht bestätigen. 1)

Piette, Brüssel

wäscht stark kohlenstoffhaltige Gase, welche möglichst frei sein sollen von anderen Beimengungen, unter Zuleitung von NH_3 mit einer nahezu gesättigten Ammonsulfatlösung, wobei festes Sulfat zur Abscheidung gelangt. Nach Abtreiben des NH_3 wird die entstandene Ammoncarbonatlösung mit Gips umgesetzt und die von Kalkcarbonat abfiltrierte Lösung auf Sulfat eingedampft. 2)

Imp. Chem. Industries Lim., London.

Beim Gipsverfahren wird bei der Verdampfung der Sulfatlösung aus der Apparatur Eisen gelöst, das dann bei der Kristallisation ausfällt und das Salz führt. Um dies zu vermeiden, wird vorgeschlagen, nicht die gesamte Mutterlauge in die Verdampferstufe, sondern nur einen Teil derselben in die erste Reaktionsstufe zurückzuführen, wo die Lösung noch ammoniakalisch ist. Es scheidet sich dann das Eisen als Niederschlag aus und kann bei der Filtration mit dem Kalkschlamm entfernt werden. 3)

Chemisches Forschungsinstitut, Warschau.

Zwecks Darstellung von Ammonsulfat wird eine Suspension von Gips in Ammoniakwasser mit CO_2 behandelt, sodass sich Ammoncarbonat bilden kann. Hierbei muss Kühlung eintreten wegen der exothermen Reaktion. Die Einführung von CO_2 und Wasserdampf geschieht im Gegenstrom. Die bereits in Reaktion getretene Masse, die aus einer Suspension von CaCO_3 und Ammonsulfat besteht, wird abgeführt. Zur Beendigung der Reaktion muss die Temperatur aber erhöht werden, was durch Druckregulierung der eingeführten CO_2 er-

- | | |
|----------------------------------|-------------------------------|
| 1) Schwed.Prior. v. 9.11.1929 | Engl.P. 355 098 v. 17.10.1930 |
| D.R.P. 610 786 v. 14.10.1930 | Belg.P. 374 217 v. 16.10.1930 |
| Am.P. 1 902 649 v. 20. 3.1933 | Frz. P. 704 294 v. 23.10.1930 |
| 2) Engl.P. 327 488 v. 25. 1.1929 | |
| 3) D.R.P. 352 978 v. 24. 4.1921 | |
| D.R.P. 539 076 v. 9. 4.1929 | |
| Engl.Prior. v. 11. 4.1929 | |
| Engl.P. 310 635 v. 14. 4.1937 | |
| Frz. P. 672 796 v. 8. 4.1927 | |

Chemisches Forschungsinstitut, Warschau.

folgt. (Im Patentsanspruch wird aber das Verfahren nur so dargestellt, dass man in eine wässrige Ammoniaklösung feingemahlene Gips einbringt, NH_3 einleitet und unter Druck CO_2 im Gegenstrom einwirken lässt, wobei ein Überschuss an beiden Gasen notwendig sein soll. Es geht aus dieser Darstellung hervor, dass es sich um eine Nachahmung des Verfahrens der I.G. handelt, wobei die Anwendungsweise sich hinter theoretischen Erörterungen verbirgt). 1)

Ruhrchemie, Oberhausen.

Um einen schnellen Umsatz zwischen Calciumsulfat und Ammoncarbonat zu erzielen, hat sich als vorteilhaft erwiesen, von einer gesättigten oder ungesättigten Ammonsulfatlösung auszugehen, die etwa 2 - 3 % Ammoncarbonat enthält. In diese Lösung trägt man unter guter Durchmischung Calciumsulfat bei gleichzeitiger Zuführung äquivalenter Mengen von NH_3 und CO_2 ein, worauf die Umsetzung bei $40 - 60^\circ$ in kürzester Zeit erfolgt. Man kann dann entweder das ausfallende Gemisch von Ammonsulfatkristallen und Calciumcarbonatbrei zusammen abziehen und als Mischdünger verwerten, oder, wenn man von ungesättigter Ammonsulfatlösung ausgegangen ist, die konzentrierte Lösung von Ammonsulfat vom Kalkbrei abziehen und auf reines Sulfat verarbeiten. Es wird angegeben, dass pro cbm Umsetzungsraum eine Ammonsulfatleistung von 1 t pro Tag erzielt werden kann. 2)

Holz, Irvington (Amerika)

macht den bei der Umsetzung von Calciumnitrat mit Kaliumsulfat anfallenden Gips dadurch nutzbar, dass dieser mit Ammoncarbonat resp. NH_3 und CO_2 zu Ammonsulfat und unlöslichem Kalkcarbonat umgewandelt wird. Auch die in den Kaliumnitratlösungen gelöst enthaltenen CaSO_4 -Mengen werden durch Einleiten von NH_3 und CO_2 in Ammonsulfat umgesetzt, was besonderen Wert bekommt, wenn man vom Kaliumsulfat ausgeht, das mit Calciumnitrat freie H_2SO_4 bildet, bei deren Gegenwart noch grössere Calciumsulfatmengen in der Lösung enthalten bleiben. 3)

Kippe, Osnabrück und I.G.

gibt ein Verfahren an, um aus Braunkohlenaschen, die oft einen SO_3 -Gehalt von 30 % und darüber aufweisen, Ammonsulfat zu gewinnen, das dem Gipsverfahren entspricht und bei schnellem Reaktionsverlauf vollständigen Umsatz ergeben soll. Danach werden die Aschen in wässriger Suspension als calciumsulfathaltiges Ausgangsmaterial wie beim Gips mit NH_3 und CO_2 oder mit Ammoncarbonat behandelt. Die Asche suspendiert in der Lösung gut und braucht gegenüber dem Gipsverfahren nicht mehr gemahlen zu werden. Werden die Umsatzprodukte nicht voneinander getrennt, so resultiert ein aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und CaCO_3 und sonstigen geringen Beimengungen bestehender Mischdünger. Wird die Ammonsulfatlösung abgetrennt, kann der Kalkcarbonatschlamm, der noch Kieselsäure, Eisenoxyd und Magnesia enthält entweder als Düngekalk oder zur Darstellung von Kalkammon, Kalkammonsalpeter oder Kalksalpeter,

- 1) Poln.P. 11 028 v. 8.11.1929
- 2) D.R.P. 612 806 v. 6. 5.1930
- 3) Am.P. 1 964 158 v. 19. 8.1930

Kippe, Osnabrück und I.G.

evtl. auch von Zement, hydraulischem Kalk etc. Verwendung finden. Enthalten die Aschen Sulfite, so kann das sich bildende Ammonsulfit in bekannter Weise durch Luft zu Sulfat oxydiert werden. Die Ausbeute an stickstoffhaltigen Düngemitteln kann noch erhöht werden, wenn der in den Aschen enthaltene an CO_2 -gebundene Kalk vor der Umsetzung mit NH_3 durch die entsprechenden Säuren oder deren Ammonsalze in Calciumsulfat, Calciumnitrat oder Calciumphosphat übergeführt wird, was durch SO_2 -haltige oder nitrose Gase oder durch H_3PO_4 geschehen kann. Es lassen sich auf diese Weise auch Mischdünger wie z.B. Ammonsulfatsalpeter herstellen. 1)

Lessing, London.

Um aus NH_3 , das mit CO_2 in Destillationsgasen enthalten ist, und aus Schwefeloxiden, die mit freiem Sauerstoff in Verbrennungsgasen auftreten, Ammonsulfat herzustellen, werden zunächst zwei getrennte Arbeitsgänge vorgeschlagen:

- 1) Destillationsgase, NH_3 und CO_2 enthaltend, werden im Gegenstrom mit einer CaSO_4 -haltigen wässrigen Suspension in Berührung gebracht, wobei sich CaCO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bildet.
- 2) SO_2 und O_2 enthaltende Verbrennungsgase werden ebenso mit einer CaCO_3 -haltigen wässrigen Suspension zusammengebracht, wodurch CaSO_4 entsteht. Beide Arbeitsgänge werden nun miteinander in Wechselwirkung gebracht, indem man die benötigten Mengen CaSO_4 und CaCO_3 aus den beiden Prozessen entnimmt. Die im ersten Prozess gebildete Ammonsulfatlösung wird in bekannter Weise auf festes Salz verarbeitet. 2)

1) D.R.P. 602 899 v. 14. 4.1933 am 20.10.34 v.d.I.G.erworben, ebenso wie das Tschech.P. 53 238 v. 12. 3.1934 und 15. 8.1935

2) Engl.P. 437 278 v. 25. 4.1934

X. Ersatz der Schwefelsäure
durch Bisulfat.

Das bei der Salpetersäurefabrikation aus Chilisalpeter als Nebenprodukt anfallende und daher billige Natriumbisulfat bietet, wo die Frachtverhältnisse es zulassen, eine weitere Möglichkeit, die freie Schwefelsäure zu ersetzen. Seine Verwendung bei der Ammonsulfatherstellung ist durch einige Patente geschützt, die aber alle älteren Datums und meist erloschen sind.

Bamag, Berlin.

Die Neutralisation von NH_3 durch festes Natriumbisulfat ist nur beim indirekten und halbdirekten Verfahren ausführbar. Beim direkten Verfahren hat sich herausgestellt, dass das Bisulfat nicht als festes Salz, sondern in Lösungen zugesetzt werden muss. Hierdurch wird die Wassermenge derart vergrößert, dass zu dünne Laugen entstehen. Bei Anwendung geringerer Wassermengen fällt aber das Bisulfat wieder aus und stört dadurch die Umsetzung. Diese Schwierigkeit kann dadurch beseitigt werden, dass man zur Lösung des Bisulfats statt Wasser die Kondensatlaugen benutzt, die bei der heissen Entteerung anfallen. Evtl. kann auch vor der Neutralisation aus dem Sättiger ein Teil der Lauge verdampft werden, um die richtige Konzentration der Neutralisationsflüssigkeit zu erreichen. 1)

Dr. von der Forst, Mörs.

Will man Ammonsulfat aus den NH_3 -haltigen Gasen der Kokereien mit Hilfe von Natriumbisulfat herstellen, so kann die Eigenschaft der geringen Löslichkeit von Natriumsulfat gegenüber der von Ammonsulfat zur Trennung beider Substanzen nutzbringend verwertet werden. Man sättigt eine konz. heisse Natriumbisulfatlösung mit NH_3 , worauf beim Abkühlen das Glaubersalz sich grösstenteils ausscheidet. Aus der filtrierten Ammonium-Natriumsulfatlauge wird in einem zweiten Sättiger, der H_2SO_4 enthält und auch die Abgase aufnimmt, noch weiteres Glaubersalz zur Abscheidung gebracht und schliesslich Ammonsulfat für sich durch Eindampfen gewonnen. 2)

Société Industr. de Prod. Chimiques, Paris.

Bei der Verwendung von Natriumbisulfat macht die Bildung des Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ Schwierigkeiten. Diese lassen sich beheben, wenn das Doppelsalz in getrenntem Prozess durch Einwirkung einer geeigneten Lösung von Ammonsulfat und Natriumsulfat bei ca 100 Cels. aufgespalten wird. Hierbei scheidet sich Natriumsulfat aus, das abfiltriert werden kann. Die Mutterlauge gibt beim Abkühlen Ammonsulfat, das aller-

1) D.R.P. 299 742 v. 16. 7.1915 erloschen

2) D.R.P. 298 042 v. 8. 3.1916 erloschen

Société Industr. de Prod. Chimiques, Paris.

dings noch ca. 10 % Natriumsulfat enthält, das aber durch Auswaschen mit einer bei 60° an Ammonsulfat gesättigten Lösung entfernt werden kann. Die zuletzt erhaltene Mutterlauge ist wie die Ausgangslauge zusammengesetzt und kann in den Prozess zurückgeführt werden. 1)

Der im Patent 351 217 dargestellte Prozess lässt sich dadurch zu einem kontinuierlichen gestalten, wodurch zugleich die Kosten des Eindampfens der Mutterlauge zur erforderlichen Konzentration an Ammonsulfat verringert werden können, dass das entstehende Doppelsalz von Natriumammoniumsulfat, das 4 Kristallwasser enthält, nach seiner Filtration durch Abhitze getrocknet und entwässert und erst dann wieder dem Prozess zugeführt wird. 2)

- 1) Frans.Prior. v. 27. 5.1918
D.R.P. 351 217 v. 24.11.1918 erloschen
Schweiz.P. 82 256 v. 9.11.1918
- 2) Frs.P. 497 465 v. 3.10.1918
Frans.Prior. v. 5.10.1918
D.R.P. 358 201 v. 13. 4.1919. erloschen Zus.n.D.R.P. 351 217

XI. Ammonsulfat aus anderen Sulfaten
und durch doppelte Umsetzung.

In dem Bestreben, die Verwendung fremder Schwefelsäure zu vermeiden, ist man dazu übergegangen, andere Sulfate statt Gips und besonders solche Stoffe heranzuziehen, die wie z.B. der Kieserit der Kaliindustrie billige Abfallstoffe darstellen.
 Eine Reihe von Patenten verschiedener Firmen behandeln diese Fabrikationsmethoden.

Grouven, Holland

will Ammonsulfat aus Torfmoor gewinnen, indem er den im Torf enthaltenen Torfstickstoff als Ammonkarbonat mit Gips reagieren lässt. 1)

Ferner ersetzt Grouven bei der Darstellung von Ammonsulfat aus Torfmoor den Gips durch Strontiumsulfat (Coelestin) und wendet dabei ein besonderes Umsetzverfahren an. 2)

Hennebutte & Mesnard, Frankreich

stellen Ammonsulfat unter Umsetzung von Ammoniakwasser aus Kokerstein mit Alaun her, indem NH_3 -Gas in Alaunlösungen eingeleitet wird. Es entweichen CO_2 und H_2S und Tonerdehydrat scheidet sich aus, mit dem auch teerige Bestandteile niedergerissen werden. Das Filtrat wird auf festes Ammonsulfat eingedampft. 3)

Mond, England

erzeugt Ammonsulfat durch Umsatz zwischen Chlorammon und Schwefelsäure, wobei Ammonbisulfat entsteht, das mit NH_3 oder Ammoncarbonat neutralisiert wird. Das erforderliche NH_3 oder Ammoncarbonat wird aus der Destillation von Gaswasser gewonnen. Als Nebenprodukt entsteht Salzsäure. 4)

Dr. Fritzsche, Recklinghausen.

Über Aluminiumsulfid lässt sich Ammonsulfat dadurch herstellen, dass solche Sulfidlösungen mit erhitzter Luft oxydiert werden, worauf man in die entstandene Aluminiumsulfatlösung NH_3 oder NH_3 -haltige Abgase einleitet, wobei

- | | |
|-----------|----------------------|
| 1) D.R.P. | 2 709 v. 1878 |
| 2) D.R.P. | 34 086 v. 13. 3.1878 |
| 3) D.R.P. | 8 171 v. 4. 5.1879 |
| 4) D.R.P. | 28 063 v. 7.11.1883 |

Dr. Fritzsche, Recklinghausen.

Tonerde ausfällt. Die Lösung zusammen mit dem Tonerdeniederschlag wird daraufhin in einem Sättiger mit SO_2 behandelt und die Tonerde wieder in Sulfid umgesetzt und das Ganze schliesslich wieder in den Prozess zwecks Oxydation mit Luft zurückgeführt, wobei allmählich sich Ammonsulfat soweit anreichert, dass es zum Kristallisieren abgezogen werden kann. Es hat sich hierbei gezeigt, dass Aluminiumsulfid sich besonders leicht oxydieren lässt, wenn andere Salze wie Ammonsulfat, Kaliumsulfat etc. zugegen sind, mit denen sich Komplexe Verbindungen bilden können. 1)

John Cobb, Leeds (England).

Leitet man NH_3 und S-haltige Gase oder Abgase der Kokereien in Metallsulfatlösungen, z.B. in Zinksulfat ein, so scheidet sich aus der gebildeten Ammonsulfatlösung Metallsulfid aus, das abfiltriert werden kann. Dieses Sulfid kann wieder zu Sulfat regeneriert werden durch Röstung bei ca 500° Cels., wobei zunächst SO_2 entsteht. Der Röstrückstand wird dann in wässriger Suspension mit SO_2 -Gasen und Luft oder sauerstoffhaltigen Gasen wieder zu Metallsulfat oxydiert, das also dadurch im Kreislauf geführt werden kann. Gut bewährt hat sich auch ein Gemisch von Zink und Cadmiumsulfat. 2)

Dr. Precht, Hannover.

Leitet man in Magnesiumsulfatlösung NH_3 ein, so entsteht das Doppelsalz Ammoniummagnesiumsulfat. Vermischt man konzentrierte Lösungen von Magnesiumsulfat mit konz. NH_3 -Wasser, so muss das sich bildende Magnesiumhydroxyd abfiltriert werden. Die Doppelsalzlösung wird darauf nach Abtreiben des überschüssigen NH_3 eingedampft und liefert zuerst das Doppelsalz, das erneut mit NH_3 zur Reaktion gebracht werden kann. Das Filtrat enthält fast reines Ammonsulfat. Nimmt man die Umsetzung in geschlossenen Gefässen unter Druck vor, so lässt sich die Ausbeute erhöhen und die Reaktionsdauer herabsetzen. 3)

Kali-Forschungsanstalt, Berlin.

Laugen, welche Ammonsulfat und Alkalisulfat enthalten, können verwertet werden, indem man bei möglichst hoher Temperatur die Konzentrationsverhältnisse so wählt, dass unter Abscheidung von Alkalisulfat eine heissgesättigte Lösung von Ammonsulfat erhalten wird, aus der Ammonsulfat zur Abscheidung gelangt. Das Filtrat wird wieder in den Prozess zurückgeführt. 4)

Aus Chlorammon kann man unter Verwendung des billigen Kieserits aus der Kali-Industrie durch Umsetzung Ammonsulfat gewinnen, wobei sich zunächst Magnesiumammoniumsulfat bildet, das an sich schon ein wertvolles Düngemittel bildet. Um daraus Ammonsulfat herzustellen, bedarf es der Umsetzung

- 1) D.R.P. 256 400 v. 17. 2.1912
- 2) D.R.P. 275 453 v. 3. 6.1913
- 3) D.R.P. 292 218 v. 4. 5.1915
- 4) D.R.P. 514 319 v. 12.11.1924

Kali-Forschungsanstalt, Berlin.

mit Ammoncarbonat, wobei Magnesiumammoncarbonat entsteht und Ammonsulfat in nahezu gesättigter Lösung erhalten wird. Das Magnesiumammoncarbonat kann wieder mit dem zuerst entstandenen $MgCl_2$ zu Magnesiumcarbonat umgesetzt werden, das in den Prozess zurückkehrt. 1)

Bei der Umsetzung von $MgCl_2$ und $MgSO_4$ mittels $(NH_4)_2CO_3$ fallen Laugen an, die NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$ enthalten, deren Trennung erwünscht ist. Hierzu werden diese Laugen zunächst so weit eingedampft, dass unter Abscheidung eines dieser Salze eine bei höherer Temperatur an beiden Salzen gesättigte Lösung entsteht, aus der beim Abkühlen hochprozentiges NH_4Cl auskristallisiert. Die von diesem Salz abgetrennte Mutterlauge wird weiter eingedampft, bis reines Ammonsulfat auskristallisiert. Das Filtrat hiervon enthält dann wieder eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung beider Salze, die in gleicher Weise weiter behandelt werden kann. Das abgeschiedene Ammonchlorid, welches noch geringe Mengen Ammonsulfat enthält, kann davon befreit werden, indem man es mit wenig Wasser oder mit Decklauge behandelt oder schon vor dem Abkühlen der Lösung Waschlauge zusetzt, die dann das Sulfat wieder in Lösung bringt, sodass nur reines Chlorid ausfallen kann. 2)

Auch beim Aufschluss von Phosphat mit HNO_3 kann man Ammonsulfat herstellen, wenn der Kalk desselben mit H_2SO_4 gefüllt und dann mit NH_3 behandelt wird. 3)

Dorr-Lilienroth, Stockholm.

Beim Aufschluss von Rohphosphat mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls Calciumsulfat, das sich gut auf Ammonsulfat verarbeiten lässt. In einer Gegenstrom-Anlage wird ersteres ausgewaschen und dann mit Ammoncarbonat umgesetzt. Der dabei entstehende Kalk wird auf Kalisalpeter verarbeitet. 4)

Dr. Ing. Berndt, Berlin.

Um die grossen Mengen von in der Kaliindustrie anfallenden Kieserit nutzbar zu verwerten, wird dieser in Suspension oder Lösung mit NH_3 und SO_2 unter normalen oder erhöhten Druck mit einem geringen Überschuss von SO_2 zur Reaktion gebracht. Wenn dabei die auftretende Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt wird, so scheidet sich ohne eintretende Zersetzung das Magnesiumsulfid aus und kann abfiltriert werden. Letzte Reste desselben entfernt man aus der Lösung durch Kalkmilchzusatz. Das Ammonsulfat wird als gesättigte Lösung erhalten. Das Magnesiumsulfid findet in der Zellstoffindustrie wertvolle Verwendung. Als SO_2 -Quelle können auch die Röstgase der Technik mit ca 8 - 12 % SO_2 -Gehalt herangezogen werden. 5)

- 1) D.R.P. 655 577 v. 30. 9.1934
- 2) D.R.P. 621 580 v. 3.10.1934
- 3) D.Ann. K. 114 019 v. 28. 3.1929
- 4) D.R.P. 492 888 v. 26. 4.1928
D.R.P. 490 566 v. 8. 5.1930
Am.P. 1 839 478 v. 24.11.1930
- 5) D.R.P. 463 720 v. 14. 8.1926

Kali-Chemie, Berlin.

Um aus Kieserit Ammonsulfat herzustellen, wird dieser mit Ammoncarbonat umgesetzt, wobei Magnesiumcarbonattrihydrat entsteht, das auf Pottasche verarbeitet werden kann. Das Filtrat vom Magnesiumsalz wird auf Ammonsulfat verarbeitet und eingedampft. Die freiwerdende Kohlensäure kehrt in den Prozess zurück.

Das Verfahren hat gewisse Bedeutung, weil dadurch aus einem Abfallsalz der Kaliindustrie zwei technisch wertvolle Crossprodukte hergestellt werden können. 1)

Bei der Umsetzung von Magnesiumsulfat mit Ammoncarbonat erhält man Lösungen, die ein Gemenge bilden von Ammoncarbonat, Magnesiumsulfat und Ammonsulfat, das sich schwer trennen lässt. Dies lässt sich vermeiden, wenn man den Prozess so führt, dass sich aus 1 Mol. Magnesiumsulfat und 2 Mol. Ammoncarbonat das Doppelsalz Ammoniummagnesiumcarbonat bilden kann. Dieses Doppelsalz ist schwer löslich und kann mit Magnesiumsalzlösung in Magnesiumcarbonat-trihydrat, das ebenfalls schwer löslich ist und abfiltriert werden kann, und in magnesiafreies Ammonsulfat umgesetzt werden. 2)

Verein für chem. u. metallur. Produktion, Aussig.

Kombiniert man die Darstellung des Kaliumcarbonats nach dem Engel-Precht-schen-Verfahren aus Magnesiumsalzlösungen mittels Ammoncarbonat bzw. NH_3 und CO_2 über Magnesiumcarbonattrihydrat $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Kaliummagnesiumbikarbonat $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ mit der Gewinnung von Ammonsalzen aus synthetischem NH_3 , so erhält man durch Verwendung von fast 100 %iger CO_2 aus der Wassergasreinigung, das praktisch kostenlos anfällt, auf sehr wirtschaftlichem Wege konzentrierte Ammonsulfatlösungen, die leicht durch geringes Eindampfen das feste Sulfatsalz ausscheiden. 3)

Wintershall A.G., Kassel

stellt Ammonsulfat aus Kieserit her, indem in Ammonsulfatlauge von früherer Produktion NH_3 und CO_2 im Verhältnis 2:1 eingeleitet werden, worauf Ammonsulfat ausfällt, das abgetrennt wird. In die carbonathaltige Mutterlauge wird Kieserit eingebracht, wodurch sich Magnesiumammoncarbonat ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$) bildet und ausfällt. Durch Erwärmen desselben erhält man Magnesiumcarbonat als Nebenprodukt und das NH_3 ganz, die CO_2 zur Hälfte zurück, welche beide dem Prozess wieder zugeführt werden können. 4)

Chemische Fabrik, Köln

neutralisiert Superphosphat mit durch Luft verdünntem NH_3 und behandelt den Rückstand mit Ammoncarbonat, Gips und Wasser, am besten bei 35-55 Cels. und evtl. unter Druck. Es findet dann Umsetzung in Ammonsulfat und Kalk statt. Es soll nur soviel Wasser zugesetzt werden, dass ein streufähiges Produkt entsteht. 5)

- 1) D.R.P. 571 293 v. 4. 4.1926
- 2) D.R.P. 517 496 v. 17.10.1928
- 3) D.R.P. 538 357 v. 7. 9.1928
- 4) D.R.P. 575 468 v. 15. 8.1928
- 5) D.R.P. 566 146 v. 8. 2.1929
- Am.P. 1 949 129 v. 27. 1.1930/27. 2.1934
- Frz.P. 688 388 v. 17. 1.1930
- Zus.D.R.P. 564 762 v. 15. 1.1930

Gewerkschaft Viktor, Castrop-Raurel.

Lösungen, die neben Ammonsulfat noch Natriumsulfat und Ammoncarbonat bzw. Ammonbicarbonat enthalten, lassen sich auf reines Ammonsulfat verarbeiten, wenn man vor dem Eindampfen soviel Salpetersäure zusetzt, dass ohne Übersäuerung die Carbonate zersetzt und in Nitrate übergeführt werden. Es scheiden sich dann beim Eindampfen 75 - 80 % des gesamten Ammonsulfats in guter Reinheit ab. 1)

Titania Corp., California

gewinnt Ammonsulfat als Nebenprodukt bei der Herstellung von sauerstoffhaltigen Titanverbindungen aus Titanitriden. Wenn man TiN mit einem Gemisch von verdünnter H_2SO_4 (D=1.40) und konz. $HClO_4$ erwärmt, so erhält man ein Gemenge von saurem Titansulfat und Ammonsulfat bei guter Ausbeute. Nach Filtration der Lösung kann daraus Ammonsulfat abgeschieden werden, während Titansulfat durch Behandeln mit SO_2 und längerem Erwärmen auf 70° in Titanoxyd übergeführt wird. 2)

Goldschmidt, Essen.

Um aus Eisensulfat (Eisenvitriol) mit NH_3 Ammonsulfat herzustellen, muss zunächst alles zweiwertige Eisen in Ferrisalz übergeführt werden. Dies geht leicht durch Erhitzen des Sulfats im Drehrohr unter Durchleiten von Luft und Wasserdampf bei $500 - 550^\circ$ Cels. Dieses Ferrisalz kann dann direkt mit NH_3 zu Ammonsulfat und Eisenoxyd umgesetzt werden, wobei sich gezeigt hat, dass das so gewonnene Eisenoxyd ein gut körniges Produkt darstellt und leicht abfiltriert werden kann. Es dient als Schleif- oder Poliermittel etc. Das Sulfat wird aus dem Filtrat als reines weißes Kristallgut von guter Lagerbeschaffenheit erhalten. 3)

Dr. Bélint, Budapest

stellt Ammonsulfat durch Umsetzen von Natriumsulfat mit Ammonbicarbonat resp. mit NH_3 und CO_2 ähnlich dem Solvayverfahren her. Zweckmäßig wird der Umsetzungslösung Natriumsulfat im Überschuss zugesetzt, da dieses sich schwerer löst als Ammonsulfat. Um nach der Abtrennung von Natriumbicarbonat beim Eindampfen der Sulfatlauge die Ausscheidung von Ammonbicarbonat zu verhindern, wird NH_3 eingeleitet. Aus der einzudampfenden Lösung muss das noch gelöste Natriumsulfat durch Abkühlung ausgeschieden werden. Durch Zusetzen von Ammonnitrat kann auf diesem Wege auch das Düngesalz Ammonsulfatsalpeter hergestellt werden. 4)

- 1) D.R.P. 517 967 v. 7. 5.1929
- 2) Am.Pat. 1 835 829 v. 30.10.1929
- 3) D.Anm. G. 10/30,12k v. 22. 1.1930, zurückgezogen
Dtsch.Privv. v. 22. 1.1930
Engl.P. 376 719 v. 9. 1.1931
- 4) Ung.P. 101 900, Kl. 10h v. 26. 5.1930

Société des fours à coke et fabriques d'ammoniaque synthétique, Brüssel.

will die Schwefelsäure bei der Neutralisation von NH_3 im Sättiger durch Eisensulfatlösung ersetzen, wobei sich Eisenhydroxyd niederschlägt, das getrocknet als Farbe verwendet werden kann, während aus der Lösung Ammonsulfat kristallisiert.

Der Vorteil des Verfahrens soll in einfacherer Apparatur, im billigen Preis von Eisensulfat und in dem Umstand begründet sein, dass alle nicht schädlichen Nebenbestandteile des Gases durch das Eisen niedergeschlagen werden. 1)

De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haag.

Ammonsulfat entsteht neben Alkohol bei der Absorption von Olefinen mit mehr als 2 C-Atomen im Molekül in Schwefelsäure, indem die Säure statt mit Wasser mit einer der Säure entsprechenden Ammonsulfatlösung verdünnt wird. Nach völliger Neutralisation der Lösung und Abdestillation des Alkohols kann das Sulfat durch Eindampfen gewonnen werden. 2)

Titangesellschaft, Leverkusen.

Aus Eisensulfat und NH_3 lassen sich Ammonsulfat und Eisenoxyd durch direkte Umsetzung gewinnen. Zweckmässigerweise arbeitet man nicht in einer Lösung, sondern lässt hierbei gasförmiges NH_3 auf zerkleinertes, festes Eisensulfat einwirken, das in einer Förderschnecke bei 50-100° durchgerührt und dem Gasstrom entgegengeführt wird. Es hat sich ferner als vorteilhaft herausgestellt, dem Eisensulfat kleine Mengen Eisenoxyd zuzusetzen. Die Auslaugung des Umsetzungsproduktes erfolgt in bekannter Weise. 3)

Cargo Fleet Comp. Ltd., (England).

Industrielle Abgase, wie Koksofengas, Generatorgas, Leuchtgas etc., die NH_3 enthalten, kann man auf Ammonsulfat verarbeiten, indem das Gas nach seiner Abkühlung auf niedrige Temperatur in eine wässrige Suspension von Erdalkalisulfat eingeleitet wird. Die Sulfatlauge wird vom Erdalkalicarbonat abfiltriert und eingedampft. 4)

Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund.

Bei der Herstellung von Aminosäuren muss die zur Verseifung der Aminonitri-le benutzte Schwefelsäure abgetrennt werden, was zwar einfach durch Behandeln mit Ätz-Kalk geschehen kann, wirtschaftlicher aber durch Überführen in Ammonsulfat erfolgt. Aus den Lösungen kann dann das Ammonsulfat von den leichtlöslichen Aminosäuren durch Einleiten von NH_3 getrennt werden, da dieses in konzentriertem NH_3 -Wasser schwer löslich ist. Nach dem ersten Ausfällen von Sulfat wird das Filtrat durch Abtreiben des überschüssigen

- 1) Frz.P. 370 942 v. 10. 6.1930
- 2) Engl.F. 341 167 v. 6.11.1929
Engl.Prior. v. 6.11.1929 + 5.8.1930
D.R.P. 562 821 v. 25.10.1930
- 3) Engl.P. 391 228 v. 24.10.1931
D.R.P. 580 851 v. 29. 1.1932
- 4) Engl.P. 384 392 v. 22. 6.1932

Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund.

NH₃ erneut mit Aminosäure-Ammonsulfatlösung vermischt, aus der nun die Aminosäure ausgefällt und abgetrennt werden kann. Die Mutterlauge wird im Kreislauf, wie angegeben, wieder mit NH₃ gesättigt und Ammonsulfat erneut abgeschieden. 1)

Das unter G. 88 117 angemeldete Verfahren kann dahingehend vereinfacht werden, dass man die neuen Mengen von Aminosäure-Ammonsulfatlösung durch Versetzen der Stammlösung mit einer Aminosäurebisulfat-Ammonbisulfatlösung, wie sie bei der Verseifung von Ammonitrillösungen mit H₂SO₄ anfällt, und durch Einleiten und Sättigen mit NH₃ selbst erzeugt. 4) 2)

I.G., Ludwigshafen.

Bei der Herstellung von Ameisensäure aus Formamid, H₂SO₄ und Wasser entsteht gemäss der Gleichung $2\text{HCO} - \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCOOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Ammonsulfat als Nebenprodukt. Die entstandene Ameisensäure wird abdestilliert und das Ammonsulfat aus der Mutterlauge ausgeschieden, die im Kreislauf in den Prozess zurückgeführt werden kann. 3)

Bei der Konzentrierung von Salpetersäure durch konzentrierte H₂SO₄ wird als Nebenprodukt eine Lösung erhalten, die z.B. neben 33 % H₂SO₄ 46 % Ammonbisulfat enthält. Man verarbeitet sie auf Ammonsulfat durch Neutralisation mit NH₃ und nachfolgendes Eindampfen. 4)

Nippon Kasei Kogyo, Japan

stellt Ammonsulfat neben Natriumnitrat aus Glaubersalz und Ammonnitrat her. Eine Lösung, die nahezu äquivalente Mengen dieser beiden Salze enthält, wird mit NH₃ gesättigt, worauf Natriumammoniumsulfat anfällt. Wird dieses Doppelsalz auskristallisiert und mit einer Mischlösung von Natrium- und Ammonsulfat bei 60° behandelt, so lässt sich Natrium- und Ammonsulfat in reiner Form trennen. Aus der Mutterlauge wird NH₃ zurückgewonnen und das Natriumnitrat abgeschieden. Die Mutterlauge wird wieder mit NH₃ gesättigt und kehrt in den Prozess zurück. 5)

- | | | |
|-------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 1) D.Anm. | G. 88 117 v. 18. 5.1934 | |
| 2) D.Anm. | G. 88 923 v. 10.10.1934 | Zus.Anm. zu G. 88 117 v. 18. 5.1934 |
| 3) D.R.P. | 696 868 v. 26. 3.1936 | |
| 4) D.R.P. | 668 871 v. 1. 3.1937 | |
| 5) Jap.Anm. | 4242/39 v. 13. 3.1939 | |
| Bek.Nr. | 5146/40 v. 9. 9.1940 | |

XII. Ammonsulfat aus Kalkstickstoff und Rhodansalzen.

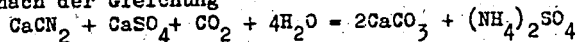
Auch die Kalkstickstoffindustrie hat sich bemüht, Verfahren zu finden, die die Herstellung von Düngesalz, besonders Ammonsulfat aus Kalkstickstoff ermöglichen. Ebenso hat man sich bemüht, die bei den Kokereien anfallenden Rhodansalze zu verwerten und zu Ammonsulfat umzusetzen. Über diese Fabrikationsverfahren liegen folgende Patente vor.

Dr. Bambach & Co., Köln.

Bei dem bisher bekannten Verfahren der Herstellung von Ammonsulfat aus Kalkstickstoff und Natriumbisulfat verhinderte die Bildung des Doppelsalzes NaNH_4SO_4 eine klare Trennung des Ammonsulfats von diesem Salz. Es wurde daher bisher so gearbeitet, dass die Reagenzien nur gemischt und das Gemisch als Düngemittel abgesetzt wurde. Es wurde nun gefunden, dass man aus Lösungen von Natrium-Ammonsulfat das Ammonsulfat trennen und rein abscheiden kann, wenn ein bedeutender Überschuss von Natriumsulfat vorhanden ist, beispielsweise auf 1 Teil $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 Teile Na_2SO_4 . Wird eine solche Lösung eingedampft, so scheidet sich nur wasserfreies Na_2SO_4 aus und aus dem Filtrat kann dann ohne Auftreten des oben erwähnten Doppelsalzes durch Eindampfen reines Ammonsulfat gewonnen werden. 1)

Electricitätswerk Lonza, Schweiz.

Lässt man Kalkstickstoff, Gips und Wasser aufeinander einwirken, so bildet sich nach der Gleichung



Ammonsulfat, das sich leicht von mitgebildeten Kalkkarbonat trennen lässt. 2)

Akt.Ges. für Stickstoffdünger, Knapsack

gibt ein Verfahren bekannt, nach welchem aus Kalkstickstoff auf direktem Wege Ammonsulfat hergestellt werden kann. Der Kalkstickstoff wird hierbei zunächst mit CO_2 behandelt, wobei sich Calciumcarbonat und freies Cyanamid bildet. Aus letzterem entsteht durch Erhitzen mit Wasser Ammoncarbonat. Dieses kann dann mit hinzugefügtem Calciumsulfat auf bekannte Weise zu Ammonsulfat umgesetzt werden. Die Umsetzung des Cyanamides mit Wasser zu Ammoncarbonat muss bei Temperaturen über 100° und unter Druck erfolgen. Ferner wurde gefunden, dass durch Hinzufügen von Katalysatoren

- 1) D.R.P. 299 131 v. 7. 2.1913 erloschen
- 2) Schweiz.P. 71 328 v. 22. 3.1915

Akt. Ges. für Stickstoffdünger, Knapsack.

wie Mangansuperoxyd, Eisenhydroxyd und dergl., die in bekannter Weise aus Cyanamid Harnstoff bilden, der Prozess schneller und vollständiger verläuft. 1)

In weiterer Ausbildung des P. 299 141 wird an Stelle von Cyanamid auch Dicyanamid, welches z.B. durch Behandeln von Kalkstickstoff mit warmem Wasser erhalten werden kann, zur Herstellung von Ammonsalzen angewandt. Aus Cyanamid bilden sich unter Zusatz von mit Ammoncarbonat umsetzbaren Salzen, insbesondere von Salzen der Erdalkalien und des Magnesiums bei Temperaturen über 100° Cels. unter Druck die entsprechenden Ammonsalze unter Abscheidung der Metallcarbonate. 2)

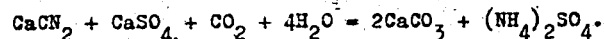
I.G., Recklinghausen.

Die gleichzeitige Entfernung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff ohne vorherige Cyanwäsche gelingt, wenn man Waschlauge von Ammonpolythionat und Ammonthiosulfat-Gemischen anwendet und diese durch überschüssiges NH₃ schwach alkalisch macht, sodass sich Rhodan ammonium bilden kann. Es muss soviel NH₃ zugeführt werden, als zur Bildung des Cyans erforderlich ist. Die Trennung des Rhodan ammoniums und Schwefels von Sulfat geschieht in bekannter Weise und durch fraktioniertes Eindampfen. 3)

Will man aus Rhodan ammon Ammonsulfat mittels verdünnter H₂SO₄ unter Druck bei Temperaturen von 140°-180° Cels. herstellen, so treten selbst bei Verwendung des teuren Chromnickelstahls schwere Korrosionserscheinungen ein. Man kann diesen Übelstand weitgehend vermeiden, wenn man die Umsetzung in Gegenwart von Ammonsulfat vor sich gehen lässt; es brauchen dann die Armaturen nur aus hochwertigem Stahl hergestellt zu werden. 4)

Liljenroth, Stockholm.

gewinnt Ammonsulfat aus Calciumcyanamid, Gips und CO₂ gemäss folgender Formel



Man stellt ein Gemisch des Cyanamids und Gips in wässriger Suspension her und leitet unter Druck Kohlensäure ein. Die Ammonsulfatlösung wird abfiltriert und zur Kristallisation gebracht. Wenn man zur Wiedergewinnung der CO₂ das Calciumcarbonat mit Salpetersäure zersetzt, so empfiehlt es sich, Ammonsulfat zuzusetzen. Das erzeugte Calciumnitrat enthält dann Ammonnitrat, das den Stickstoffgehalt vermehrt und als Düngemittel Verwendung finden kann. Der Prozess kann kontinuierlich gestaltet werden. 5)

- 1) D.R.P. 299 141 v. 5. 7.1916
- 2) D.R.P. 300 141 v. 4. 7.1931
- 3) D.R.P. 576 162 v. 22.12.1927
- 4) D.R.P. 592 907 v. 6. 6.1930
- 5) Am.Pat. 1 758 449 v. 24.12.1928

Koppers (Hansen), Essen.

Um Rhodanammoniumsälze, wie sie sich bei der Reinigung von Gasen der Kohlendestillation in Waschlösungen vorfinden, in Ammonsulfat und Schwefel überzuführen, wurde bisher Schwefelsäure zur hydrolytischen Aufspaltung verwandt. Um die hierbei auftretenden Schwierigkeiten zu beseitigen, wird vorgeschlagen, die Umsetzung mit Thionaten vorzunehmen, wozu sich die Waschlösungen aus den Thionatverfahren der Sulfatherstellung aus SO_2 und NH_3 gut eignen, die zugleich den Vorzug grosser Billigkeit besitzen. Hierbei ist es jedoch wichtig, dass in der Lösung auf jedes Mol eines Polythionates 2 Mol Sulfit oder Thiosulfat kommen. Man kann auch so verfahren, dass die Erhitzung des Rhodanammoniums, zweckmässigerweise bei etwa 140° bis 160° Cels., nur mit Bisulfitlösungen vorgenommen wird, oder auch nur mit schwefliger Säure allein. Die zu zerlegende rhodanammoniumhaltige Lösung wird dabei in allen Fällen in das bereits auf Zersetzungstemperatur erhitze Druckgefäss eingedrückt. 1)

Bei der Darstellung von Ammonsalzen aus Rhodanwasserstoffsäure (HCNS) mittels Schwefelsäure werden selbst die sonst ausserordentlich widerstandsfähigen Chromnickelstähle schon bei gewöhnlicher Temperatur so stark angegriffen, dass es nicht gelingt, ein ungefärbtes Sulfat zu erzeugen. Diese Schwierigkeit lässt sich umgehen, wenn die Umsetzung nicht mit H_2SO_4 , sondern mit schwefliger Säure, Thiosulfat oder denjenigen verwandten Verbindungen vorgenommen wird, die beim Erhitzen auf dem Polythionatwege in Sulfat bzw. in Schwefelsäure und Schwefel übergeführt werden können. 2)

Mentzel, Berlin.

Um den Schwefelgehalt in Kohlen und Brikets, aus denen Alkaliyanide hergestellt werden sollen, nutzbar zu machen und in Ammonsulfat überzuführen, werden diese, bei einem Schwefelgehalt von 3,5 - 5 % der Kohle, mit Natriumkarbonat gemischt und gepresst, darauf in Schachtöfen bei hoher Temperatur (ca 1000° Cels.) cyanisiert und dann im gleichen Arbeitsgang durch Einblasen von Wasserdampf bei $300 - 500^\circ$ entschweifelt. Die Abgase werden über Eisenhydroxyd geleitet, das gebildete Eisensulfid abgeröstet und das SO_2 in bekannter Weise auf H_2SO_4 und mit NH_3 auf Ammonsulfat verarbeitet. 3)

- | | | | | |
|----|----------------|-----------------|--------|---------------|
| 1) | Dtsch. Ann. K. | 108 963 v. 11. | 4.1928 | zurückgezogen |
| | Dtsch. Prior. | v. 11. | 4.1928 | |
| | Österr. P. | 116 053 v. 12. | 2.1929 | |
| | Am. P. | 1 901 844 v. 9. | 8.1928 | |
| | Engl. P. | 309 565 v. 24. | 9.1928 | |
| | Frz. P. | 601 507 | | |
| 2) | Dtsch. Ann. K. | 109 219 v. 28. | 4.1928 | zurückgezogen |
| | Österr. P. | 120 395 v. 15. | 7.1930 | |
| 3) | D. R. P. | 558 750 v. 27. | 8.1930 | |
| | D. R. P. | 592 198 v. 18. | 2.1931 | |

XIII. Ammonsulfat aus Säureteer
und ähnlichen Abfallstoffen.

Die Herstellung von Ammonsulfat aus Säureteer der Kokereien und aus ähnlichen Abfallstoffen wie z.B. aus Abwässern, worüber die beiden nächsten Abschnitte XIII und XIV eine Zusammenstellung der diesbezüglichen Patente geben, hat zwar nur geringe Bedeutung, der Vollständigkeit halber seien diese aber mitaufgeführt.

Phoenix A.G., Gelsenkirchen

Will aus Abfallschwefelsäure der Benzolfabrikation direkt Sulfat gewinnen, indem die unverdünnte Säure mit Ammoniakwasser und verbrauchtem Benzolwaschöl, Teeröl oder Steinkohlenteer zusammen gemischt wird, wobei reine hochkonzentrierte Ammonsulfatlauge neben säurefreiem Teerprodukt erhalten werden soll. 1)

Ehrenberg & Wiederholt, Fürstenwalde.

Wird NH_3 -Gas über natürliche Braunkohle geführt, so wird das NH_3 dadurch gebunden, dass die in der Kohle enthaltenen freien organischen Säuren wie Huminsäure und Humussäure etc. mit NH_3 die entsprechenden Salze bilden. Man kann durch Reaktion der so behandelten Braunkohle mit gebranntem oder gelöschtem Kalk in der Wärme das NH_3 -Gas wieder abtreiben und so auf einfachem Wege das in Kokereigasen verdünnt enthaltene NH_3 gewinnen. Der Rückstand der Braunkohle kann nach dem Abtreiben mit Säure behandelt und nach Abscheidung der erhaltenen organischen Säuren der NH_3 -Gewinnung wieder zugeführt werden. 2)

Ebenso kann das in der sog. "Echmierkohle" der Kokereien an organischen Säuren gebundene Ammoniak benutzt werden, um daraus Ammonsulfat herzustellen, und zwar so, dass man die organischen Ammonsalze mit Magnesiumsulfat umsetzt, wozu besonders die Abraumsalze der Kaliindustrie verwendet werden können. Die organischen Magnesiumsalze werden durch Erhitzen wieder in MgO übergeführt. 3)

Gorgeot, Paris.

Die bei der Gasreinigung erhaltene "Gasreinigungsmasse" enthält Schwefel, Eisenverbindungen des Cyans, Cyanate und Sulfo-cyanate von Calcium und Ammonium. Man kann aus ihnen Ammonsulfat herstellen, wenn man sie bei Temperaturen von 350 - 400° Cels. der Einwirkung von Monohydrat oder Oleum in

- 1) D.R.P. 289 162 v. 12. 6.1914
2) D.R.P. 368 532 v. 12. 1.1922
3) D.R.P. 368 533 v. 2. 3.1922

Gorgeot, Paris.

Bleikammern ausgesetzt. Ammoncyanat wird dabei z.B. nach der Gleichung:

$$\text{NH}_4\text{CNS} + \text{SO}_2 + 2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$$
 zerlegt. Aus letzteren Gasen kann dann in bekannter Weise $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gebildet werden. 1)

Um Stickstoff und Schwefel in den Gasreinigungsresten, sogen. "crudes d' ammoniaque" der Kokereien nutzbar zu machen, wird vorgeschlagen, diese mit Monohydrat mit 98 - 100 % Gehalt oder mit Oleum bei Temperaturen von nur 200 - 300° zu behandeln, wobei die Sulfoeyanate über Ammonsulfit direkt in Ammonsulfat übergehen, und dann den Schwefel abzudestillieren. Der Rückstand kann entweder direkt als Dünger verwandt oder durch Auswaschen auf reines Ammonsulfat verarbeitet werden. 2)

Standart Oil Company of California

stellt aus "Säureschlamm" der Petroleumraffinerien Ammonsulfat neben Denaturierungsmitteln dadurch her, dass 1 Teil Säureschlamm mit ca 4 Teilen Mutterlauge, bestehend hauptsächlich aus Ammonsulfat und Schwefelsäure, behandelt wird, wobei sich die Säure von den Ölen trennt und nun in bekannter Weise mit NH_3 neutralisiert werden kann. 3)

Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland & Shell Development Comp., San Francisco.

Zur Verarbeitung des Säureschlammes der Kokereien auf Ammonsulfat wird dieser zunächst bei ca 80 - 90° Cels. mit Ammoniakwasser vermischt. Es scheiden sich hierbei die öligen Substanzen wie Petroleum etc. ab und können entfernt werden. Es hat sich aber gezeigt, dass die Verarbeitung des Schlammes besser gelingt, wenn das Ammoniakwasser mit starker Ammonsulfatlösung versetzt wird. Die erhaltene sulfathaltige Flüssigkeit, deren Säuregehalt zweckmässig immer bei 0,1 - 0,2 % gehalten wird, kann eingedampft werden und liefert reines, weisses Ammonsulfat. 4)

In gleicher Weise wie beim vorigen Verfahren wird der "Säureteer" zunächst mit NH_3 behandelt und zwar zweckmässig in einem Medium von gesättigter Ammonsulfatlösung (z.B. 47 %haltig), wobei die Flüssigkeit immer schwach sauer bleiben muss (1 %). Dann wird auf 80°-90° Cels. erhitzt und alles Öl dadurch abgetrennt. Die Kristallisation des Ammonsulfats wird so lange verhindert, bis alles Öl sich abgeschieden hat. Das Ammonsulfat fällt in weisser hochwertiger Form von guter Lagerbeständigkeit an. 5)

- 1) Frz.P. 664 960 v. 10. 3.1928
- 2) Frz.P. 678 626 v. 12.11.1928
- 3) Am. P. 2 025 401 v. 4. 4.1932
- 4) Am. P. 2 022 813 v. 16. 8.1932
- Am.Prior. v. 16. 8.1932
- Engl.P. 310 635 v. 14. 4.1928
- Engl.P. 405 556 v. 24. 7.1933
- Frz. P. 759 437 v. 10. 8.1933
- Ital.P. 315-394 v. 29. 7.1933
- Belg.P. 398 142 v. 12. 8.1933
- 5) D.R.P. 637 428 v. 2. 8.1933

31651

Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland & Shell Development Comp., San Franzisco.

Saure Schlammrückstände aus der Petroleum- oder Steinkohlenteerfabrikation, die noch viel Schwefeldioxyd enthalten, lassen sich schlecht auf Ammonsulfat verarbeiten, da bei der späteren Neutralisation Ammonsulfid entstehen kann. Man entgast daher zweckmässig solchen Schlamm vor der Neutralisation mit NH_3 durch heisse Luft, bis der SO_2 -Gehalt des Schlammes auf 2 Gew.Proz. bezogen auf H_2SO_4 gesunken ist. Der Entgasungsapparat besteht aus einem unter Vakuum stehenden Turm, in dem der Schlamm über rotierende Platten und Prallbleche herunter tropft. Nach der Belüftung lässt man den Schlamm bei Überschuss von Ammonsulfatlösung mit NH_3 reagieren, wobei weiteres SO_2 ausgeschieden wird. Der Rest SO_2 wird beim Eindampfen entfernt. 1)

Shell Development Comp., San Franzisco.

Bei der Verarbeitung von "Säureschlamm" hat es sich als vorteilhaft erwiesen, nach der Neutralisation mit Ammoniakwasser und der Abscheidung der öligen und teerartigen Produkte, von der gebildeten Ammonsulfatlösung einen Teil in die Neutralisationsstufe zurückzuführen, weil es sich gezeigt hat, dass die Öle und Teerbestandteile sich besser bei Gegenwart von Ammonsulfatlösung abscheiden. 2)

Guillet & la Compagnies Réunies de Gaz et d' Electricité, Frankreich.

Um den Schwefel der Reinigungsmasse der Steinkohlendestillation auszunutzen, wird diese Masse verbrannt. Darauf wird das gebildete SO_2 -Gas mit Schwefelsäure gewaschen, um Teer und Wasser zu entfernen, und das gereinigte SO_2 -Gas in Gegenwart eines Katalysators mit Luft zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert, das man mit verdünnter Schwefelsäure wäscht, um diese so anzureichern, wie sie für die Ammonsulfatherstellung benötigt wird. 3)

Koppers, Delaware U.S.A.

Wenn stark eisenhaltige Abfallstoffe der Kokereien z.B. die sog. Beizlauge auf Ammonsulfat verarbeitet werden sollen, ist es nötig, dieses Eisen vorher zu entfernen. Dies geschieht zweckmässig in zwei Stufen. In der ersten wird die saure Lauge mit NH_3 behandelt, wodurch der grösste Teil (ca 60 - 80 %) des Eisens niedergeschlagen und entfernt werden kann. In der zweiten Stufe wird die Lauge, die schon ammoniumsulfathaltig ist, mit Abgas, das NH_3 , H_2S oder auch CO_2 und HCN enthält, behandelt. Dabei wird das restliche Eisen als Sulfid, Carbonat oder Cyanid gefällt und kann abfiltriert werden. 4)

- | | | |
|----|--------------|-------------------------|
| 1) | Am.P. | 2 035 920 v. 24. 6.1933 |
| | Am.Prior. v. | 24. 6.1933 |
| | D.R.P. | 640 579 v. 13. 6.1934 |
| | Frz.P. | 774 815 v. 26. 6.1934 |
| | Holl.P.Anm. | 69 731 v. 11. 6.1934 |
| | Engl.P. | 434 622 v. 11. 6.1934 |
| 2) | Am.P. | 2 026 250 v. 17. 7.1934 |
| 3) | Frz.P. | 830 995 v. 30. 3.1937 |
| 4) | Am.P. | 1 983 320 v. 4. 6.1931 |
| | Am.P. | 1 986 900 v. 4. 6.1931 |

Little, Incorpor. (Marek), Cambridge.

Die schwefelsäurehaltigen Bäder, "spent pickling liquor" genannt, wie sie in der Eisenindustrie gebraucht werden, reichern sich mit der Zeit an Eisensulfatsalz an, aus dem die Schwefelsäure dadurch wiedergewonnen werden kann, dass man den gelatinösen Schlamm nach der Behandlung mit NH_3 mit gepulvertem, wasserunlöslichen Material zu einer festgetrockneten Masse verrührt, die der Einwirkung eines O_2 -haltigen Gases bei ca 150 Cels. ausgesetzt wird, wodurch alles Eisen zu Fe_2O_3 oxydiert wird und von dem gebildeten Ammonsulfat getrennt werden kann. 1)

1) A.G.P. 2 218 117 v. 7. 9.1938

XIV. Ammonsulfat aus Abwässern.

Richters & Hagen, Magdeburg.

Die in Kanalwässern und ähnlichen Abwässern und in Gasreinigungsmassen enthaltenen NH_3 -Verbindungen können in Sulfat übergeführt werden, indem man in Zellen oder Etagenapparaten, in denen zugesetzter Kalk das NH_3 frei macht, Luft einbläset, wodurch die in den Flüssigkeiten enthaltenen Schwefelverbindungen oxydiert werden. Das Gas-Luftgemisch wird dann in einem Gay-Lussac-Turm mit H_2SO_4 zusammengebracht und die Sulfatlauge gefiltert und eingedampft. 1)

Vibrans, Uefingen.

gewinnt aus beim Verdampfen von Zuckerrübensäften sich ansammelndem NH_3 durch Absaugen dieser NH_3 -haltigen Gase aus den Verdampfapparaten und Einleiten derselben in verdünnte Schwefelsäure Sulfat in bekannter Weise. 2)

Steffens, Mühlberg.

Im Alkohol der Melasse-Entzuckerung reichern sich mit der Zeit nicht unerhebliche Mengen von Ammoniak bzw. von Aminen an. Man hat bisher schon eine Gewinnung derselben dadurch versucht, dass in den NH_3 enthaltenen dampfförmigen Alkohol der Destillationskolonne gasförmige CO_2 eingeleitet wurde, um Ammonkarbonat zu erzeugen. Statt dessen kann man den heissen Alkohol direkt mit Schwefelsäure versetzen und erreicht so die Abscheidung festen Ammonsulfats bei einer Abkühlung auf 20°Cels . Auch kann man eine saure Lösung von Calciumsulfat verwenden, wodurch ein Mischsalz erzeugt wird. 3)

Im Zusatzpatent wird statt H_2SO_4 die Anwendung von anderen Säuren wie Kohlensäure, schweflige Säure, Phosphorsäure und ihrer sauren Salze zur Neutralisation des NH_3 , um die entsprechenden Ammoniaksalze darzustellen, unter Schutz gestellt. 4)

Schiller, Schladen.

Das gleiche Ziel wie Patent 23 594 (Steffens) sucht vorliegendes Verfahren dadurch zu erreichen, dass man in einem luftdicht abgeschlossenen Kasten den ammoniakalischen Alkohol über einen zylindorförmigen Mantel mit gerippten Wandungen herunterrieseln lässt, wobei das NH_3 frei wird, das dann in einer Anzahl etagenförmig aufgestellter und miteinander in Verbindung stehender Absorptionspfannen durch Säure absorbiert werden kann. Rührarme mit Schaufelmessern daran sorgen für eine ständige Bewegung und Fortführung der Lauge in diesen Pfannen, aus denen schliesslich trockenes mehlfines Ammonsulfat anfallen soll. 5)

- | | | | |
|----|--------|-----------|-----------------------------------|
| 1) | D.R.P. | 15 206 v. | 31. 7.1880 |
| | D.R.P. | 14 210 v. | 31.10.1880 |
| 2) | D.R.P. | 15 513 v. | 11. 1.1881 |
| 3) | D.R.P. | 23 594 v. | 13. 1.1883 |
| 4) | D.R.P. | 24 549 v. | 5. 4.1883; Zus. zum D.R.P. 23 594 |
| 5) | D.R.P. | 38 596 v. | 12. 3.1886 |

31654

122

Pölocke, Ballonstedt.

Da Rübensäfte nicht unbeträchtliche Mengen Ammonsalze enthalten, wird beim Kochen derselben mit Kalk Ammoniak in Freiheit gesetzt. Dieses kann aus den Brüden mit Schwefelsäure, die man mit heissem Dampf in die Apparatur zerstäubt einführt, zu Sulfat umgesetzt werden. 1)

Sciffert, Halle

gewinnt NH_3 aus Abwässern und aus anderen flüchtige stickstoffhaltige Bestandteile enthaltenen Flüssigkeiten durch Waschen mit verdünnter H_2SO_4 in einem luftleer gemachten Turm, der mit Tellern ausgesetzt ist, die eng übereinander liegen, auf denen die NH_3 -haltigen Abwässer zugleich mit verdünnter H_2SO_4 in einem gewissen Gegenstromverfahren herabrieseln. 2)

- 1) D.R.P. 52 885 v. 28. 9.1889
2) D.R.P. 71 414 v. 3. 3.1893

XV. Behandlung des Kristallgutes.

Trocknung und Granulierung.

Mit der Vervollkommnung der Herstellungsverfahren von Ammonsulfat hat auch die Forderung des Handels, möglichst reines und trockenes und damit gut lagerfähiges Salz zu erhalten, erhöhte Bedeutung erlangt. Auch darf das Sulfat heute keine freie Säure mehr enthalten. Über die Bemühungen der Industrie, diesen Forderungen gerecht zu werden, liegen eine Anzahl von Patenten vor, die in diesem letzten Abschnitt zusammengestellt sind.

Müller, Essen.

Zum Vermeiden des Hartwerdens von Ammonsulfat wird nach dem Ausschleudern desselben in die Zentrifuge heisse Luft eingeblasen, wodurch das Salz ausgiebig entwässert und getrocknet wird. Dadurch wird nicht nur eine Zunahme des Ammoniakgehaltes erreicht, sondern vor allem ein direkt versandfähiges Salz erzeugt, das selbst in ungeheizten Räumen sich monatelang nicht verändern und nicht mehr zusammenbacken soll. 1)

Société du Gas de Paris

stellt einen Apparat zur Trocknung und Zerkleinerung von Ammonsulfat unter Schutz, der aus einem geschlossenen, durch Heizgas im Gegenstrom zu erwärmenden Cylinder besteht, durch den mittels einer Schraubenwelle das Salz, nachdem es genügend von Lösung befreit wurde, langsam hindurch gefördert wird. Am Ende des Apparates befindet sich noch eine aus Scheiben und Zählern bestehende Zerkleinerungsvorrichtung, in welcher zusammengebackene Teile zerrieben werden. 2)

Wendriner, Zabrze.

Um den Säuregehalt des geschleuderten Sulfats zu beseitigen, wird mit einer gesättigten Ammonsulfatlösung gewaschen, die völlig mit NH_3 abgesättigt wurde. 3)

Koppers, Essen

entfernt überschüssige Säure im geschleuderten Ammonsulfat dadurch, dass ein erwärmter Ammoniakgasstrom durch die Trockenschleuder geschickt wird. Das NH_3 -Gas nimmt man von der Hauptmenge der ammoniakalischen Dämpfe aus dem Kokereigas, die über ihren Taupunkt erwärmt werden, oder, falls diese Schwefelwasserstoff oder Cyan enthalten, von dem durch Abtreiben mittels Kalk aus den fixen Ammoniaksalzen des Kondensats erzielten reinem NH_3 -Gas. Durch die Erwärmung des Gases wird zugleich eine Nachtrocknung des Sulfats erzielt. 4)

- 1) D.R.P. 223 098 v. 17. 3.1908
- 2) Frz.P. 402 164 v. 21. 8.1908
- 3) D.R.P. 247 808 v. 22. 4.1910
- 4) D.R.P. 254 014 v. 14. 1.1911

31656

Dahl, Hamborn

will durch Verunreinigungen, z.B. Eisenrhodanat, gefärbtes Ammonsulfat dadurch entfärben, dass er das Salz in der Zentrifuge mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie harnsäurehaltigen Flüssigkeiten, reinem NH_3 -Wasser oder dergl. zu einem Brei verrührt oder damit verieselt. Die Eisenrhodanverbindungen sollen dabei in farblose Ammonrhodanate übergeführt werden und das Sulfat dauernd farblos bleiben. 1)

Dahl schlägt ferner vor, das Zusammenbacken des Ammonsulfats dadurch zu verhindern, dass diesem Kali- oder Natronsalze, z.B. technisches Kalisalz, das KCl , NaCl und Na_2SO_4 enthält, beigemischt werden. Bei einem Mischungsverhältnis von Ammonsulfat und Kalisalz zu gleichen Teilen kann ausserdem ein Mischsalz in haltbarer und streufähiger Form hergestellt werden, das z.B. 50 % Ammonsulfat, 34 % Kaliumchlorid und 10 % Natriumchlorid bei einem Stickstoffgehalt von 10,5 % enthält. 2)

Capron, Barcelona

verwendet zur Neutralisation von saurem Ammonsulfat gesättigte, neutral oder schwach alkalisch reagierende Ammonsulfatlösung und wäscht damit das Salz bei beliebiger Temperatur, bis die Waschlauge neutral bleibt. 3)

The Gas Light & Coke Comp., (Adam), London.

Um den Säuregehalt des Handels-Ammonsulfats, der bis zu $2\frac{1}{2}$ % betragen kann, zu neutralisieren, wird Ammoniakgas durch das Kristallgut gedrückt. Hierbei benutzt man entweder Drahtgitter, auf denen das Salz in dünner Schicht liegt, oder einen geeigneten Rotationszylinder, der im Gegenstrom von NH_3 -Gas durchstrichen wird. 4)

Lindner, England.

Ammonsulfat, das säurehaltig ist, kann durch Zumischen von wenig Ammonkarbonat in festem Zustand oder in solcher Lösung, dass das Sulfat oben befeuchtet ist, neutralisiert werden. 5)

Zum selben Zweck kann man Alkalien, Erdalkalien oder Carbonate derselben unter das Salz mischen. Auf 100 Gew.Tl. Salz bei 0,5 % freier Säure werden z.B. 0,5 Gew.Tl. gelöschter Kalk zugesetzt und vermischt. 6)

Ebenso wird vorgeschlagen, basische Stoffe wie Ton, Magnesia oder andere alkalische Stoffe oder ihre Carbonate, Sulfide oder Sulfite in fester Form dem Salz beizumischen und das Gemisch dann in geeigneten Vorrichtungen durch heisses Gas zu trocknen, um das noch vorhandene Wasser und die Pyridinbestandteile des Salzes zu entfernen. 7)

- | | | |
|----|---------|------------------------|
| 1) | D.R.P. | 266 192 v. 12. 9.1912 |
| 2) | D.R.P. | 305 715 v. 25.11.1915 |
| 3) | Engl.P. | 108 990 v. 8.12.1916 |
| 4) | Engl.P. | 108 098 v. 13.12.1916 |
| 5) | Engl.P. | 121 082 v. 3. 6.1918 |
| 6) | Engl.P. | 127 715 v. 3. 6.1918 |
| 7) | Am.Pat. | 1 377 493 v. 2. 7.1919 |

31657

Sloss, Ohio

Will das abgeschleuderte Salz von Säureresten und Verunreinigungen wie Pyridin reinigen, indem er es in einer rotierenden Trommel im Gleichstrom mit NH_3 -Gas behandelt. Zugleich mit der Neutralisation der Säurereste werden durch das NH_3 die Pyridinbasen zerlegt und können durch einen auf 120° vorgewärmten Luftstrom, der im Gegenstrom geführt zugleich das Salz trocknet, mit fortgeführt werden. 1)

The Ebbw Vale Steel, Iron and Coal Comp. Ltd., England.

Um feuchtes saures Ammonsulfat zu neutralisieren und zu trocknen, wird dieses durch ein Cylindergefäß geschickt, das mit Sieben oder Rosten in etagenweiser Anordnung versehen ist, auf denen rotierende Kratzer oder Bürsten das Material nach unten befördern, während zuerst ein Strom von NH_3 -Gas, später ein Strom von trockner heisser Luft dem Salz entgegengeführt wird. 2)

South Metropolitan Gas Company, London.

Zwecks Entsäuerung des Ammonsulfatkristallgutes wird die abfiltrierte Mutterlauge mit NH_3 alkalisch gemacht, darauf mit Luft solange oxydiert, bis keine Fällung mehr eintritt, und dann abfiltriert. Mit dieser filtrierten Mutterlauge wird sodann das Kristallgut gewaschen und geschleudert, um dieses zu entsäuern und gleichzeitig von Unreinlichkeiten zu befreien. 3)

Dr. Demann, Hordel.

Um farbloses neutrales Ammonsulfat zu erzeugen, wird das saure Kristallgut mit alkalisch und eisenfrei gemachter Sulfatmutterlauge gewaschen. Die saure Sulfatmutterlauge wird für diesen Prozess mit Soda, Ätzalkali, Ammonkarbonat, Gaswasser oder dergl. behandelt und dann mit schwefelwasserstoffhaltigem Gaswasser, Natriumsulfidlösungen oder anderen H_2S entwickelnden Stoffen das Eisen etc. daraus als Sulfid gefällt. Hierbei entweichende Pyridin- und Ammoniakdämpfe werden durch Einhalten geeigneter Temperaturbedingungen gesondert gewonnen. 4)

Vogel, Essen.

Zur Neutralisierung und gleichzeitig zum Trocknen von säurehaltigem Ammonsulfat wird die Anwendung einer Salzscheider vorgeschlagen, die mittels eines Propellers oder Ventilators das Neutralisationsmittel, z.B. ammoniakhaltige Luft, der man auch etwas ammoniakalische Waschflüssigkeit zusetzen kann, durch die Salzscheide hindurch drückt. 5)

Binswanger, Berlin

trocknet Kristallgut, insbesondere Ammoniaksalz, in einem heizbaren Druckgefäß mittels heisser Druckluft auf etagenweise angeordneten Zwischenböden, auf denen senkbare Abstreifer rotieren, sodass nur immer die oberste trockne Salzscheide entfernt wird. 6)

Barret & Co., New York

nicht, um feuchtes Salz vor dem Zusammenbacken zu schützen, dieses mit totgebranntem Gips. (1 - 2 %). 7)

- 1) Am.P. 1 328 342 v. 22. 5.1919
- 2) Engl.P. 181 884 v. 9. 4.1921
- 3) Engl.Prior. v. 18. 3.1921
D.R.P. 374 290 v. 10.11.1921
- 4) D.R.P. 455 628 v. 25. 7.1925
- 5) D.R.P. 452 486 v. 1. 7.1926
- 6) D.R.P. 470 932 v. 15. 9.1926
- 7) Am.P. 1 969 980 v. 16.12.1929

Still, Recklinghausen

benutzt zum gleichen Zwecke einen rotierenden Trommelsaugfilterapparat, der mit einer Haube versehen ist und in den man ammoniakhaltige Luft über die auf den Filterflächen abgesetzten Salzsichten hinwegführt, wodurch die noch anhaftende Säure neutralisiert wird. 1)

Dr. Roth, Bochum

schlägt vor, das mehr oder weniger gefärbte und verunreinigte Ammonsulfat in Behältern oder Gruben wieder aufzulösen, die groben oben aufschwimmenden Verunreinigungen zu beseitigen und dann die Lösung mit einer Benzol-Chinolin-Lösung (4/5 Benzol + 1/5 Chinolin) unter Rühren zu vermischen und zu waschen. Hierbei sollen alle teerartigen Verbindungen beseitigt und Eisen und ähnliche Beimengungen ausgefällt werden. Nach Trennung vom Waschlösungsmittel wird die neue Lösung vor der Kristallisation noch durch eine Filterpresse geschickt und das feste Ammonsulfat in einer rotierenden beheizten Trockentrommel getrocknet. Die Waschlösung kann vielfach wieder verwendet werden und wird schliesslich durch Destillation von den teerartigen Bestandteilen gereinigt. 2)

Mannesmann-Röhrenwerke

haben eine Trockenvorrichtung für Düngesalze z.B. Ammonsulfat konstruiert, aus einem endlosen Transportband bestehend, das mit federnden Zinken versehen ist, welche das zu trocknende Material schonend auflockern und zu wenden vermögen. 3)

Mentzel, Berlin

will Düngesalze, die hygroskopisch sind, lagerfähig machen, indem sie mit Stoffen behandelt werden, welche die Oberflächenschichten mit einer beständigen Schicht überziehen. Für Ammonbicarbonat wird Kochsalz empfohlen, andere Mittel werden nicht namentlich genannt. 4)

Koppers, Essen.

Um die Färbung von Ammonsulfat durch Rhodanammonium und Eisensalze, die aus der Kohlendestillation stammen, zu beseitigen, wird das fertig geschleuhtete Salz mit einer gesättigten Ammonsulfatlösung abgebraut, die Phosphorsäure oder phosphorsaure Salze, letztere zweckmässig in schwach alkalischer Form, enthalten, worauf das Sulfat dauernd farblos bleibt. 5)

Zur Neutralisation des Kristallbreies wird in einem Zwischengefäss die Mutterlauge von diesem zum grössten Teil getrennt und vom Boden aus NH_3 -Gas durch die Kristallmasse gepresst. 6)

Plöckthum, Hamburg

hat eine Vorrichtung angemeldet, in der Ammoniaksalze zu gleicher Zeit entsäuert und getrocknet werden können. 7)

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1) D.R.P. 513 292 v. 29. 4.1928 | 6) Can.P. 334 353 v. 21. 3.1931 |
| Frz.P. 673 994 v. 25. 4.1929 | |
| 2) D.R.P. 495 183 v. 29. 1.1929 | 7) D.Ann. P. 63 566 v. 24. 7.1931 |
| 3) D.R.P. 560 943 v. 1. 4.1930 | |
| 4) Dtsch.Prior. v. 26. 3.1929 | |
| Engl.P. 351 098 v. 26. 3.1930 | |
| Frz.P. 692 266 v. 19. 3.1930 | |
| 5) Dtsch.Ann. K. 173/30 v. 24. 9.1930, D.R.P. versagt | |
| Am.P. 1 957 267 v. 24. 9.1930 | |

Koppers Comp., Delaware

trocknet feuchtes Ammonsulfat in einer Trockenzentrifuge, die mittels eines äusseren Mantels von Heizgasen umflossen wird. Die Zentrifuge ist so eingerichtet, dass das geschleuderte Salz kontinuierlich durch den äusseren Mantel hindurchpassieren kann, wo es durch die Heizgase getrocknet wird. 1)

I.C.I. (Clark & Hall), London

wollen das Zusammenbacken von Düngesalzen beim Lagern verhindern, indem sie diese mit 1 - 5 % eines pulverförmigen Stoffes, dessen Feinheitsgrad mindestens einem 100er Maschensieb entspricht, versetzen. Als solche Stoffe werden besonders hervorgehoben: stärkehaltige Stoffe wie Mehl oder Reismehl. Aber auch andere Stoffe werden vorgeschlagen wie Holzkohle, Aktivkohle, Silicagel, calcinierter Asbest, Kieselgur, Pyrit, Ammonphosphat, Neutralisierschlamm, (Nebenprodukt vom Phosphataufschluss mit Schwefelsäure), ferner Kaolin, Russ, Dikaliumphosphat, Phosphatgestein, Eisenphosphat, Magnesiumkarbonat, Dolomit, Kreide, Nil-Schlamm (Kieselsäure) und getrocknetes Kaliumammoniumphosphat. 2)

Wilke, Essen

hat einen Treppenrost-Vibrationstrockenapparat konstruiert, der grosse Leistungsfähigkeit haben soll und schon vielfach eingeführt ist. Er besteht aus einem kaskadenartig angeordneten Treppenrost, der nach Art der Schüttelrutschen schnelle, aber eng begrenzte Bewegungen macht. Durch Spaltöffnungen an den Rostenden jeder Stufe hat die eintretende Heissluft freien Durchtritt und gelangt so von der Einführung in den mit geschlossenem Mantel umgebenen Apparat von unten allmählich nach oben und trocknet auf diesem Wege das Kristallgut im Gleichstrom. Die Leistung entspricht einem Durchsatz von bis zu 8 t pro Std. wobei eine Trocknung von 3 % auf 0,06 % Feuchtigkeit erzielt wird. Die Zerkleinerung der Kristalle in dem Apparat soll nur 2 - 3 % bei der Körnung über 0,5 mm und 0,4 - 0,5 % bei der Körnung unter 0,2 mm betragen. 3)

Wilke schlägt ferner einen Walzentrockner für Ammonsulfat vor, der aus einem Schacht besteht, in dem beheizte Walzen übereinanderstehen, die mit Laufgewichten versehen sind, um das Anbacken von nicht ganz trockenem Kristallgut zu verhindern. Ausserdem sind Sternwalzen angebracht, die zusammengebackene Kristallmassen zerkleinern. Siebproben ergaben 80 % Kristallkörner über 0,5 mm Maschenweite bei nur 0,04 % H₂O Gehalt gegenüber 3,2 % H₂O des feuchten Ausgangsgutes. 4)

Electra A.G., Essen.

Zum Trocknen von Ammonsulfat wird ein umlaufendes, endloses Heiztragband mit im oberen Teil angeordnetem Dampfrohrrystem angewandt. Das Tragband ist mit zinkenähnlichen Lockerungselementen versehen, die in die Salzsicht hineintragen und die Salzkörner in Bewegung halten.

Nach dem Zusatzpatent werden zur besseren Wärmeausnutzung und schnellerem Trocknen an den Lockerungselementen Luftdüsen angebracht, durch welche die Heissluft direkt auf das zu trocknende Salz eingeblasen werden kann. 5)

- 1) Am.P. 1 936 866 v. 18. 1.1932
- 2) Engl.P. 348 184 v. 8. 2.1930
- 3) D.R.P. 618 362 v. 27. 2.1931
- 4) D.R.P. 558 642 v. 6. 8.1931
- 5) D.R.P. 618 363 v. 27. 2.1931 Zus.D.R.P. 621 530 v. 14. 5.1931
Holl.P. 56 622 v. 25. 4.1931

Wilke & Electra, Essen.

Um beim Trocknen von feuchtem Sulfat das Zusammenbacken zu verhindern, sind an einem aus endlosen umlaufenden Band mit Heizvorrichtung bestehenden geschlossenen Trockenapparat mit geringer Geschwindigkeit arbeitende Schaber und Kratzer angebracht, die als Zähne ausgebildet in einzelnen Querreihen auf Querbalken sitzen und sich dem Tragband auflegen und so das Trockengut lockern. 1)

Ammon. Synthet. et Derivés, Belgien.

Um staubförmiges Ammonsulfat zu granulieren, wird dieses in einer Mischschnecke mit Wasser (8 - 10 %) angefeuchtet. Die verschiedenen grossen Granalien werden dann in einem Desintegrator zerkleinert, getrocknet und notfalls gesiebt. Saures Sulfat wird in derselben Vorrichtung zugleich neutralisiert, indem man zum Anfeuchten eine alkalische Lösung in entsprechender Konzentration verwendet. 2)

Staatsmijnen, Limburg.

Zur Vermeidung des Zusammenbackens des Ammonsulfats beim Lagern wird dieses nach dem Verlassen der Zentrifuge in einer Transportschnecke mit einer gesättigten Ferrosulfatlösung besprengt und zwar in solcher geringen Menge, dass auf 100 kg Salz ungefähr 1 Liter Eisensalzlösung gebraucht wird, keinesfalls aber mehr als 2 % der Salzmenge. Diese Wirkung kann nicht auf die Bildung von Mohr'schem Salz zurückgeführt werden, wie Versuche zeigten, sondern sie ist vorerst noch ungeklärt.

Anmerkung: Das Ammonsulfat wird sich aber wahrscheinlich durch Oxydation des Ferrossalzes zu Ferrisalz beim Lagern später entsprechend färben, was den Wert des Sulfats beeinträchtigen würde. 3)

I.G., Ludwigshafen.

Bei dem Trockenschleudern von nassen Ammonsulfat ist es vorteilhaft, das Material der Zentrifuge kontinuierlich zu- und ebenso abzuführen. Dies ist nur möglich, wenn die Schleuder im Innern Fördermittel enthält, welche das am einen Ende zugeführte Nassgut allmählich während des Schleuderns zum anderen Ende der Siebtrommel bewegen. Solche Fördermittel sind z.B. Schraubengänge mit fast gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit wie die Siebtrommel. Sie können ausserdem mit schräg gestellten Schaufeln oder Schabern unterteilt sein. 4)

Ube Chisso Kogyo K.K., Japan

mischt zwecks Erhöhung der Lagerbeständigkeit Ammonsulfat mit Teer-Rückständen z.B. Tieftemperaturteer, Steinkohlenteer, Wachsrückstandsteile oder Schwerölrreste. 5)

- 1) Dtsch.Frior. v. 11.11.1930
Holl.P. 31 578 v. 25. 4.1931
Frz.P. 715 571 v. 17. 4.1931
- 2) Belg.P. 384 570 v. 30.11.1931 Frz.P. 651 094 v. 21. 3.1928
- 3) Holl.P. 67 734 v. 12.12.1933
- 4) Dtsch.Anm.I.57 815 v. 23. 4.1937 zurückgezogen
- 5) Jap.Anm. 4 802/37 v. 5. 4.1937

XVI. Verzeichnis der Patentfirmen.

A.G. Chemische Produkte Pommerensdorf.....	VII.	63
Akt. Ges. f. Stickstoffdünger, KHappsack.....	XII.	114, 115
Aktieselskapet Krystall, Norwegen.....	IVa	34, 35
Allgemeine Vergasungsgesellschaft.....	II.	19
American Coke & Chemical Comp., Chicago.....	I.	11
Ammon. Synthet. et Derivés, Belgien.....	XV.	128
Armaturen- & Maschinenfabrik A.G. (Hilpert), Nürnberg.....	V.	54
Baerwald-Goldmann (Tern).....	VI.	56
Dr. Bálint, Budapest.....	XI.	111
Bamag, Berlin.....	I.	7, 8; X. 105
Dr. Bambach, Köln.....	VII.	64; IX. 99; XII. 114
Barret Co., New York.....	XV.	125
Barth, Gleiwitz.....	I. 8; VII.	61
Bataafsche Petrol. Maatschappij, den Haag.....	III.	28; VII. 69; XI. 112
.....	XIII.	118, 119
Bayrische Stickstoffwerke, Berlin.....	I.	11, 12
Bellmann, Haspe.....	IVa	35
Dr. Bergl, Klemens.....	IVa	45
Dr. Bergfeld, Durlach.....	VIII.	80
Bergfeld, Karlsruhe.....	VII.	62
Dr. Ing. Berndt, Berlin.....	XI.	109
Binswanger, Berlin.....	XV.	125
Bolton & Wanklyn, London.....	IX.	94
Bönnemann, Deutschland.....	VIII.	88
Borgs, Bönen b. Unna.....	I.	15
Borgs, Wanne.....	I.	10
Brotherton & Wyld, England.....	I.	8
Brown, Carrickfergus (Irland).....	II.	16
Brunck, Dortmund.....	III.	27, 28
Burkheiser, Aachen.....	VII.	59, 60
Capron, Barcelona.....	XV.	124
Cargo Fleet Iron Comp. Ltd. (England).....	XI.	112
Caro & Frank, Berlin.....	VII.	76
Chemical Engineering and Wilton Pat. Furnace Comp. Ltd., London.....	I.	15
Chemische Fabrik Kalk, Köln-Kalk.....	III.	28; XI. 110
Chemische Industrie A.G. & Dr. Wolf, Bochum.....	VII.	60; IX. 100
Chemisches Forschungsinstitut, Warschau.....	IX;	102, 103
Chur, Köln-Rhodenkirchen.....	II.	18; VIII. 88
Claude Prozess Nitrogenous-Ind. Co. Ltd., Tokio.....	III.	30
John Cobb, Leeds, England.....	XI.	109
Dr. Collet & Eckardt, Kristiania.....	VII.	61
Collin, Dortmund.....	I.	9, 10; IVa 39
Concordia Bergbau.....	IVa	42
Coppée, Brüssel.....	III.	30, 31; IVa 44
Dahl, Hamborn.....	XV.	124
Dai Nippon Hinzo Hiryo K.K., Tokyo.....	I.	14
Dr. Danneel, Hamburg.....	VII.	6, 69
Dellys, Frankreich.....	II.	22
Dr. Demann, Hordel.....	XV.	125
Deutsche Ammoniakvereinigung, Bochum.....	III.	28, 29
Dormann, Long & Co., England.....	IVa	44
Dorr Compagny, Harms.....	IVa	40

Dorr-Liljenroth, Stockholm.....	XI.	109
Drehschmidt, Tegel.....	III.	28
Du Pont de Nemours & Co.....	II.	25
Egeling, Weitmar.....	I.	11
Ehrenberg & Wiederholt, Fürstenwalde.....	XIII.	117
Electra A.G., Essen.....	XV.	127, 128
Electricitätswerk Lonza, Basel.....	VII. 65; IX. 100; XII.	114
Dr. Erlenbach, Zabrze O.S.....	II.	21
Escher Wyss, Zürich.....	IVa	45
Eschweiler Bergwerksverein, Kohlscheid.....	I.	12
Feld, Linz.....	VIII.	79, 80
Dr. Feldmann, Bremen.....	II.	7
Dr. v.d. Forst, Mörs.....	X.	105
Franke, Berlin.....	VII.	68
Dr. Fritzsche, Recklinghausen.....	VII. 62; XI.	107, 108
Fukuzaki Fujita, Kwantong.....	III.	31
General Chemical Comp. (Benner), New York.....	VIII.	87
Gesellschaft f. Kohlentechnik, Dortmund.....	IVb 49; VIII. 86, 87; XI.	112, 113
Gewerkschaft Ewald, Herten.....	IVb	50
Gewerkschaft Lothringen, Gerthe.....	II.	18, 19
Gewerkschaft Stinnes, Essen.....	IVb	51
Gewerkschaft Viktor, Castrop-Rauxel.....	IVa 41; XI.	111
Goldschmidt, Essen.....	XI.	111
Georgeot, Paris.....	V. 53, 54; VIII.	117, 118
Grouven, Holland.....	XI.	107
Guillet & la Comp. Rénués de Gaz et d'Electricité, Frankreich.....	XIII.	119
Gutehoffnungshütte, Oberhausen.....	VII.	75, 76
Harnist, Paris.....	VIII.	87
Heinemann, Bochum.....	III.	27
Häkin, Belgien.....	II.	20
Hellmann, Bochum.....	I.	11
Hennebutte & Mesnard, Frankreich.....	XI.	107
Henshaw, Stonier & Hill Colliery Ltd., England.....	II.	26
Henss, Soden.....	I.	9
Herrmann, Frankfurt.....	VI.	57
Dr. Herz, Recklinghausen.....	IVa	35
Dr. Ing. Hloch, Berlin.....	VII.	69
Hodsman, England.....	VII.	75
Hodsman & Taylor, England.....	VII.	75
Hoesch, Köln.....	IVa	38
Holmes, England.....	VII.	74
Holz, Irvington (Amerika).....	IX.	103
Imp.Chem.Industries Ltd., London.....	III. 31; IVb 51; V. 54; IX.	102; XV. 127
I.G. Agfa, Berlin.....	VIII.	81
I.G., Höchst.....	VII.	65
I.G., Leuna.....	II. 19; IVb 47, 48; V. 54; VII. 68; VIII. 84, 85; IX.	99
I.G., Leverkusen.....	VIII.	81, 82, 85
I.G., Ludwigshafen.....	II. 20; III. 30; IVa 33, 34; IVa 45; VIb 46; VI.	56
.....VII. 65, 66, 67, 68; VIII. 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86; IX. 95, 96, 97, 98, 99; XI. 113; XV.	128	
I.G., Recklinghausen.....	XII.	115
I.G., Wolfen.....	V. 52; VII. 66, 67; VIII.	82
I.I.F. Iwanei, Russland.....	VII.	78
John & James Addi, Glasgow.....	VII.	58
Kali-Chemie, Berlin.....	XI.	110
Kali-Forschungsanstalt, Berlin.....	XI.	108, 109
Kellner & Flotharmann.....	II.	26
Kippe, Osnabrück.....	IX.	103, 104
Koppers, Dealware.....	I. 14; II. 22, 23; IVa 40; VIII. 88, 89; VII.	78
.....XIII. 119; XV.	127	
Krämer, Berlin-Tankow.....	IVa	45

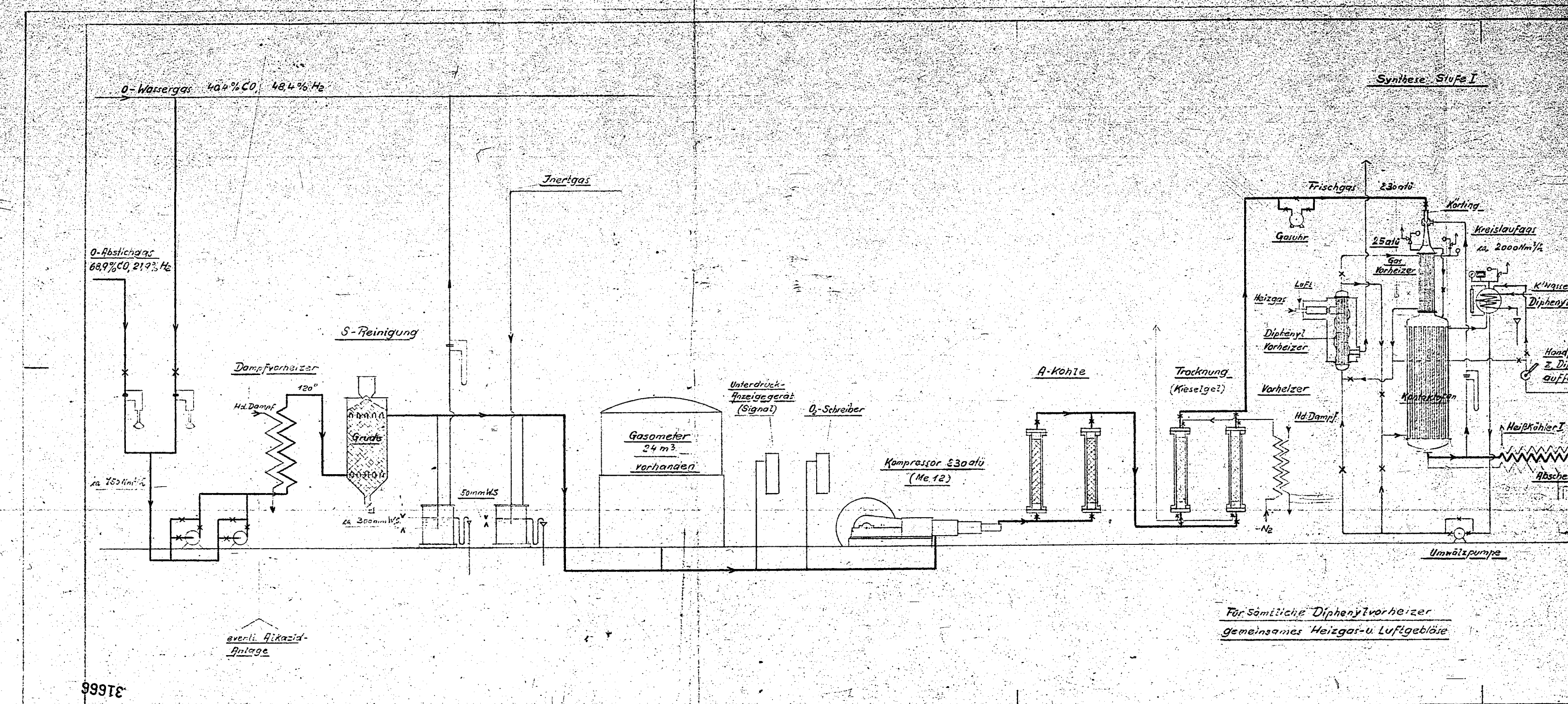
Koppers, Essen.....	I. 5,6; II. 17,18,20; IVa. 42,43; VIII. 89,90,91,92
.....	XII. 116; XV. 123,126
Dr. Ing. Kreisler, Frankfurt.....	IVb 50
Kunstdünger-Patent-Verwertungs A.G., Glarus.....	IX. 102
Laymann & Co., Brühl-Köln.....	V. 52
Lessing, London.....	IX. 104
Liljenroth, Stockholm.....	XII. 115
Linder, Essex.....	II. 21
Lindner, England.....	XV. 124
Little, Incorpor. (Marek), Cambridge.....	XIII. 120
Mannesmann-Röhrenwerke.....	XV. 126
Manshu Kogaku Kogyo K.K.....	II. 25
Marriott, York (England).....	I. 4
Mentzel, Berlin.....	XII. 116; XV. 126
Metallbank + Metallurgische Ges., Frankfurt.....	VI. 55
Metallgesellschaft, Frankfurt.....	VII. 70,71,72; VIII. 93
Miiko Chisso Kogyo K.K.....	VII. 77
Mining and Smelting Comp., of Canada.....	VII. 77
Mitsui Kozan K.K., Tokyo.....	VII. 76,77
Mond, England.....	XI. 107
Montecatini-Fausser, Mailand.....	V. 53
Mubekata, Kobeoka, Japan.....	I. 15
Müller, Essen.....	I. 9; XV. 123
Müller, Gleiwitz.....	IVa 39
Naamlooze Vennootschap, Machinerieën Fabr, Utrecht.....	I. 14; IVa 44
National Prozess Ltd. (Gibson), Bristol.....	VII. 77,78
Neumeyer, Nürnberg.....	II. 17
Nippon Chisso Hiryo K.K., Osaka, Japan.....	II. 19; IVb 51
Nippon Kasei Kogyo, Japan.....	XI. 113
Norske A.S. for elektrochemisk Industrie av Kristiania.....	VII. 62
Norsk-Hydro Electr. Kvaestofaktieselskab, Oslo.....	VII. 62,63
Dr. Otto, Bochum.....	I. 14; II. 21; III. 28; IVa 38; VIII. 93; IX. 99
Pallenberg, Dortmund.....	I. 8
Parish, London.....	II. 25
Patentverwertungsgesellschaft, "Alpina".....	II. 22
Peter, Duisburg.....	IVa 36
Phoenix A.G., Gelsenkirchen.....	XIII. 117
Piette, Brüssel.....	IX. 102
Plöckthum, Hasburg.....	XV. 126
Plzák, Prag.....	I. 8
Pölsche, Ballenstedt.....	XIV. 122
Dr. Precht, Hannover.....	XI. 108
Prime, Belgien.....	I. 14
Prosper de Lachomette, Frankreich.....	VII. 59
Dr. Rathjen, Hamburg.....	II. 20
Richters & Hagen, Magdeburg.....	XIV. 121
Roberts, Billingham (England).....	IVb 51
Robson, England.....	V. 53
Rostek, Polen.....	IVa 39
Dr. Roth, Bochum.....	XV. 126
Ruhrchemie, Oberhausen.....	II. 23,24; IVa 37; IX. 103
Ruhrstahl A.G., Witten.....	IVa 39
Dr. Sandler, Bochum.....	II. 24
Sauer, Gottesberg.....	I. 4,5
Saifert, Halle.....	XIV. 122
Semet Solvay Comp. (Wingert), New York.....	II. 22
Semet Solvay Engineering Co, U.S.A.....	IVa 45
Shell Development Comp., Delaware.....	II. 24
Shell Development Comp., San Francisco.....	II. 24; VII. 73,74; XIII. 119
Shoichiro Kori, Japan.....	VII. 76,77
Singer, Düsseldorf.....	II. 18

Sloss, Ohio.....	XV. 125
Société Anon. Appareils et Evaporateurs Kestner, Lille.....	IVa. 40,41
Soc. Anon. de Carbonisation et de Dist. des Combustibles, Frankreich.....	IVa. 44
Soc. Anon. de Fours à Coke, Brüssel.....	IX. 100
Soc. Anon. de Matériel des Construction, Frankreich.....	IX. 100
Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chim., Belgien.....	III. 31,32
Soc. des Fours à coke et fabriques d'ammoniaque synthétique, Brüssel.....	XI. 112
Soc. des Mines de Dourges, Frankreich.....	IVb 46
Soc. du Gaz, Paris.....	II. 25; XV. 123
Soc. Générale de Fours à Coke, Brüssel.....	II. 19,26; IVa 41,44
Soc. Générale de Fours à Coke et d'Entreprises, Ind., Paris.....	IVb 46
Soc. industr. de Produits Chimiques, Paris.....	IX. 95; X. 105,106
South Metropolitan Gas Company, London.....	XV. 125
Superfine Chemical Lim., London.....	IVa 35
Swift & Co., Fertilizer Works, Chicago.....	II. 25
Dr. V. Szombathy, Berlin.....	VIII. 93
Schiller, Schladen.....	XIV. 121
Schmalenbach, Essen.....	IVa 37
Schulte, Berlin.....	I. 10
Staatsmijnen, Limburg.....	I. 15; III. 29,30; IVa. 43; XV. 128
Standart Oil Company of California.....	XIII. 118
Steffens, Mühlberg.....	XIV. 121
Still, Becklinghausen.....	I. 12,13; II. 21; IVa 42; VII. 73; XV. 126
Strauss, Hamborn.....	IVa 36
Dr. Stutzer, Königsberg.....	VII. 62
Tennessee, Valley.....	V. 54
Tern, Zinnowitz.....	VI. 55,56
The Bagfort Gas Ligth Comp., England.....	II. 11; IVb 46,47; XV. 124
The Barrett Comp., New York.....	IVa 39
The Ebbw Vale Steel Iron an Coal Comp. Ltd., England.....	XV. 125
The Grasselli Chemical Comp. (Westbrook) U.S.A.....	VII. 73
Thiel, Bremen.....	I. 8
Titangesellschaft, Leverkusen.....	XI. 112
Titania Corp., California.....	XI. 111
Tocco, Frankreich.....	IX. 101
Toyo Katsu K.K. Osaka, Japan.....	I. 15
Ube Chisso Kogyo K.K., Japan.....	III. 30; XV. 128
Union Chimique Belge, Brüssel.....	III. 29; IX. 101
Verein für chem. und metallurgische Produktion, Aussig.....	VII. 73; XI. 110
Vibrans, Uefingen.....	XIV. 121
Violet, Belgien.....	II. 24
Vogel, Essen.....	XV. 125
Voigt, Gleiwitz.....	VII. 75
Dr. Vorländer und Dr. Lainau, Halle.....	VII. 73
Vorster & Grünenberg, Kalk-Köln.....	II. 16
Wagner, Dahlhausen.....	I. 9
Weber.....	II. 25
Wehlstein, Bamberg.....	II. 17
Wendriner, Zabrze.....	XV. 123
West & Jaques, Liverpool.....	V. 52
Wetial, Paris.....	VII. 76
Dr. Weymann, England.....	I. 12
Rud. Wilhelm, Altesessen.....	II. 26
Wilke, Essen.....	XV. 127
Wilke & Electra, Essen.....	XV. 128
P.E. Williams, Essex.....	I. 8
Wilton, England.....	I. 4

Winterhalls A.G., Kassel.....XI. 110
Wolkowitz, Russland.....VI. 57
Young, London.....VII. 58
Zimmermann & Jansen, Buren.....II. 26
Zimpell, Stettin.....I. 7

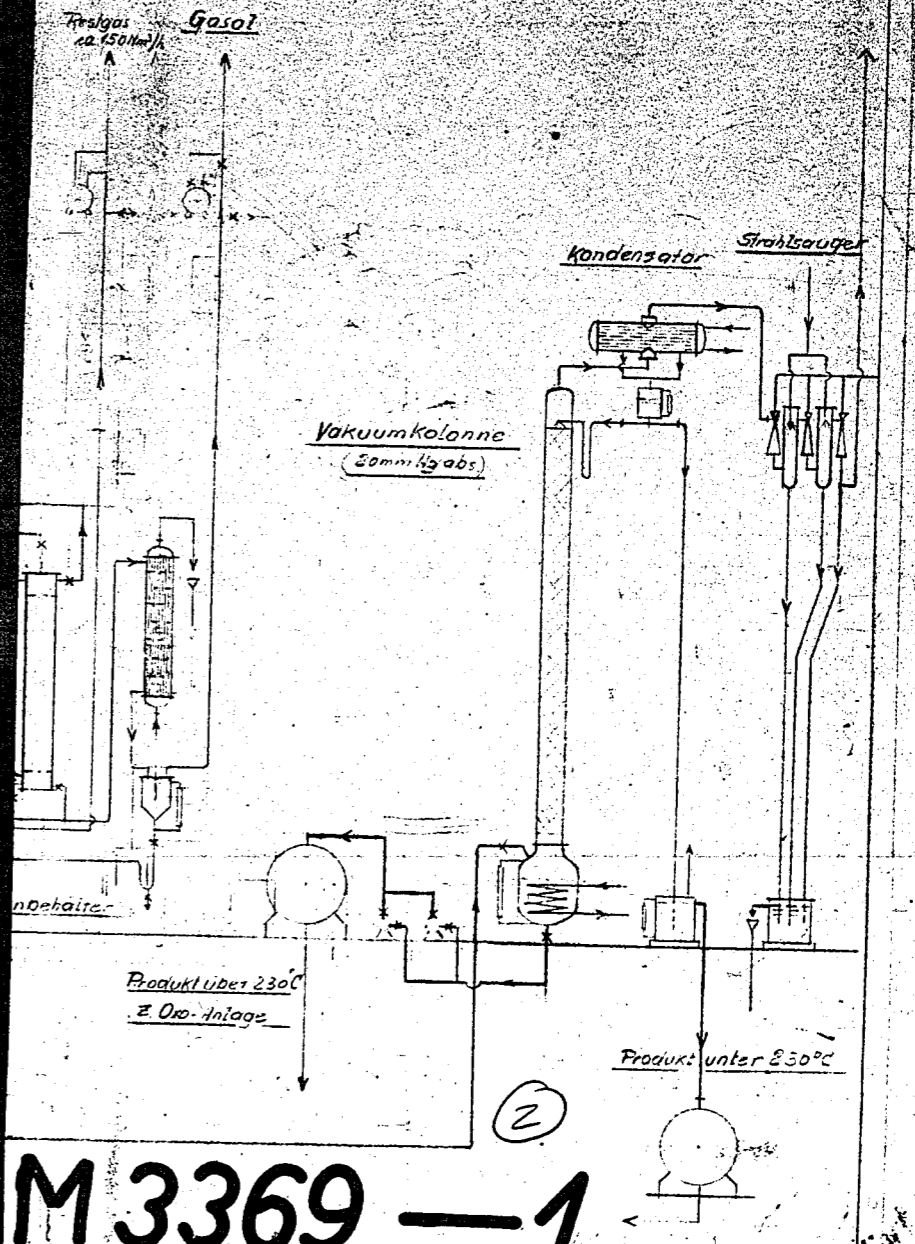
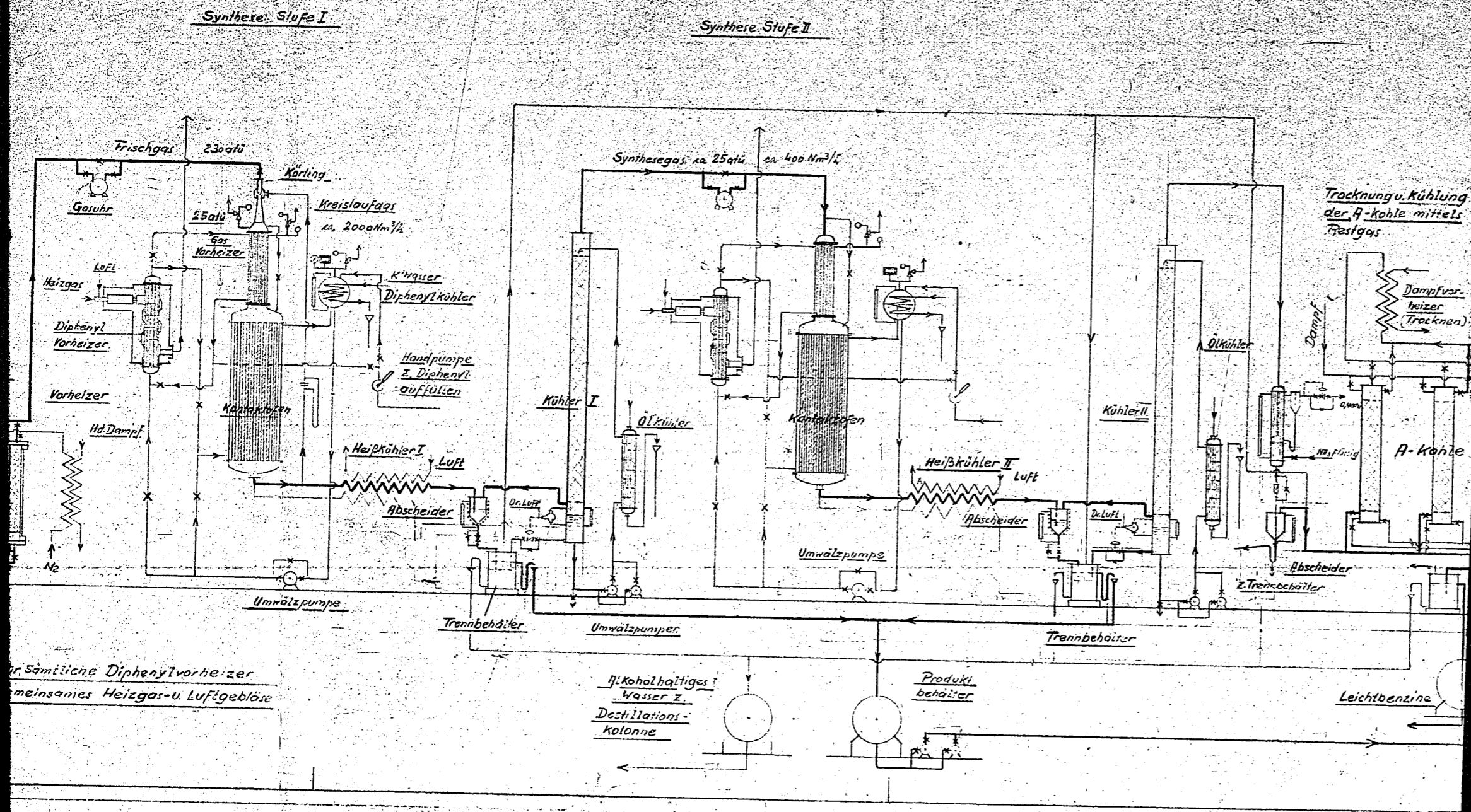
Abgeschlossen
Leuna, den 15. September 1944

H. Thissen



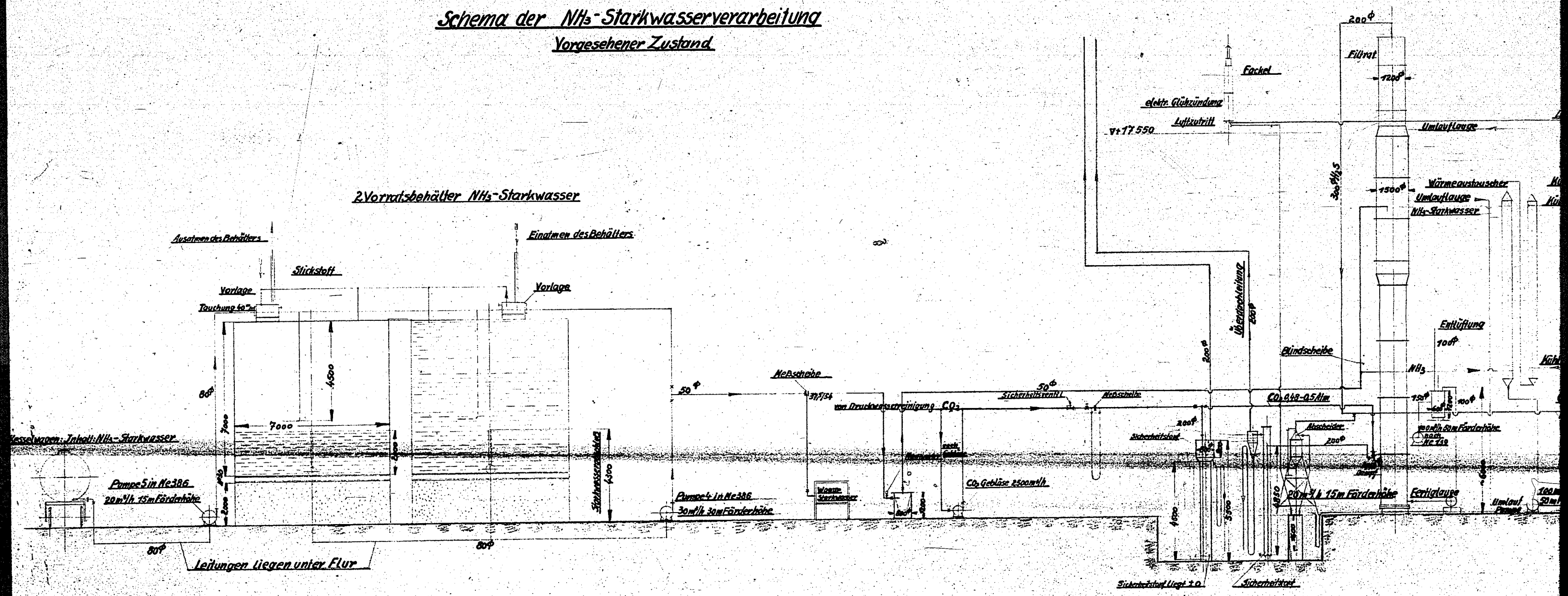
305407 19640 H 20 6 40 2 2 11 97 22 Jan 1943
 K. W. Sy - Versuchsanlage ca 750 Jahn (Robert Ley Platz)
 30 April 1943

POOR COPY 2



M 3369 — 1

Schema der NH₃-Starkwasserverarbeitung
Vorgesehener Zustand



Schema der

Mer NH₃-Starkw

Ein

Yo

Ein

Yo

Ein

Yo

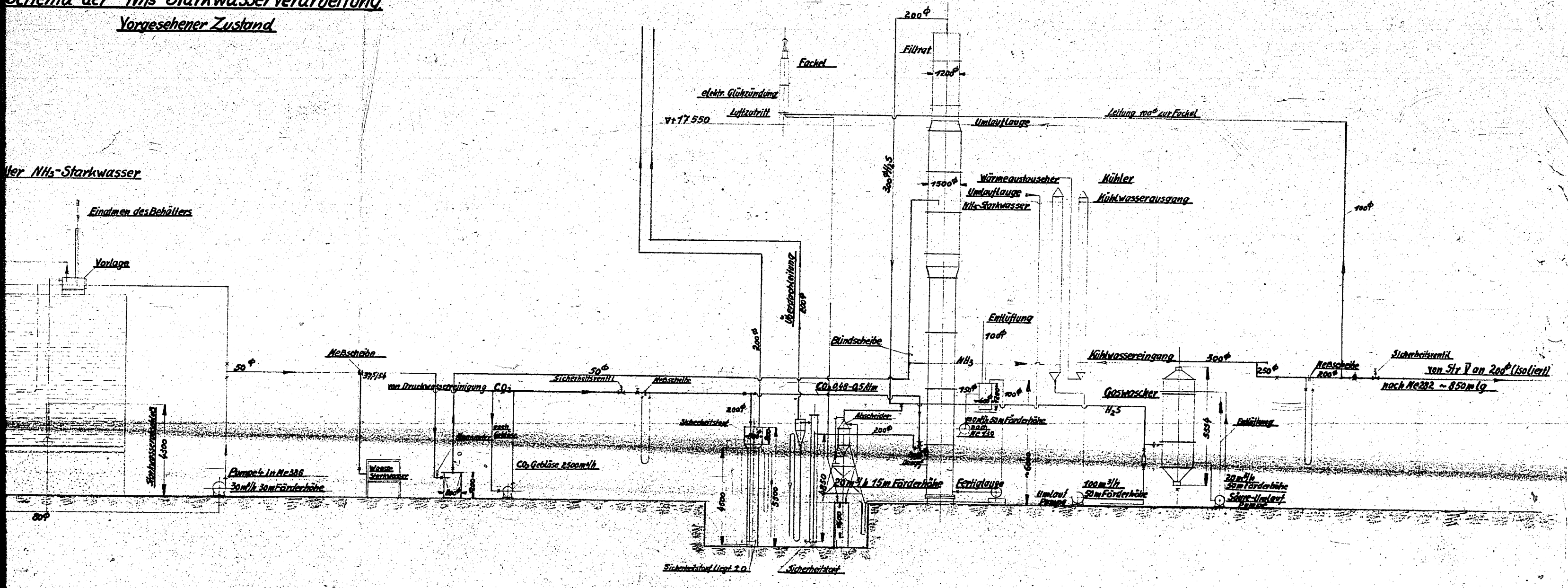
Ein

Yo

Ein

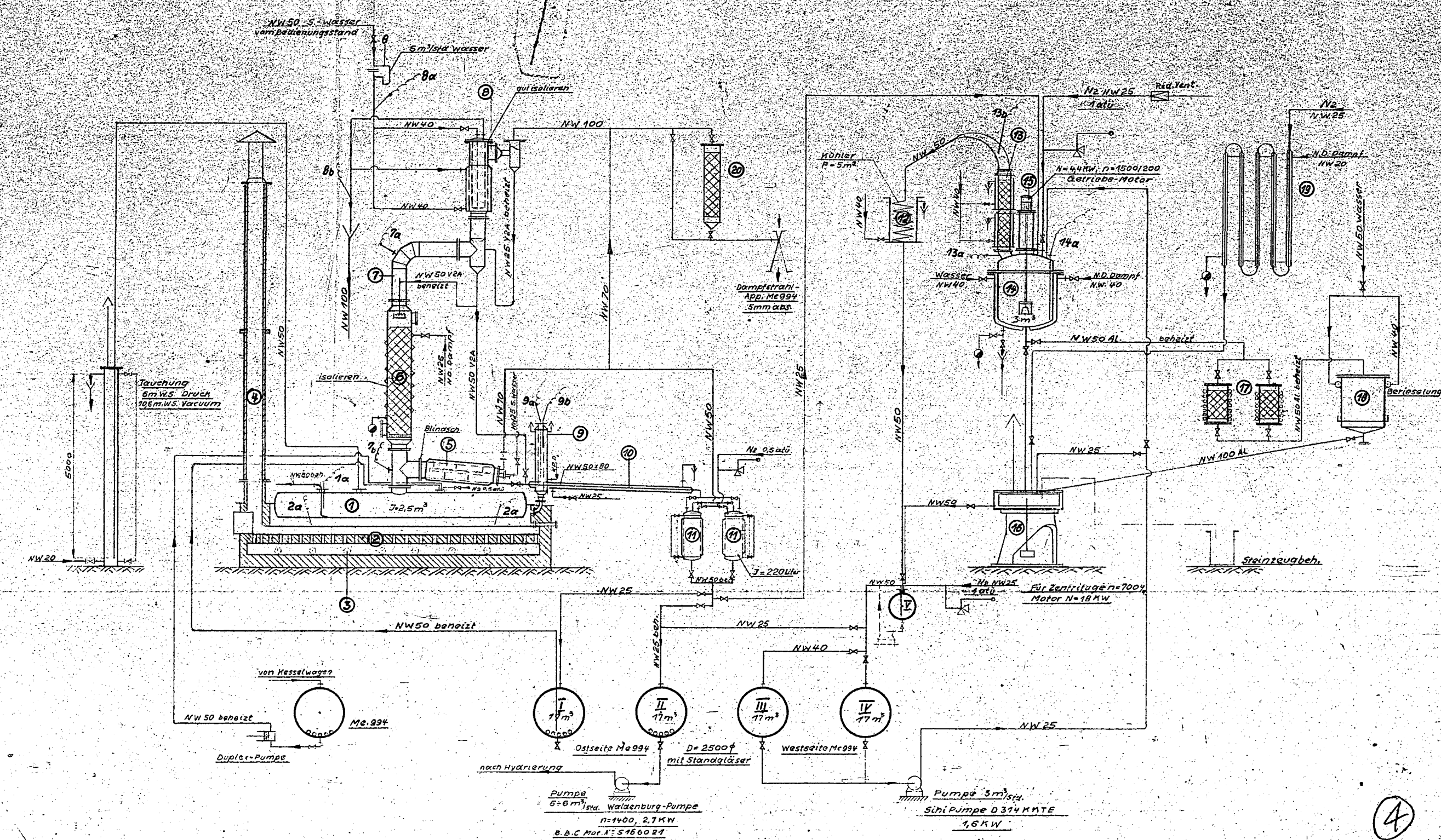
Yo

Schema der NH₃-Starkwasserverarbeitung
Vorgesehener Zustand



3
M 10861 -2

31688



I	Destillat	
II	Vorlauf und Zwischenbehälter	
III	Lösungsmittel und Fräsöl	
IV	Lösungsmittel	
V	Zwischenbehälter	
1	Blase, 700* x 6500	M 8936-2
2	Feuerung	FZ 1A M 994
3	Brenner	M 3985-8
4	Kamin und Unterstüzung	M 9736-2
5	Mantelkühler 400*, F=3m²	M 7762-4
6	Kolonnenrohr 700* x 4000	M 7972-4
7	Rohre 400*	M 9712-2
8	Taschenkühler emailliert, F=45*	
9	Terphenyl-Kühler 150* x 200* x 2000	
10	Kühlmantelrohr oder Röhrenk.	
11	Vakuum-Vorlagen 500*	M 8995-2
12	Schlangenkühler, F=5m²	
13	Emaill. Rohr 400* mit Kühlmantel	
14	Rührbehälter	ME 23645-2
15	Antrieb mit Höschrührer	M 9048-2
16	Zentrifuge	
17	Kiesfilter 600 φ, Al. ausgesch.	M 7344-4
18	Kristallisierbeh. Al. m. Holz.	M 4054+8
19	Stickstoff-Vorwärmer	
20	A-Köhle-Turm	

1a	Thermo-Elem. 150° + 300 m Alarm	Multi
2a	2 Thermo-Elem. 370°	Multi
7a+b	2 Thermo-Elem. 250°	
8a	1 Widerst. Thermom. 15-20°	Multi
8b	1 Widerst. Thermom. 20-30°	Multi
9a+b	2 Widerst. Thermom. 120°	
13a+b	2 Widerst. Thermom. 90°	
14a	1 Widerst. Thermom. 90°	
8	Mengenmess. 5 m³ Wasser	

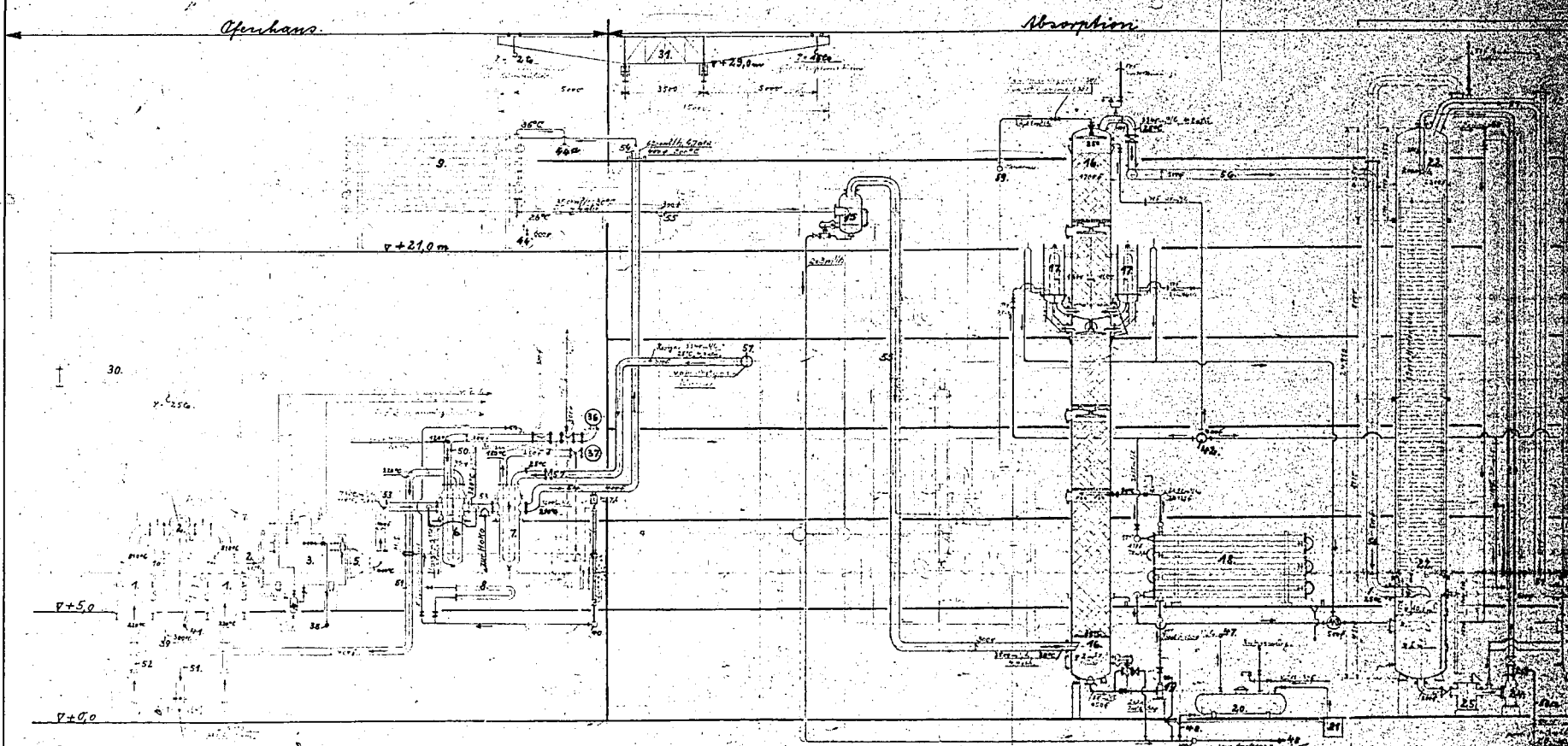
Schema für Brenzkatechin in Me 994

M 9804-2

POOR COPY

4

Zugehörige Zeichnungen	Zohg. Nr.
Aufstellung der Apparatur	M. 2983-1
"	M. 2984-1
Lageplatz 1:500	M. 3605-2

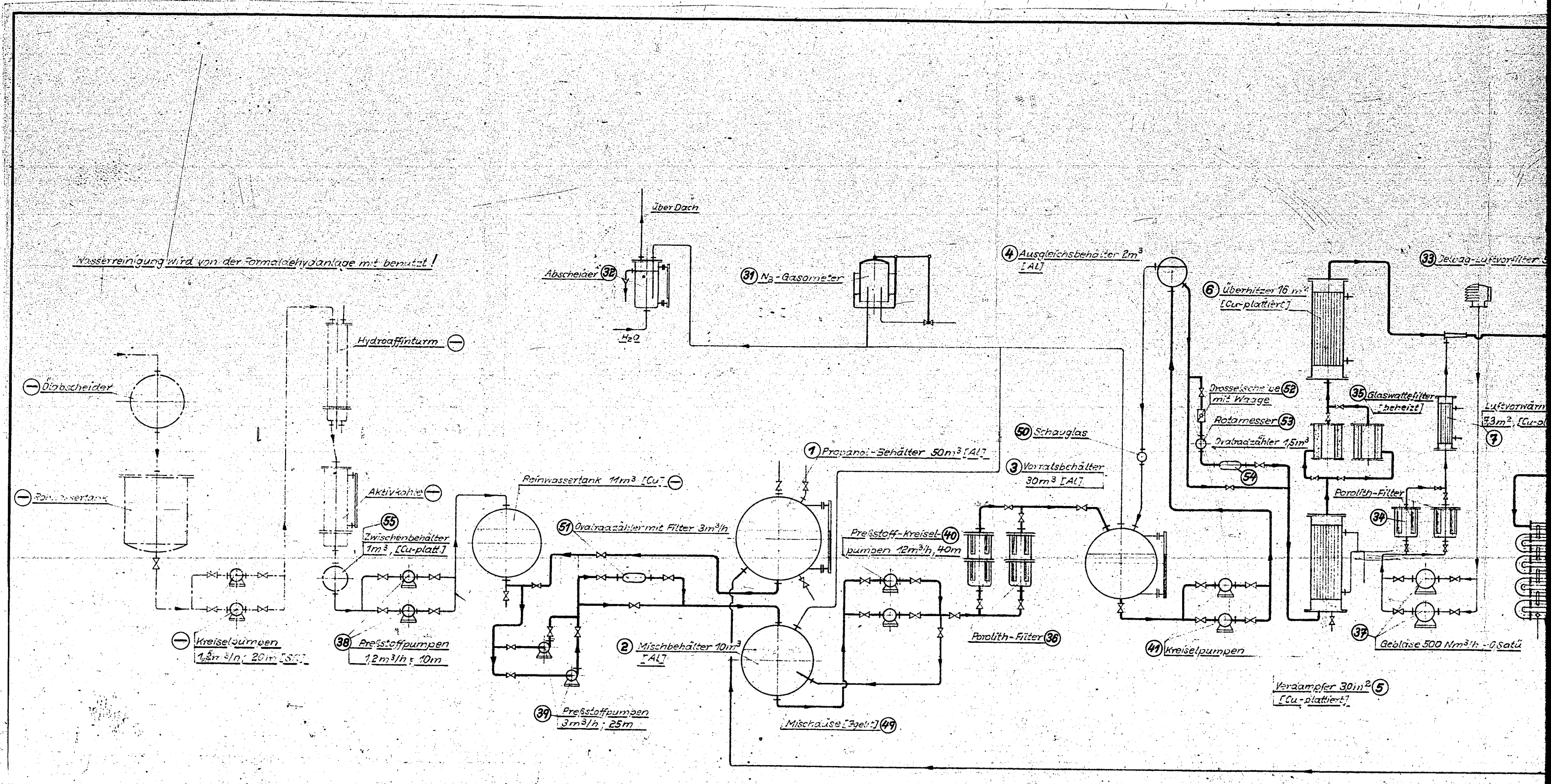


Stückliste für 2 Ofengruppen:

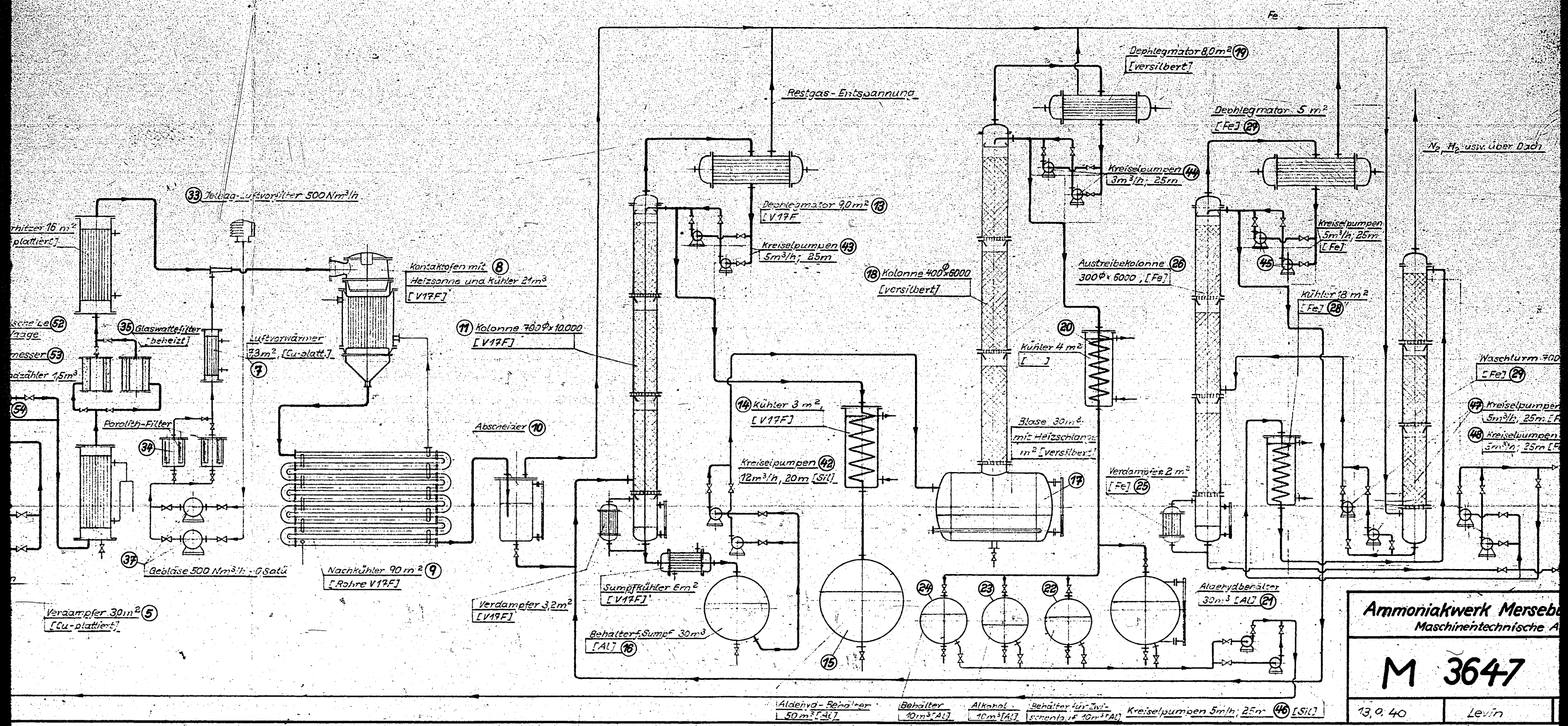
Nr.	Menge	Bezeichnung	Material	Größe	Druck	Werkstoff	Größe	Menge	Bezeichnung	Material	Größe	Druck	Werkstoff	Größe	Menge	Bezeichnung	Material	Größe	Druck	Werkstoff	Größe	Druck	Werkstoff		
1.	8	Öfen 1050x1050, 8 Stilleplatten, 2 Kesselrohre	St 37	1050x1050		St 37	1050x1050	19	1	Wasser-Heizungspumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	36	1	Frühgasleitung 200 F, in 450 mm, isoliert	Eisen								
2.	2	Wasser-Heizungspumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100		St 37	1100	20	1	Wasser-Heizungspumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	37	1	Wasser-Heizungspumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100							
3.	2	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	21	1	Wasser-Heizungspumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	38	1	Kesselrohrwasserleitung, 100 F, 250 mm, isoliert	Eisen								
4.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	22	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	39	1	Hochdruckwasserleitung, 200 F, 100 mm, 1700 mm	Eisen								
5.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	23	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	40	1	Zusatzleitung, 300 F, 200 mm, isoliert, 2 Muffen	Eisen								
6.	2	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	24	2	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	41	1	Zündgasleitung, 100 F, 100 mm	Eisen								
7.	2	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	25	2	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	42	1	Sauerwasserleitung, 200 F, 100 mm, (Frühgas)	Eisen								
8.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	26	2	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	43	1	Sauerwasserleitung, 200 F, 100 mm, (Frühgas)	Eisen								
9.	2	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	27	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	44	1	Kalkwasserleitung, 100 F, 100 mm	Eisen								
10.	2	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	28	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	45	1	Zusatzleitung, 300 F, 100 mm	Eisen								
11.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	29	2	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	46	1	Triebwasserleitung, 50 F, 400 mm, (Frühgas)	Eisen								
12.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	30	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	47	1	Vacuumleitung, 80 F, 100 mm	Eisen								
13.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	31	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	48	1	Sauerwasserleitung, 100 F, 100 mm	Eisen								
14.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	32	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	49	1	Sauerwasserleitung, 100 F, 100 mm	Eisen								
15.	2	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	33	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	50	1	Leitung, 300 F, von 100 mm nach Frischgasleitung	Eisen								
16.	2	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	34	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	51	2	Leitung, 300 F, von 100 mm nach Frischgasleitung	Eisen								
17.	4	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	35	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	52	1	Leitung, 300 F, von 100 mm nach Frischgasleitung	Eisen								
18.	1	Sammelbehälter 2200 F, 1700 kg, 1200 mm Durchmesser	St 37	2200x1700		St 37	2200x1700	36	1	Kalkwasserpumpe S.D. 913, 1100 W, 1100 F.H.	St 37	1100	Wasser	53	1	Leitung, 300 F, von 100 mm nach Frischgasleitung	Eisen								

Betrieb: Nr. 267. Schema für Verbrennung in Absorption, Leistung pro Ofengruppe 25 t/h N in NH3.

POOR COPY 5



POOR
COPY



POOR COPY 6

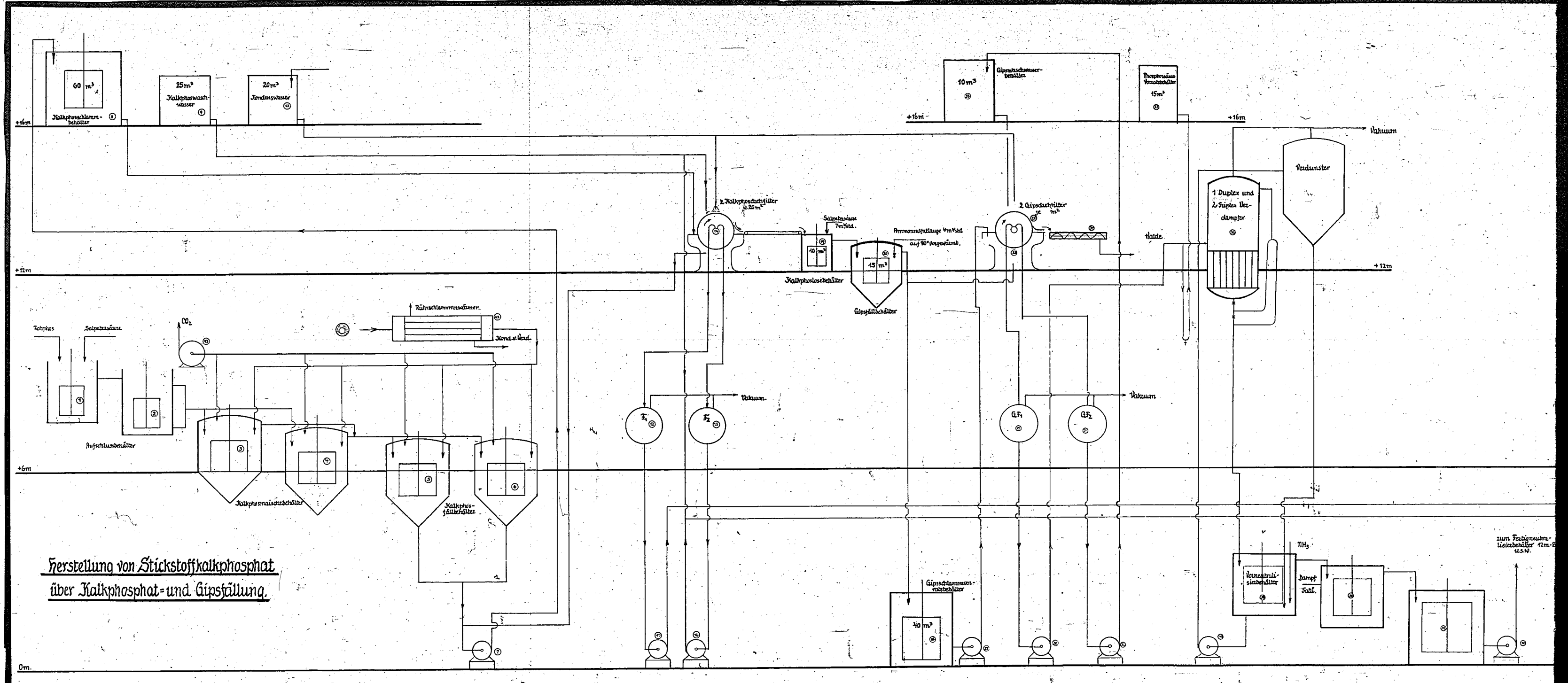
31670

10 x 9000

30. Benötigt für
Mischwasser
[Fe]

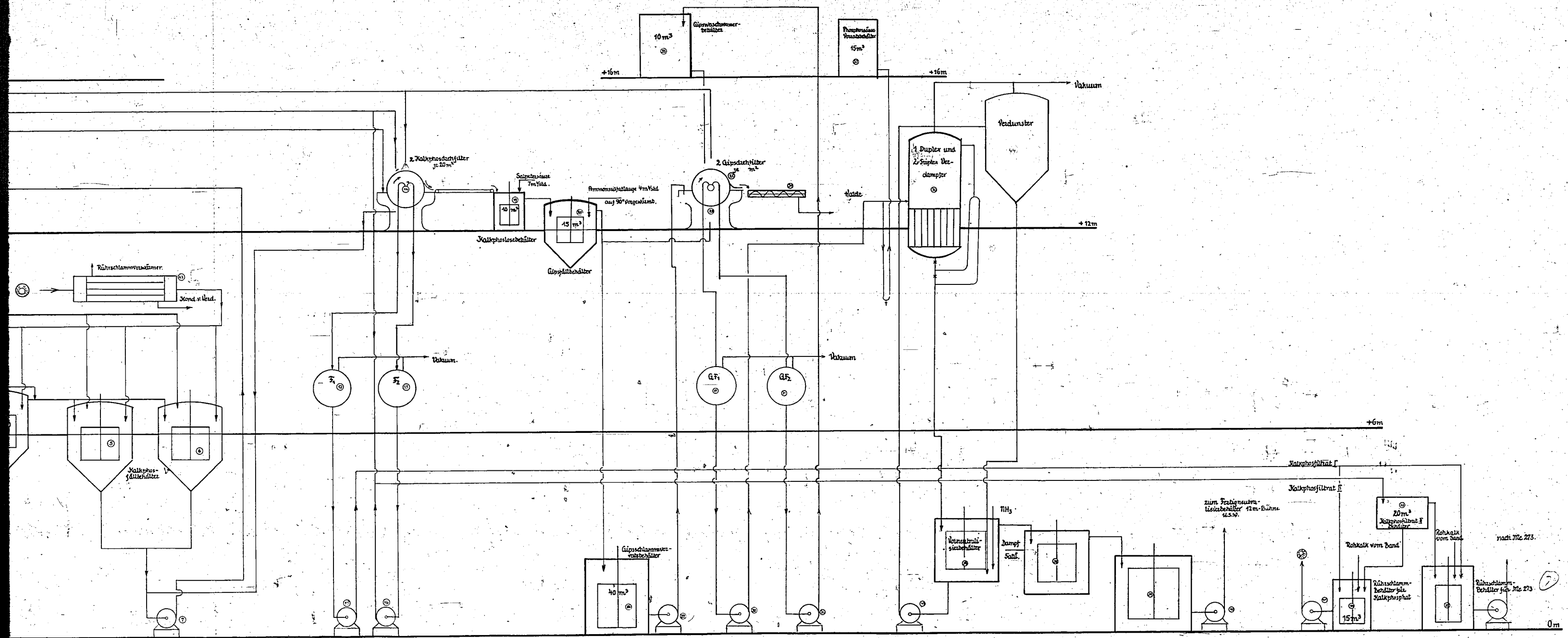
erg G.m.b.H.
teilung

1



Herstellung von Stickstoffkalkphosphat
über Kalkphosphat- und Gipsfällung.

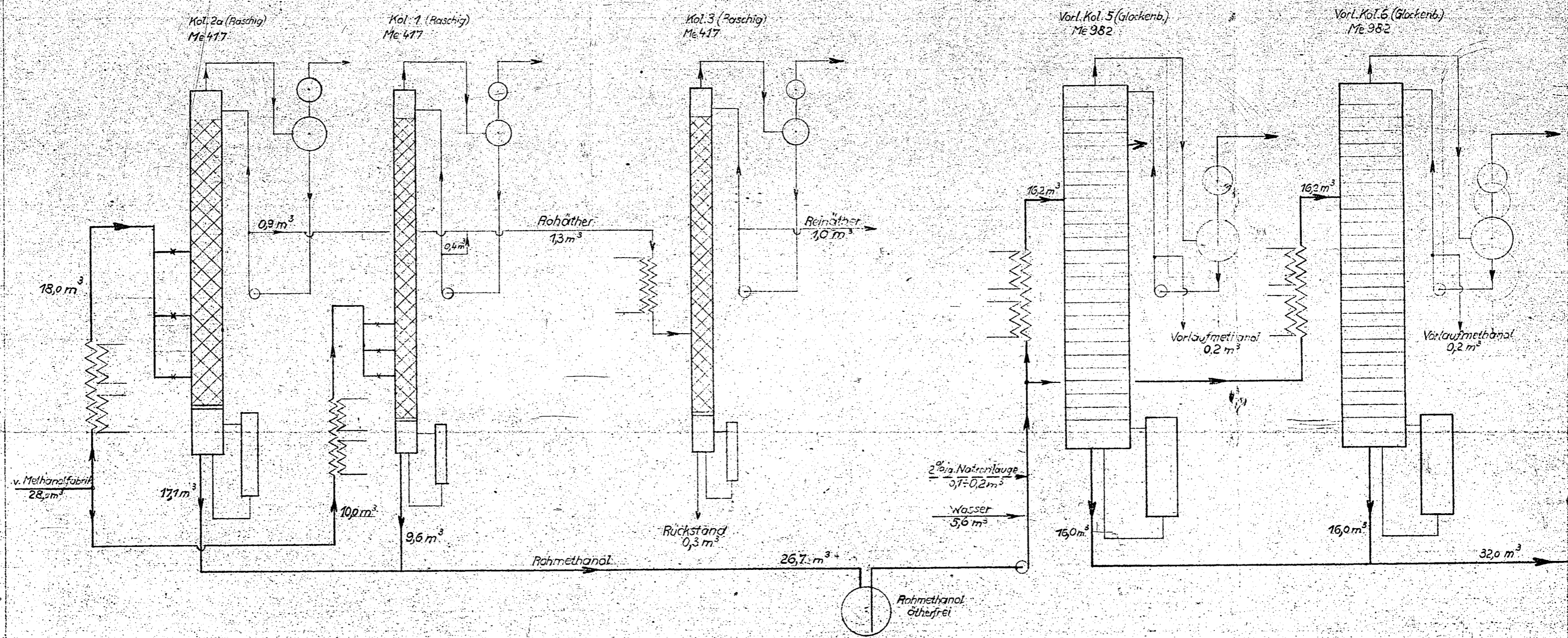
31671



№ 139/11137 29.10.37

M. 1857

Jetzige Fahrweise zur Herstellung von Rein-Methanol

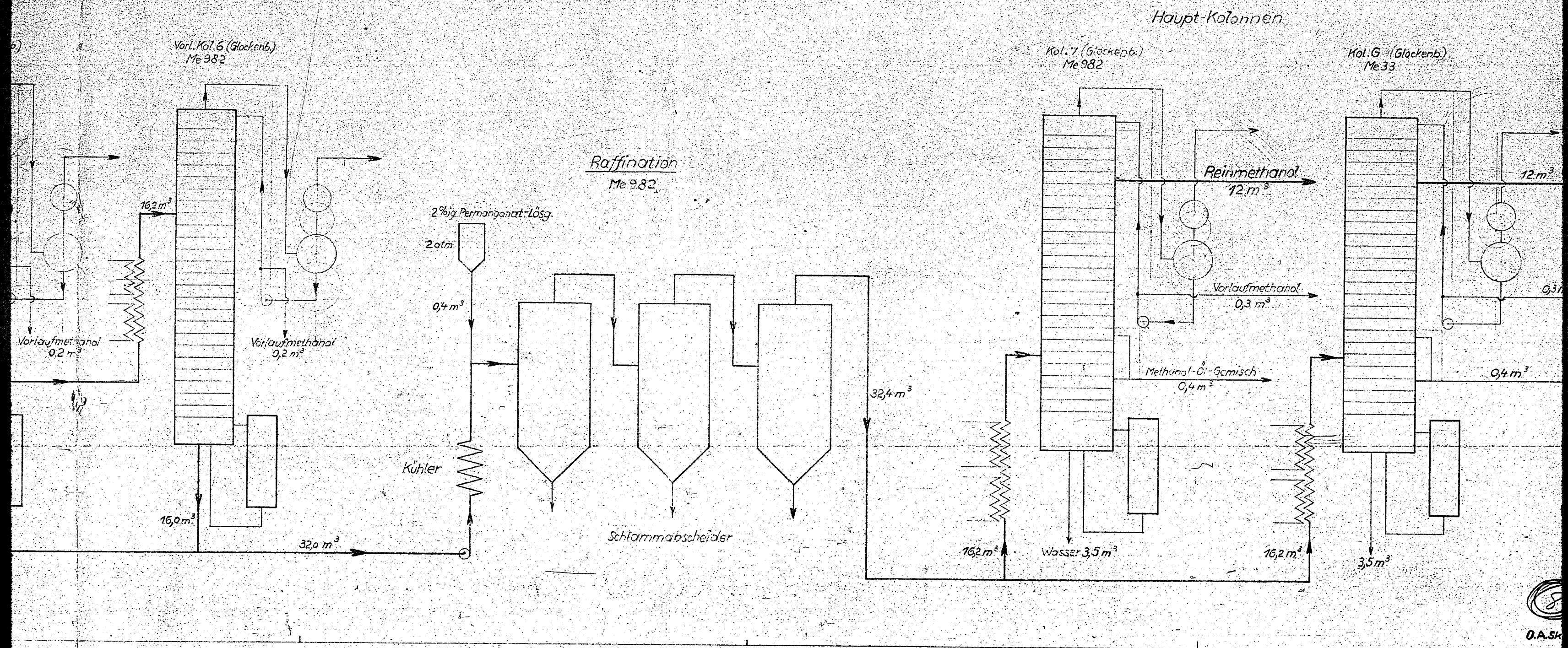


1. Juli 1942

POOR COPY

8

weise zur Herstellung von Rein-Methanol aus ätherhaltigem Roh-Methanol.



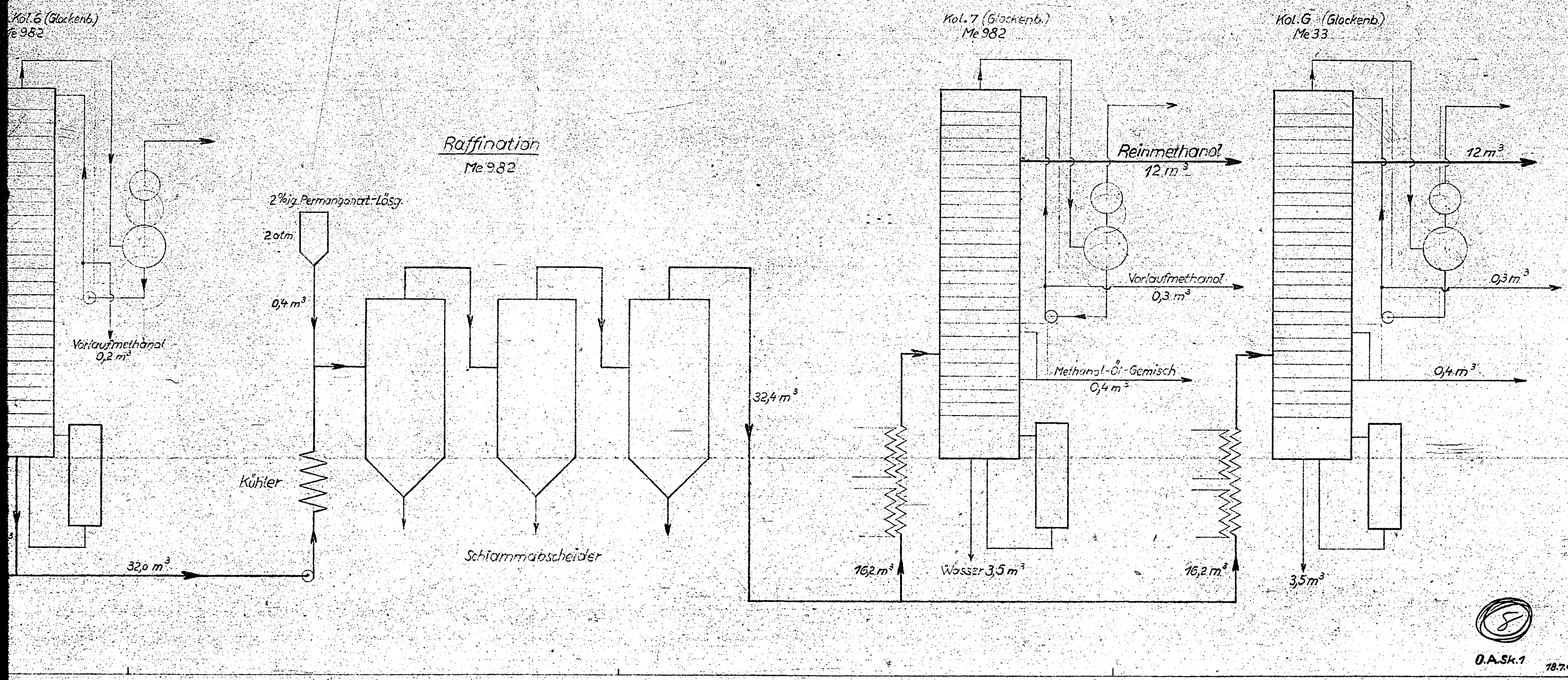
POOR COPY

8

316

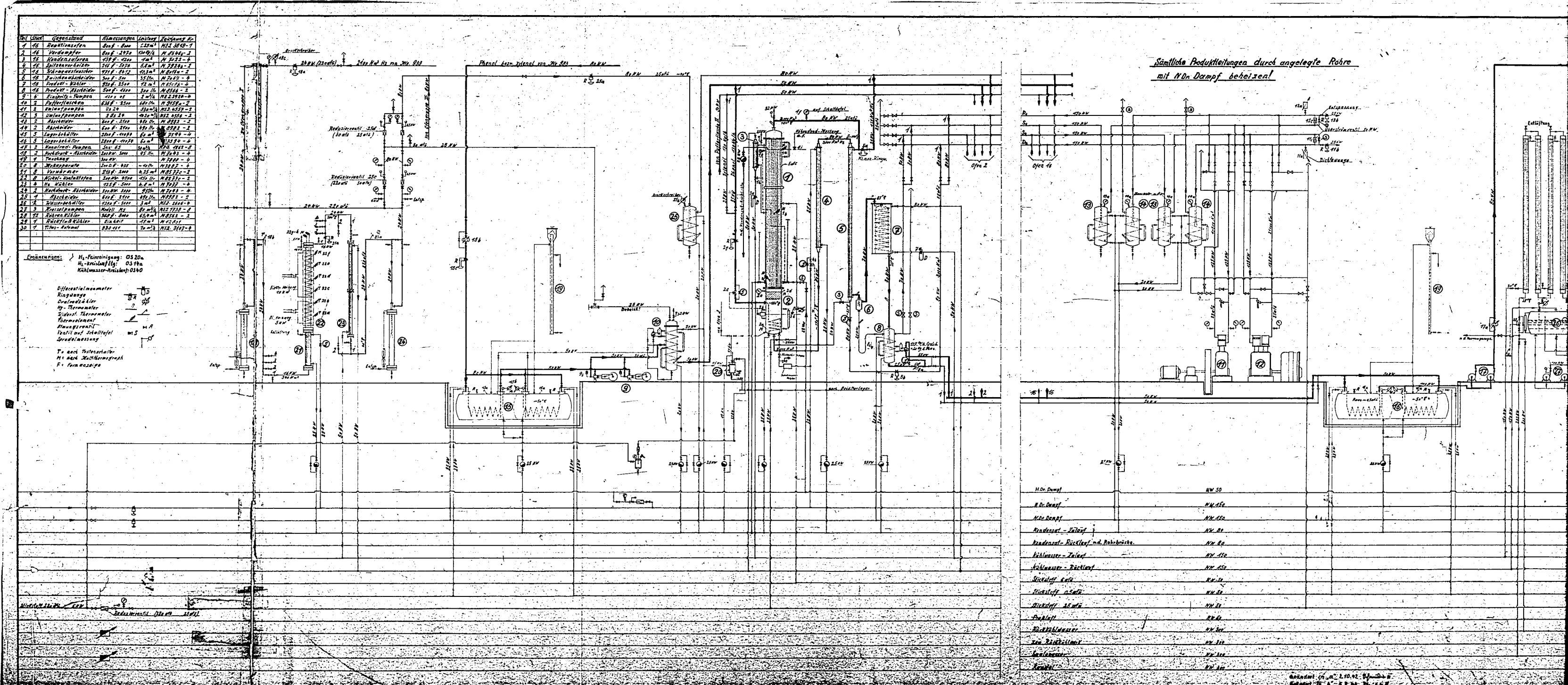
Herstellung von Rein-Methanol aus ätherhaltigem Roh-Methanol.

31672



1	16	Reinmethanol	12 m³
2	16	Vorlaufmethanol	0,3 m³
3	16	Methanol-Oil-Gemisch	0,4 m³
4	16	Wasser	3,5 m³
5	16	2%ig Permanganat-Lösg.	0,4 m³
6	16	Vorlaufmethanol	0,2 m³
7	16	Reinmethanol	12 m³
8	16	Vorlaufmethanol	0,3 m³
9	16	Methanol-Oil-Gemisch	0,4 m³
10	16	Wasser	3,5 m³
11	16	2%ig Permanganat-Lösg.	0,4 m³
12	16	Vorlaufmethanol	0,2 m³
13	16	Reinmethanol	12 m³
14	16	Vorlaufmethanol	0,3 m³
15	16	Methanol-Oil-Gemisch	0,4 m³
16	16	Wasser	3,5 m³
17	16	2%ig Permanganat-Lösg.	0,4 m³
18	16	Vorlaufmethanol	0,2 m³
19	16	Reinmethanol	12 m³
20	16	Vorlaufmethanol	0,3 m³
21	16	Methanol-Oil-Gemisch	0,4 m³
22	16	Wasser	3,5 m³
23	16	2%ig Permanganat-Lösg.	0,4 m³
24	16	Vorlaufmethanol	0,2 m³
25	16	Reinmethanol	12 m³
26	16	Vorlaufmethanol	0,3 m³
27	16	Methanol-Oil-Gemisch	0,4 m³
28	16	Wasser	3,5 m³
29	16	2%ig Permanganat-Lösg.	0,4 m³
30	16	Vorlaufmethanol	0,2 m³

POOR COPY



Nr.	Bezeichnung	Material	Maßstab	Verzeichnis
1	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-1
2	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-2
3	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-3
4	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-4
5	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-5
6	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-6
7	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-7
8	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-8
9	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-9
10	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-10
11	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-11
12	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-12
13	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-13
14	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-14
15	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-15
16	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-16
17	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-17
18	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-18
19	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-19
20	Reaktor	St 37	1:10	N 1001-20

H₂-Furnierung: 03.20a
 H₂-Anschluß: 03.19a
 Kalkulator: 01.10

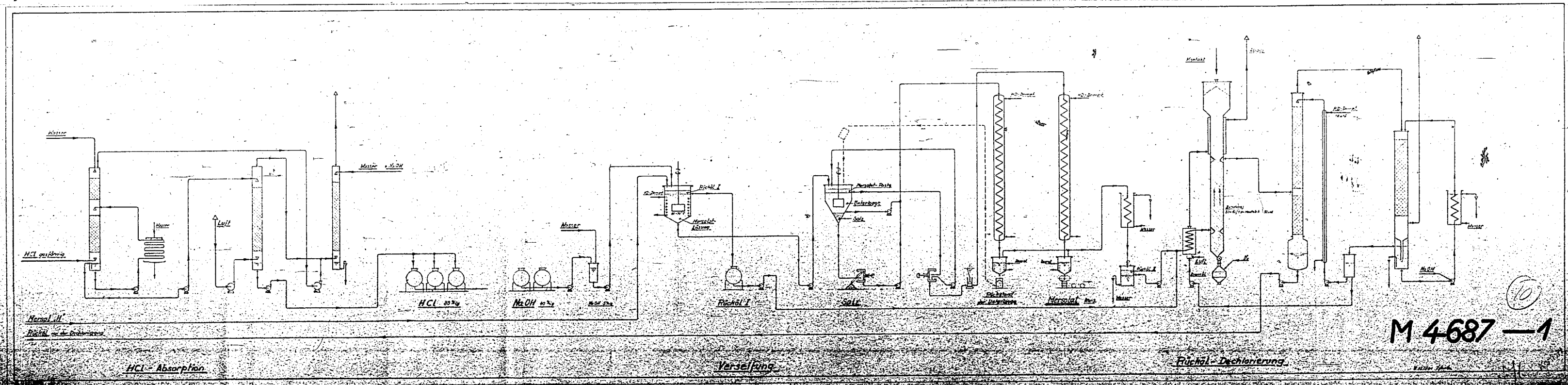
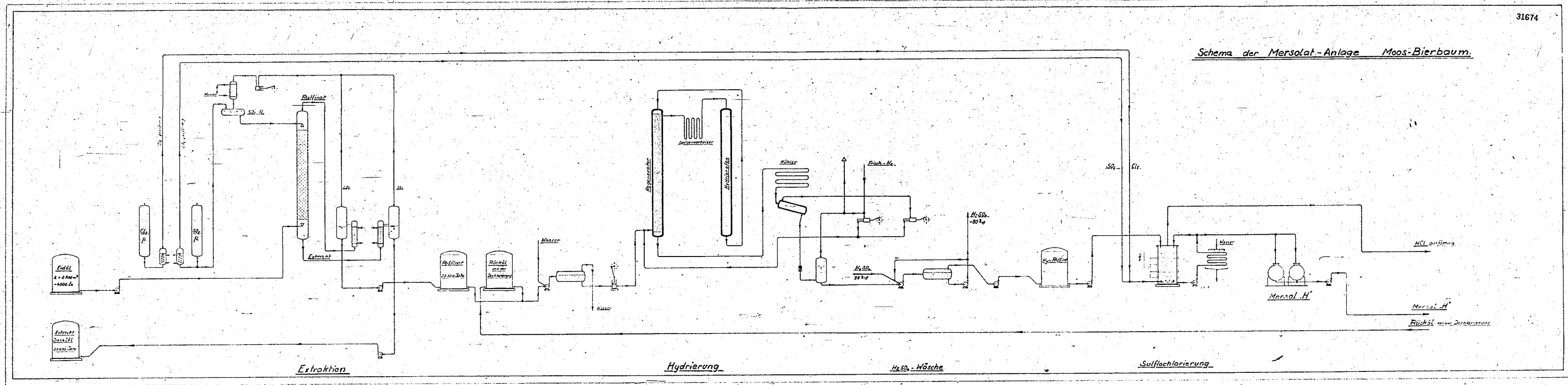
Differentialmanometer
 Ringausgang
 Differential
 Dp-Thermometer
 Spezial-Thermometer
 Manometer
 Manometer
 Ventile und Ventile
 Ventile

Sämtliche Produktleitungen durch angelegte Röhre mit No. Dampf beheizt

H ₂ O-Dampf	NW 50
H ₂ O-Dampf	NW 51
H ₂ O-Dampf	NW 52
Kondensat - Zuleit.	NW 53
Kondensat - Rücklauf - u. Rohabtrieb	NW 54
Kühlerwasser - Zuleit.	NW 55
Kühlerwasser - Rücklauf	NW 56
Siedstoff - Zuleit.	NW 57
Siedstoff - Rücklauf	NW 58
Siedstoff - Zuleit.	NW 59
Siedstoff - Rücklauf	NW 60
Siedstoff - Zuleit.	NW 61
Siedstoff - Rücklauf	NW 62
Siedstoff - Zuleit.	NW 63
Siedstoff - Rücklauf	NW 64
Siedstoff - Zuleit.	NW 65
Siedstoff - Rücklauf	NW 66
Siedstoff - Zuleit.	NW 67
Siedstoff - Rücklauf	NW 68
Siedstoff - Zuleit.	NW 69
Siedstoff - Rücklauf	NW 70

31674

Schema der Mersolat-Anlage Moos-Bierbaum.

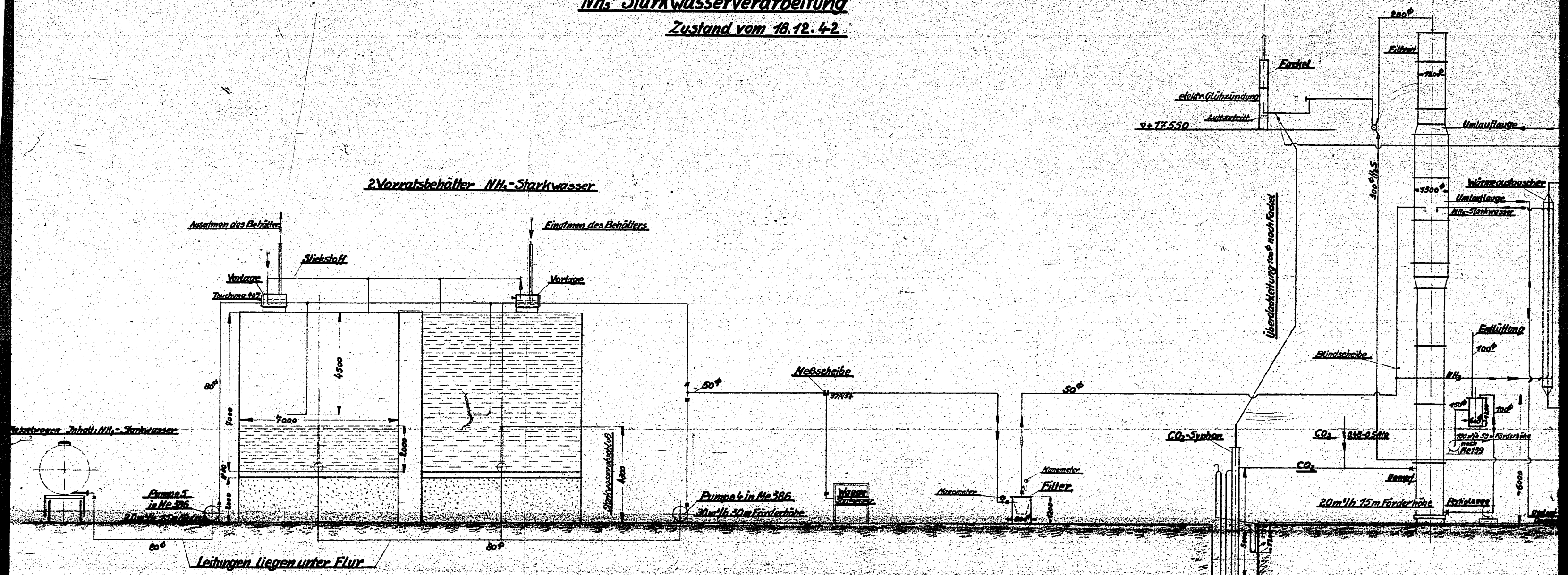


M 4687-1

Schema der H₂S-Fabrikation in Me 386

NH₃-Starkwasserverarbeitung

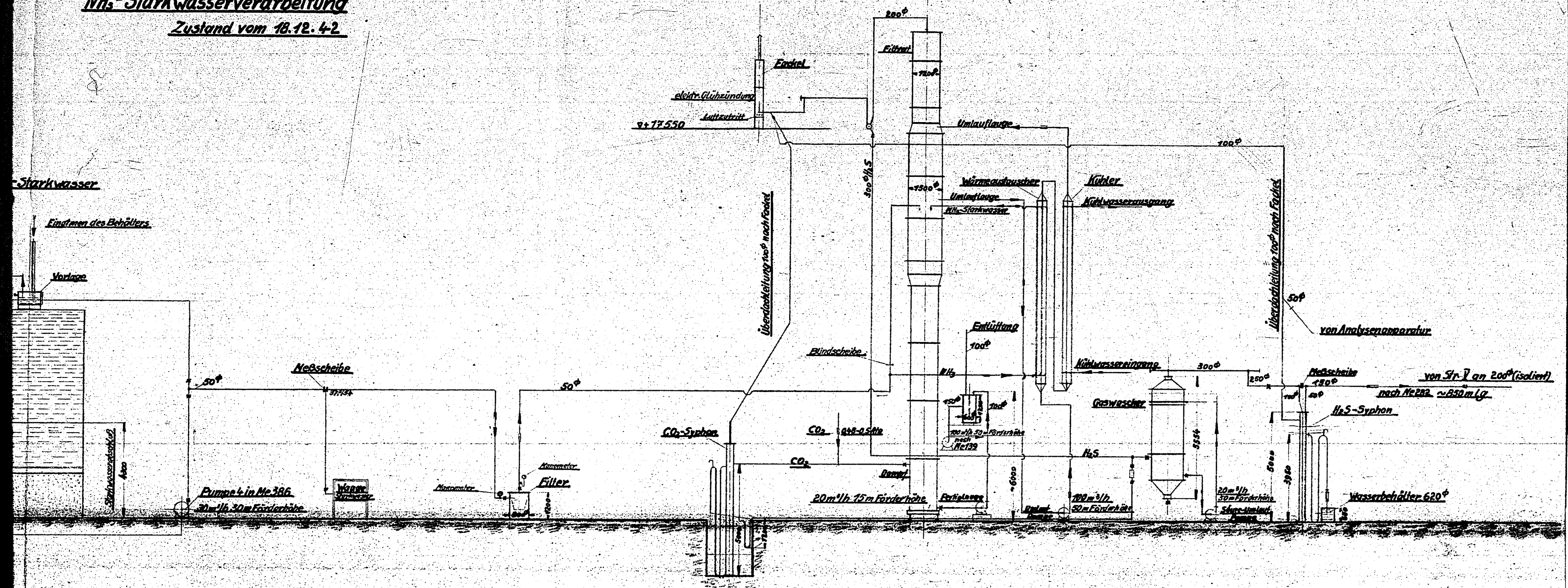
Zustand vom 18.12.42



14 Jan. 1943

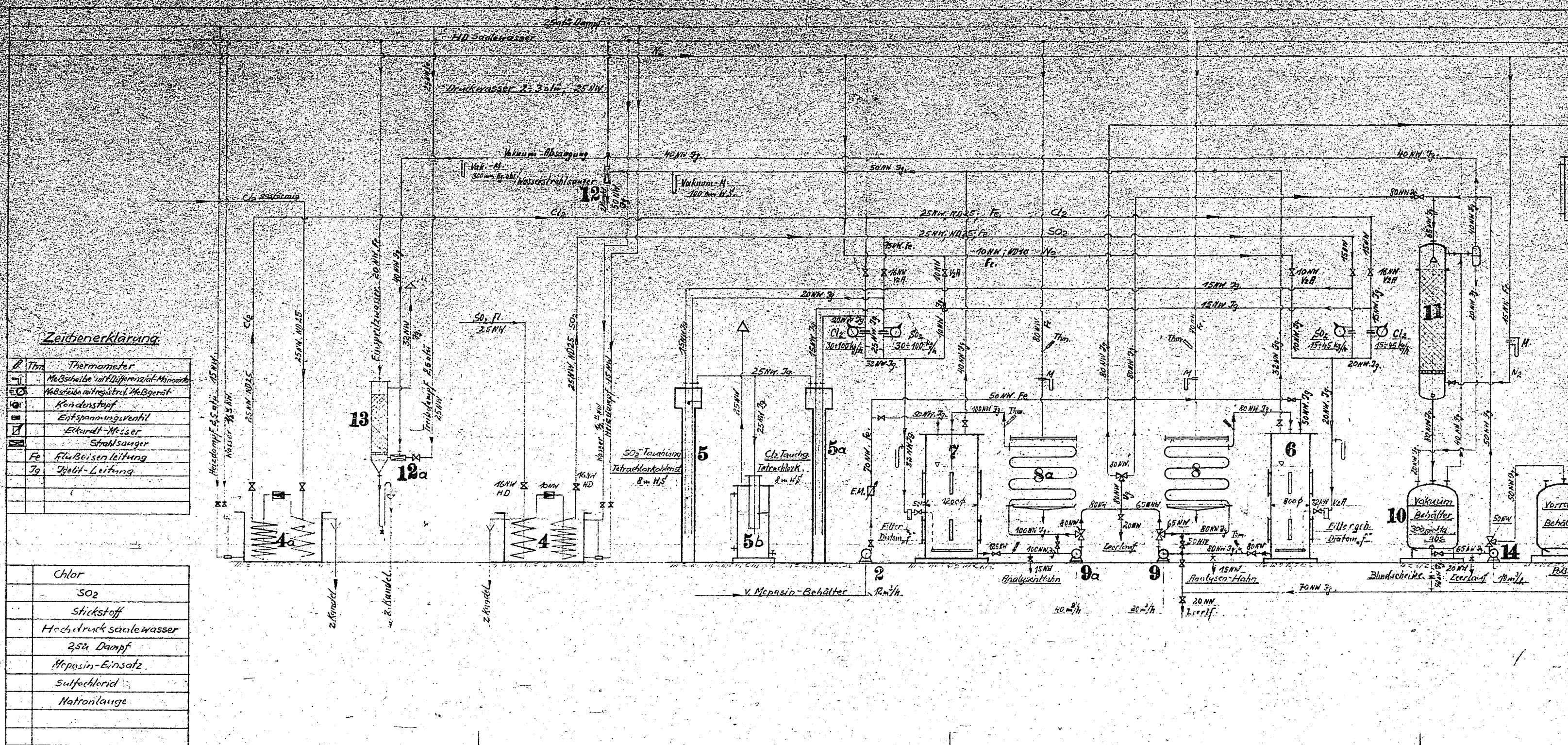
POOR COPY

Schema der H₂S-Fabrikation in Me 386
NH₃-Starkwasserverarbeitung
Zustand vom 18.12.42



M 10811 - 2

POOR COPY



Thm	Thermometer
M	Messschalter mit Differenzial-Merkmale
EO	Hörschleife mit registrier. Meßgerät
K	Kondensator
E	Entspannungsvorh.
Et	Etardt-Meßer
S	Strahlsauger
Fe	Flußleiterleitung
To	Tafel-Leitung

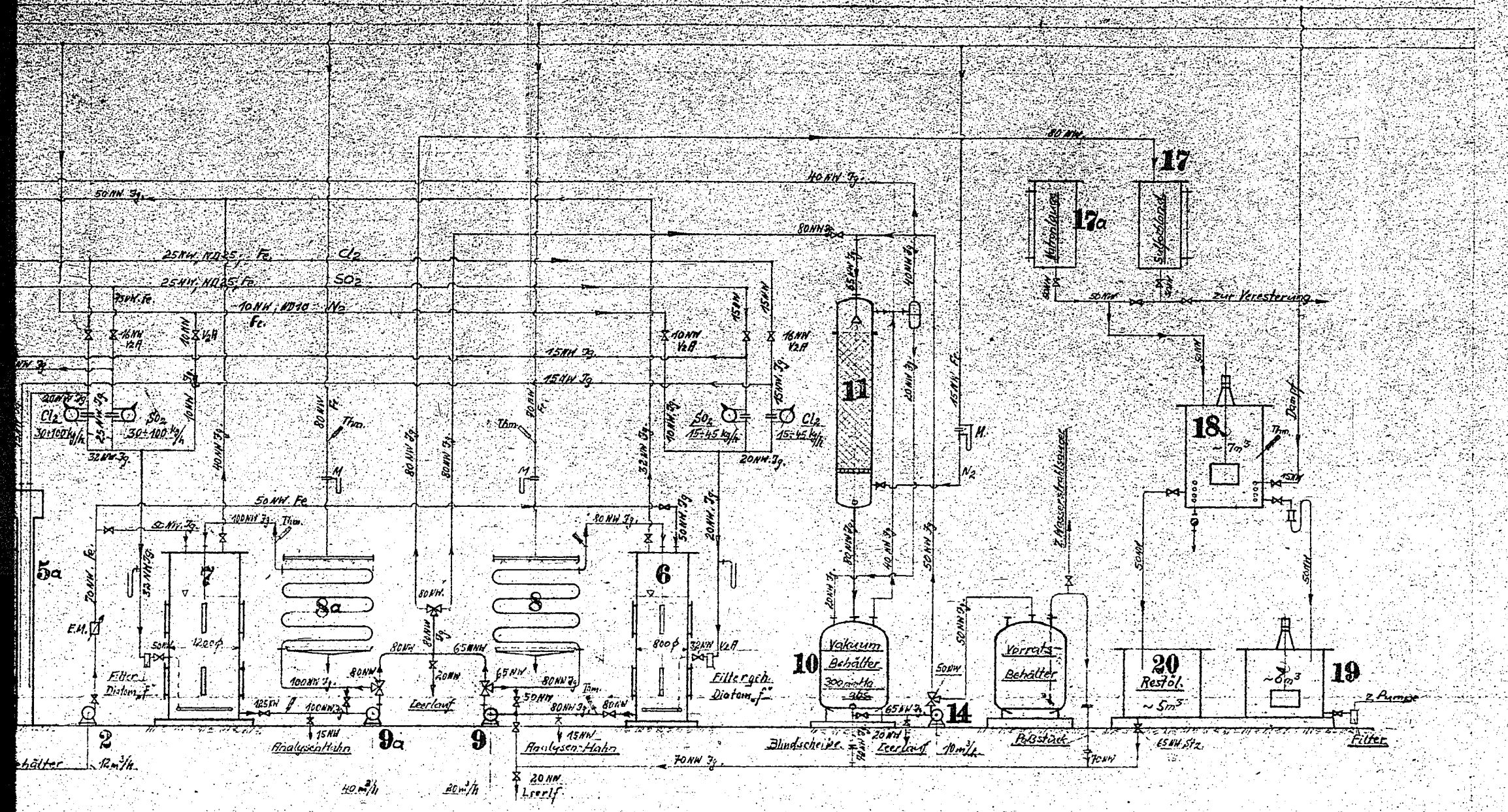
Chlor	
SO2	
Stickstoff	
Hochdruck siedewasser	
25a Dampf	
Mepasin-Einsatz	
Sulfchlorid	
Natronlauge	

POOR COPY

31676

Positionsverzeichnis

Pos. No.	Bezeichnung
2	Förderpumpe für Meqasin
4	SO ₂ -Verdampfer
4a	Cl ₂ -Verdampfer
5	SO ₂ -Tauchung
5a-5b	Cl ₂ -Tauchung bezw. Vernichter (Cl ₂)
6	Reaktionsturm 800φ
7	Reaktionsturm 1200φ
8	Rieselkühler ~ 22 m ²
8a	Rieselkühler ~ 35 m ²
9	Umwältpumpe aus. ~ 20m ³ /h
9a	" " Durax-Material ~ 40m ³ /h
10	Vakuum-Behälter
11	Rieselturm für Entgasung
12	Wasserstrahlsauger
12a	Wasserstrahlsauger
13	Einspritzkondensator
14	Umwältpumpe zur Entgasung ~ 10m ³ /h
17	Meißbehälter (Sulfoclorid)
17a	" (Natronlauge)
18	Verseifungsbehälter mit Rührwerk
19	Behälter für Sulfonat
20	Behälter für Restöl



M 2908 — 1

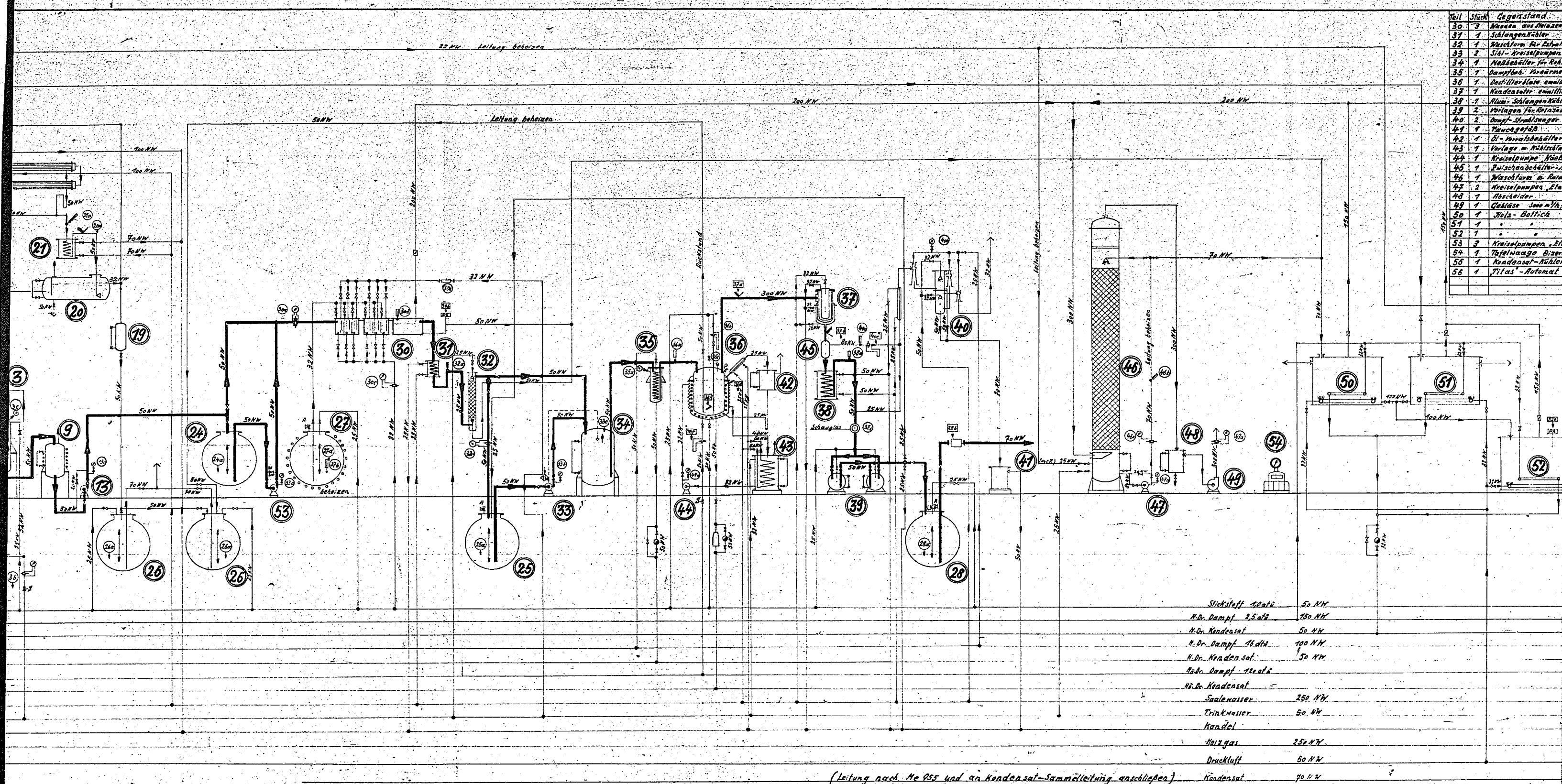
Leuna den 26. Sept. 1939

12

Schemu zur Sulfocloridanlage einschl. Verseifung Me 947

POOR COPY

12



Teil	Stück	Gegenstand
30	1	Kondensat-Sammelbehälter
31	1	Schlangenkühler
32	1	Kreiselpumpe für Edukt
33	2	Schl.-Kreiselpumpen
34	1	Heißbehälter für Rekt.
35	1	Dampfbeh. Vorwärmer
36	1	Destillierkessel emitt.
37	1	Kondensat-Sammelbeh.
38	1	Atom-Schlangenkühler
39	2	Vorlagen für Rektifiz.
40	2	Dampf-Strahlröhren
41	1	Flüssigkeit
42	1	Öl-Vorwärmer
43	1	Vorlage m. Kühlrohr
44	1	Kreiselpumpe Heiß
45	1	Flüssigkeit
46	1	Kreiselpumpe m. Rekt.
47	2	Kreiselpumpen, Edukt
48	1	Flüssigkeit
49	1	Gasölbeh. 300 m ³
50	1	Wass.-Behälter
51	1	"
52	1	"
53	2	Kreiselpumpen, Edukt
54	1	Tafelwaage Edukt
55	1	Kondensat-Kühler
56	1	Flüssigkeit

- Stickstoff-Gas 50 MW
- H.Dr. Dampf 3,5 at 150 MW
- H.Dr. Kondensat 50 MW
- H.Dr. Dampf 1 at 100 MW
- H.Dr. Kondensat 50 MW
- H.Dr. Dampf 1 at 50 MW
- H.Dr. Kondensat
- Saalewasser 150 MW
- Trinkwasser 50 MW
- Kanal
- Heizgas 252 MW
- Druckluft 50 MW
- Kondensat 70 MW

(Leitung nach Me 955 und an Kondensat-Sammelleitung anschließen)

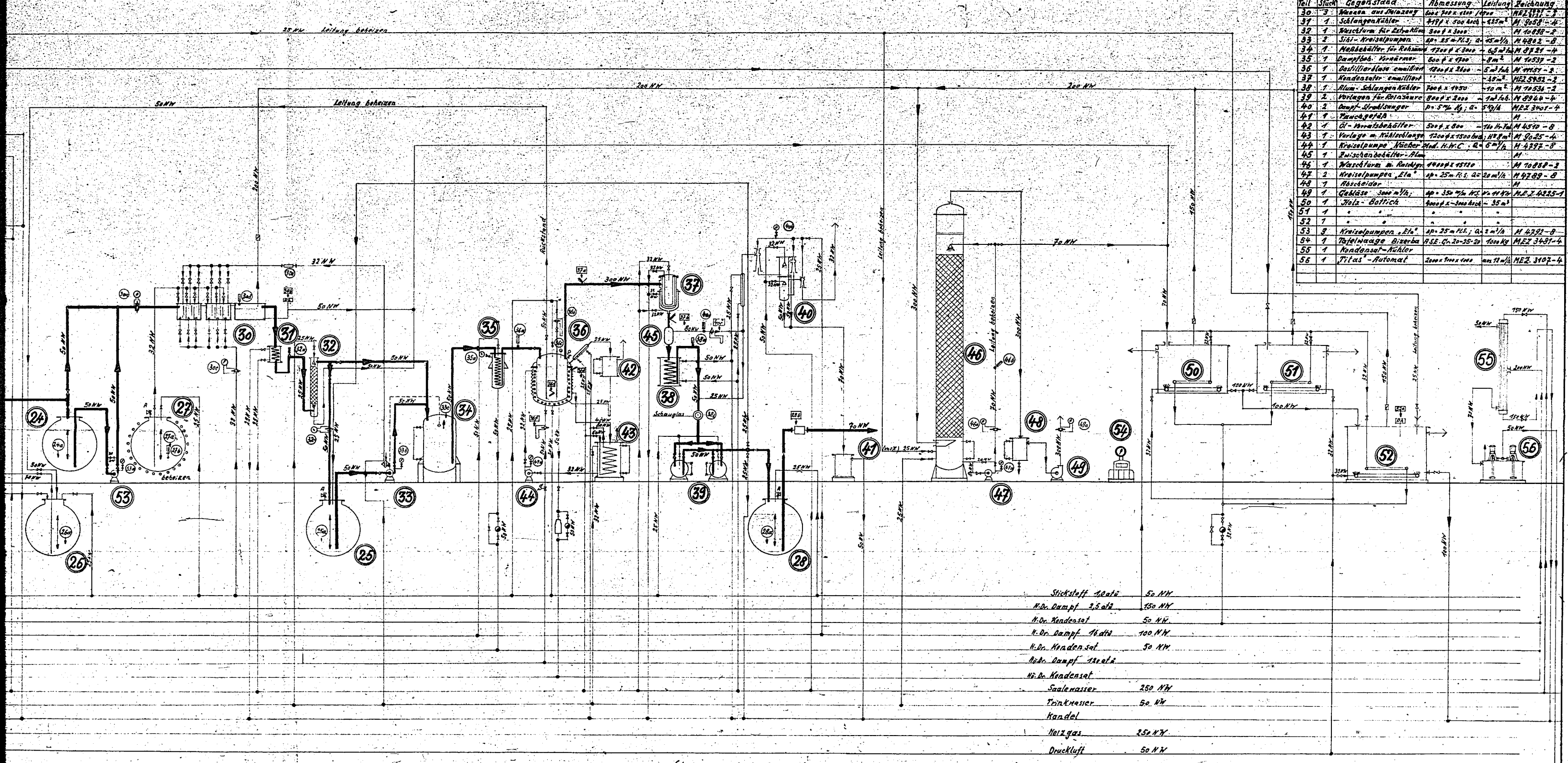
M 53

12.3.1941
 20.5.41
 21.6.41
 22.7.41

POOR COPY

13

Gegenstand	
Wasser aus Wasser	
Schlengenwärmer	
Wärmer für Zirkul	
Silic-Kreiselpumpen	
Wärmebehälter für Rekt	
Dampfbeh. Vorwärmer	
Destillierkessel emittiert	
Kondensator emittiert	
Wärme-Schlengenwärmer	
Vorlagen für Rektifiz	
Dampf-Strahlröhren	
Flüssigkeit	
Öl-Wärmebehälter	
Vorlage m. Mikrodosen	
Kreiselpumpe Wasser	
Wärmebehälter m. Wasser	
Kreiselpumpe, Elek	
Flüssigkeit	
Gläser - Seite m. Vh.	
Holz - Becken	
Kreiselpumpe, Elek	
Teilwaage Wasser	
Kondensat-Wärmer	
Pilas - Automat	



Teil	Stück	Gegenstand	Abmessung	Leistung	Zeichnung
30	2	Wasser aus Wasser	600 x 300 x 100		MEZ 3177-4
31	1	Schlengenwärmer	400 x 300 x 100		M 4088-8
32	1	Kreiselpumpe	200 x 150 x 100		M 4088-8
33	2	Silic-Kreiselpumpen	100 x 75 x 50		M 4088-8
34	1	Wärmebehälter für Rekt	1000 x 300		M 4088-8
35	1	Dampfbeh. Vorwärmer	600 x 300		M 4088-8
36	1	Destillierkessel emittiert	1000 x 300		M 4088-8
37	1	Kondensator emittiert	1000 x 300		M 4088-8
38	1	Wärme-Schlengenwärmer	600 x 300		M 4088-8
39	2	Vorlagen für Rektifiz	600 x 300		M 4088-8
40	2	Dampf-Strahlröhren	100 x 50 x 50		M 4088-8
41	1	Flüssigkeit			
42	1	Öl-Wärmebehälter	300 x 300		M 4088-8
43	1	Vorlage m. Mikrodosen	1000 x 1500 x 100		M 4088-8
44	1	Kreiselpumpe Wasser	100 x 75 x 50		M 4088-8
45	1	Wärmebehälter m. Wasser	1000 x 300		M 4088-8
46	1	Kreiselpumpe, Elek	100 x 75 x 50		M 4088-8
47	1	Flüssigkeit			
48	1	Gläser - Seite m. Vh.	100 x 50 x 50		M 4088-8
49	1	Holz - Becken	1000 x 300 x 100		M 4088-8
50	1	Kreiselpumpe, Elek	100 x 75 x 50		M 4088-8
51	1	Teilwaage Wasser	100 x 50 x 50		M 4088-8
52	1	Kondensat-Wärmer	1000 x 300		M 4088-8
53	1	Pilas - Automat	1000 x 300		M 4088-8

- Stickstoff 3.0at 50 MW
- H.D. Dampf 2.5at 150 MW
- H.D. Kondensat 50 MW
- H.D. Dampf 1.0at 100 MW
- H.D. Kondensat 50 MW
- H.D. Dampf 1.0at 100 MW
- H.D. Kondensat 50 MW
- Saalewasser 250 MW
- Trinkwasser 50 MW
- Kanal
- Heizgas 250 MW
- Druckluft 50 MW
- Kondensat 70 MW

(Leitung nach Me 255 und an Kondensat-Sammelleitung anschließen)

M 5396c-1

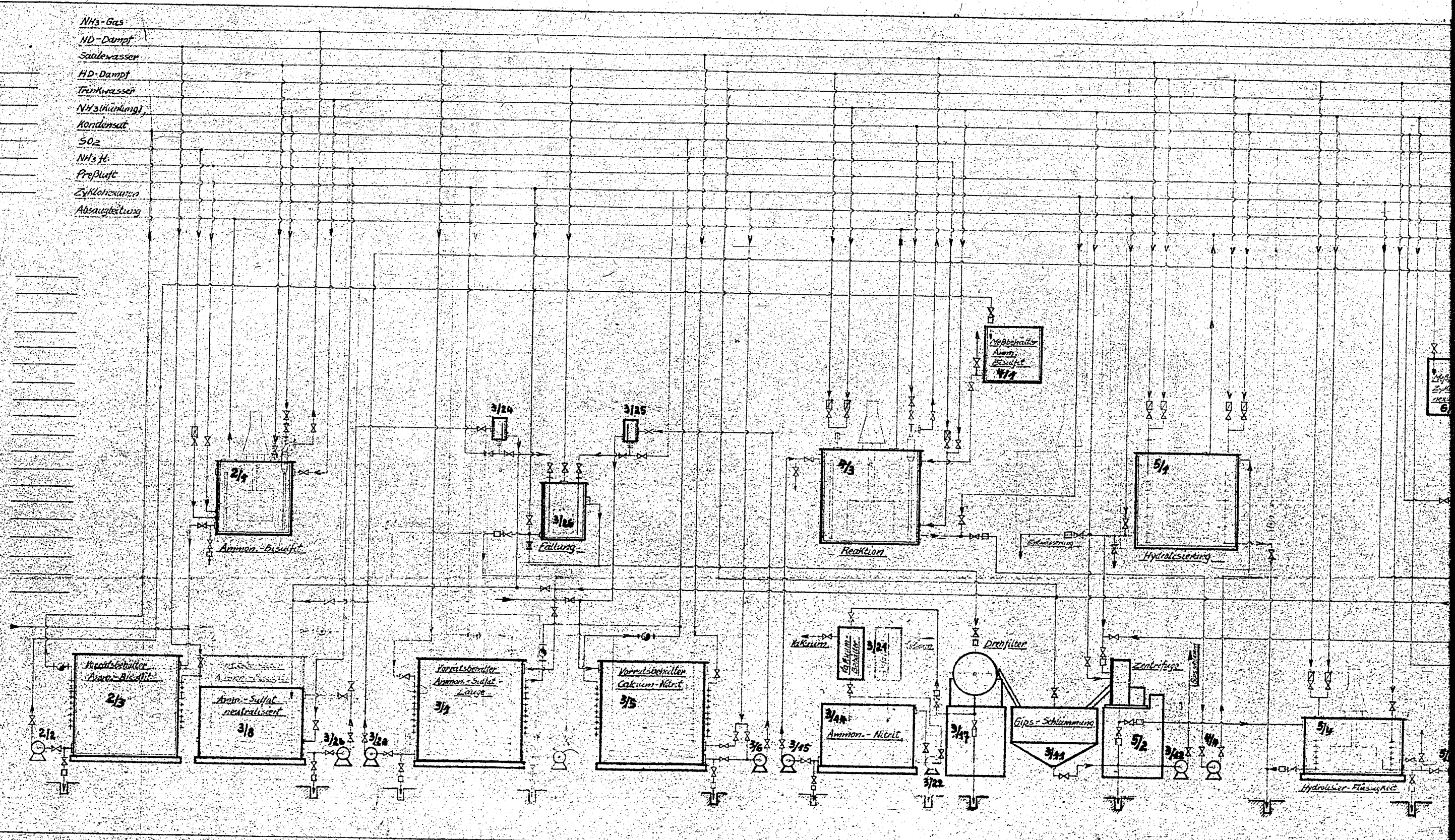
12.3.1941
 14.5.41
 21.6.41
 22.7.41

13

- Igelit
- Eisen
- PVA
- Porzellan
- Steinzeug
- Aluminium
- Blei
- Mauerwerk

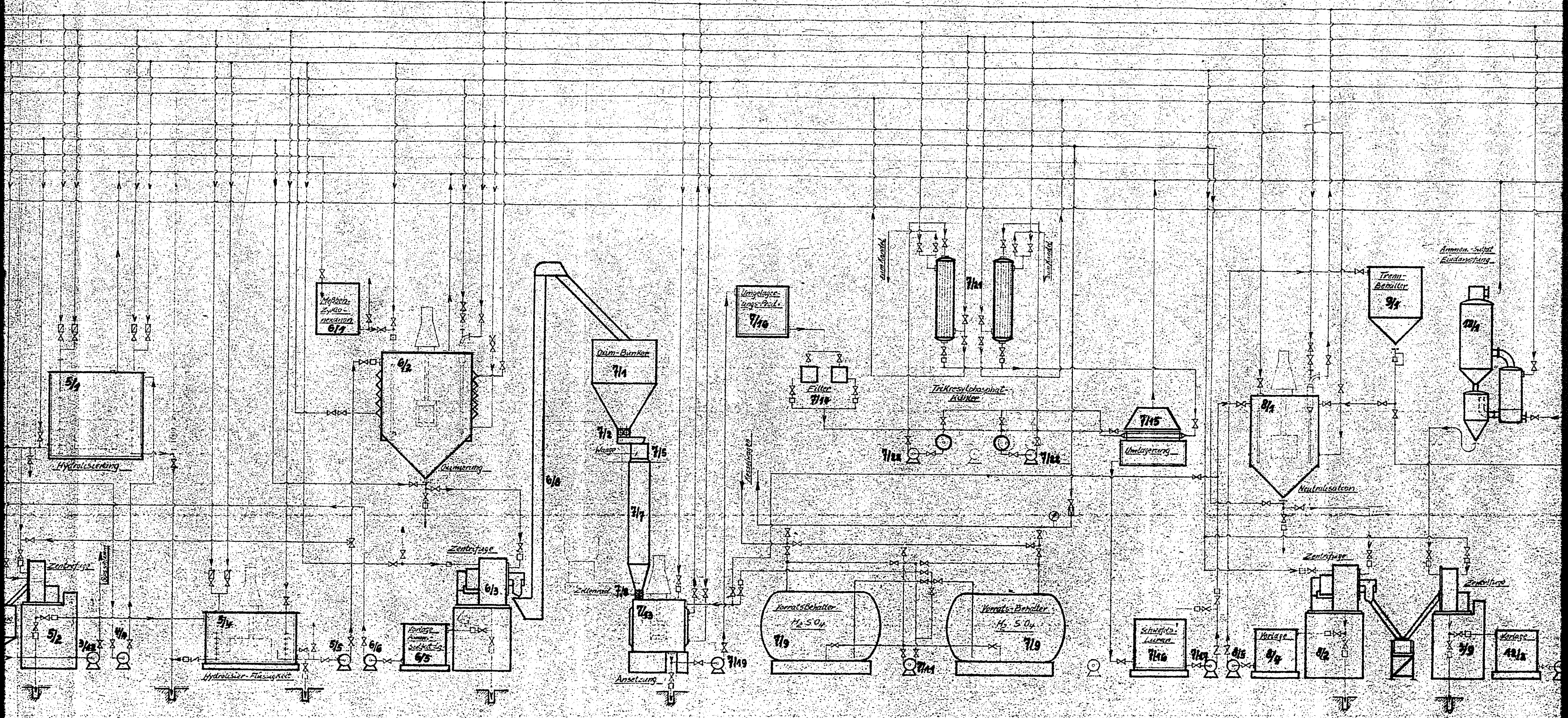
- NH₃-Gas
- ND-Dampf
- Saalewasser
- HD-Dampf
- Trinkwasser
- NH₃ (Kühlung)
- Kondensat
- SO₂
- NH₃ fl.
- Prefluft
- Zyklonwasser
- Absaugleitung

- NH₃-Gas (Kühlung)
- ND-Dampf
- Saalewasser
- HD-Dampf
- Trinkwasser
- NH₃-fl. (Kühlung)
- Kondensat
- SO₂
- NH₃
- Prefluft
- Zyklonwasser
- Ammon-Bisulfat
- Ammon-Sulfat
- Calcium-Nitrit
- Lunan-Ol
- Methylen-Chlorid
- Sole
- Heißwasser
- Vakuum



POOR COPY

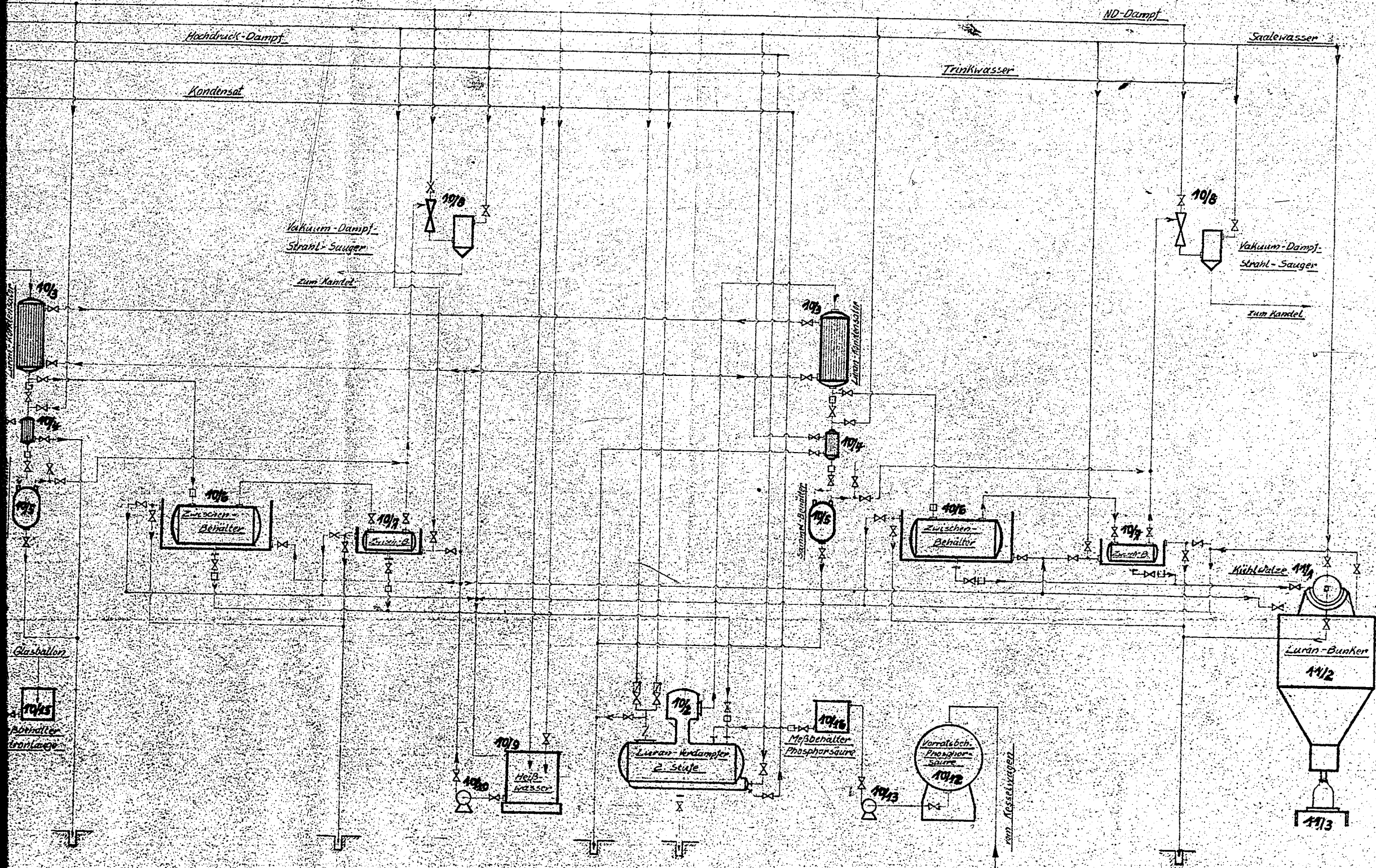
14



POOR
COPY

14

31678



- Tigel
- Eisen
- v 4A
- Porzellan
- Steinzeug

- NH₃ Gas (Kühlung)
- ND-Dampf
- Saalewasser
- HD-Dampf
- Trinkwasser
- NH₃-fl. (Kühlung)
- Kondensat
- SO₂
- NH₃
- Prüfluft
- Zyklhexanon
- Amm.-Bisulfid
- Amm.-Sulfat
- Calcium-Nitrit
- Amm.-Nitrit
- Luran-Öl
- Methylen-Chlorid
- Sole
- Heißwasser
- Vakuum

Schema zur
Luran-Fabrikation Me 979

M 3502 — 1

14

Hörger 22740

POOR COPY

14

31679

Leuna Werke, den 31. Mai 1943

Geheim!

15

A k t e n n o t i z

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 ZStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“!
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Betr.: Ausprüfung von Siliciumtetrachlorid-Ammoniak-Kombination für Verneblungsversuche

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Wustrow wurde geprüft, inwieweit die Kombination Siliciumtetrachlorid-Ammoniak für die Erzeugung künstlicher Nebel in Betracht kommt.

Die Versuche wurden am 17.5.43 am Südrande der Halde durchgeführt.

I. Versuchsdaten

Windgeschwindigkeit	3 - 4 m/sec.
Luftfeuchtigkeit	38 - 44 %
Temperatur	18,5°C
Düsenöffnung	1 mm

Siliciumtetrachlorid wurde aus Druckbehältern mittels verschiedener Düsen versprüht, das Ammoniak einer Flasche entnommen.

II. Variationen

1. Siliciumtetrachlorid + Ammoniak dicht nebeneinander ausgeblasen;
2. dasselbe mit Ammoniaküberschuß;
3. dasselbe mit Siliciumtetrachlorid-Überschuß;
4. Siliciumtetrachlorid in Ammoniak-Luftwolke verdüst;
5. Ammoniak in Siliciumtetrachlorid-Luftaerosol eingeblasen;
6. Doppeldüse mit rechtwinklig zueinander stehenden Strahlen.

Zu 1

Anfangs dichte Wolke, nach etwa 3 - 400 m nur noch bläulicher, wenig deckender Dunst.

Zu 2

Kein Unterschied gegenüber 1..

Zu 3

Schlechter als 1.

Zu 4

Kein Unterschied gegenüber 1.

Zu 5

Schlechter als 1.

Zu 6

Tropfverlust praktisch Null; gute Zerstäubung. Bei Doppeldüsen tritt bei geringfügigen Verkrustungen einer derselben ein seitliches Ausweichen der beiden Strahlen aneinander ein, ohne daß Versprühung stattfindet.

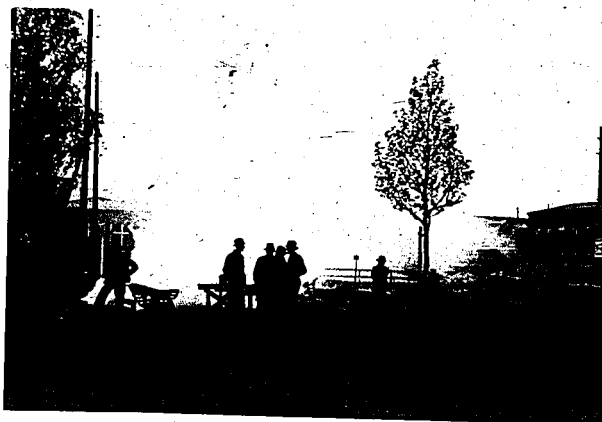
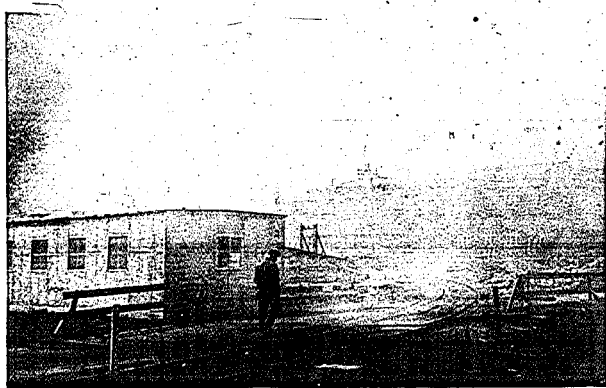
Zusammenfassung

Siliciumtetrachlorid-Ammoniak gibt zwar auf kurze Strecken einen dichten Nebel, der aber bald an Deckkraft verliert und in dieser Beziehung der NS. unterlegen ist.

Das Ergebnis deckt sich mit eigenen Beobachtungen anlässlich meines Besuches in Stuttgart am 6.5.43, wo ebenfalls Siliciumtetrachlorid-Ammoniak im Vergleich mit NS. vorgeführt wurde sowie mit den dort gehörten Anschauungen der militärischen Stellen und stimmt im übrigen auch mit den mir mündlich mitgeteilten Ansichten des Herrn Dr. Büniger (Materialprüfung) überein.

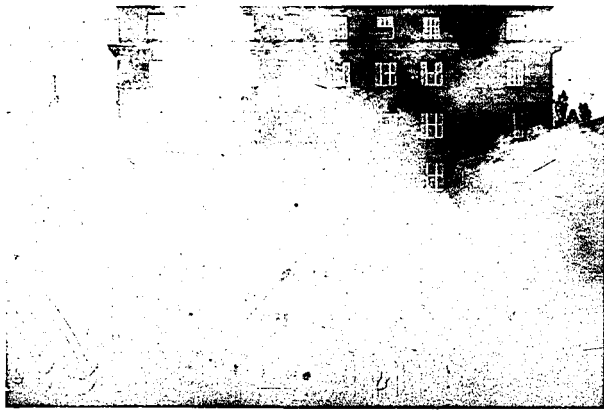
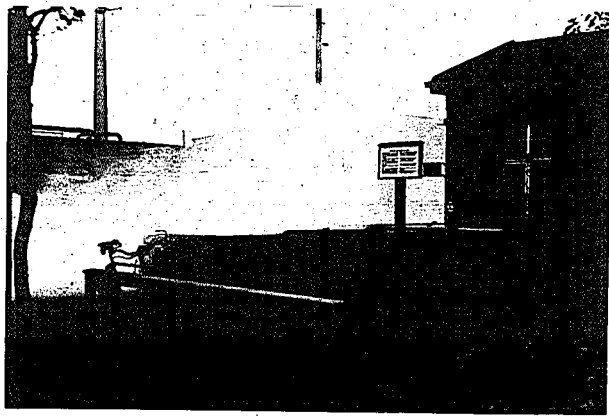
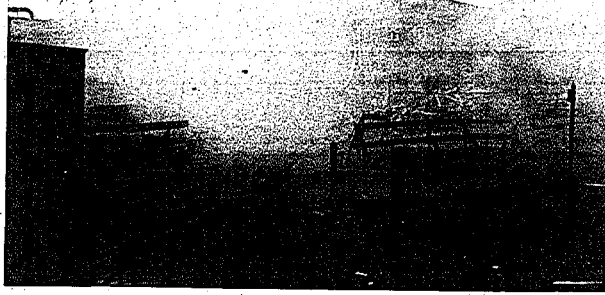
Ø Herrn Dir.Dr.Strombeck
" Dir.Dr.Herold
" Dr. Wustrow
" Dr.Büniger/Dr.Zschesche
" Dr.v.d.Horst

31681



W. S. from Harborside Prog.

31682



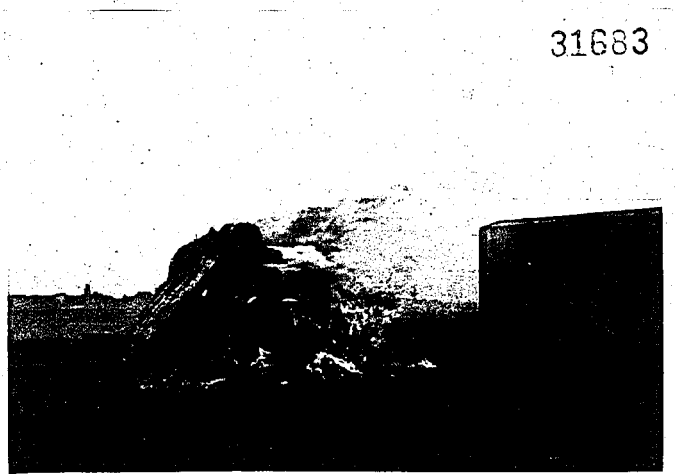
Silly + M3 am. Laxbarum Prog

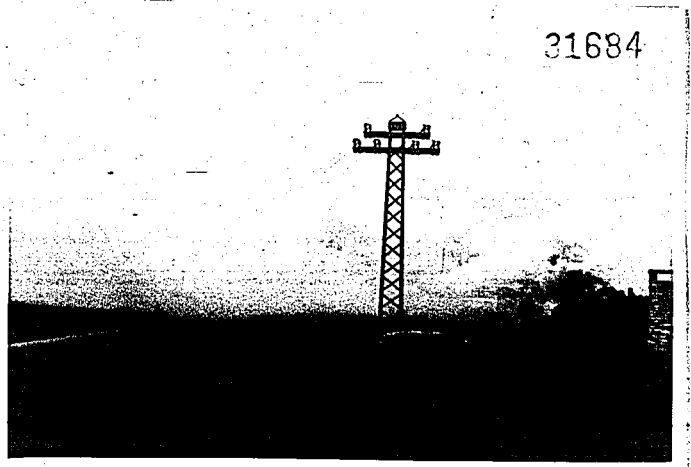
POOR
COPY

15

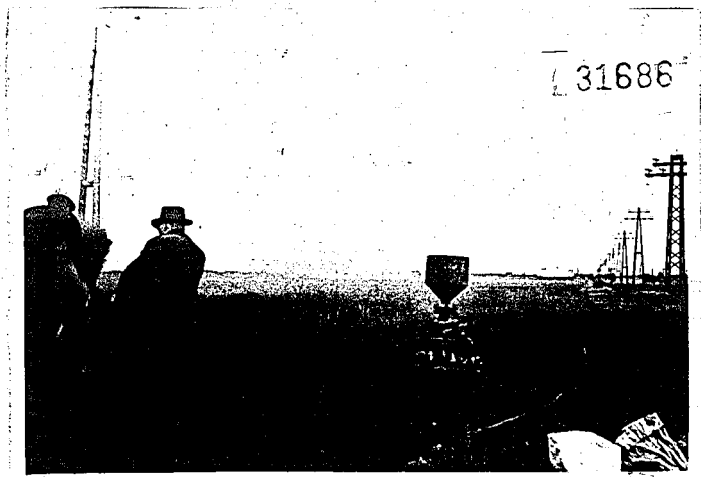
2

31683



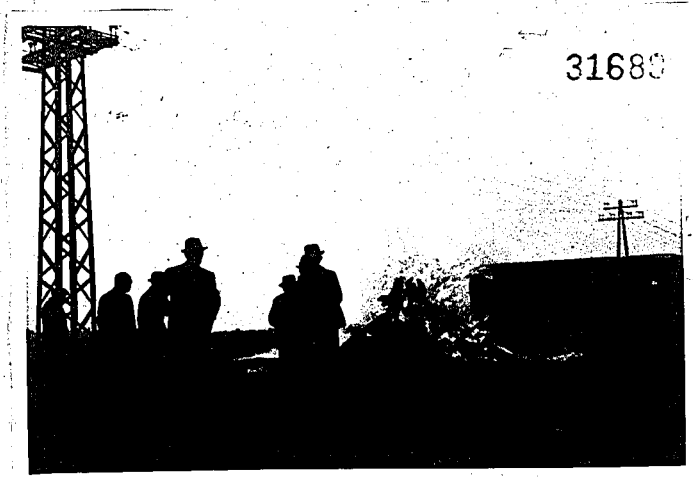


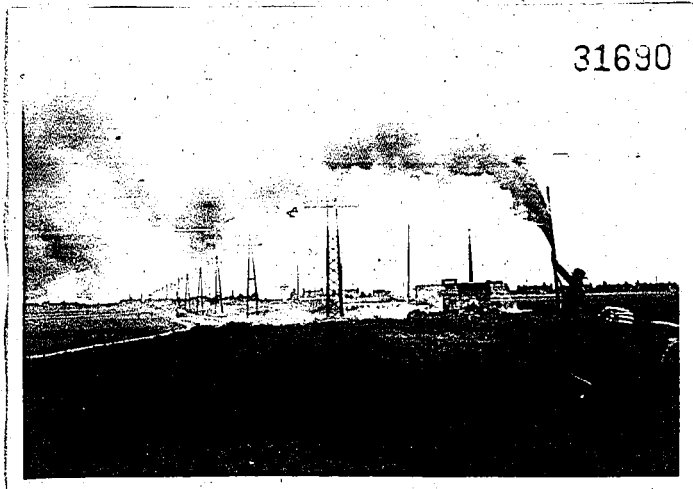




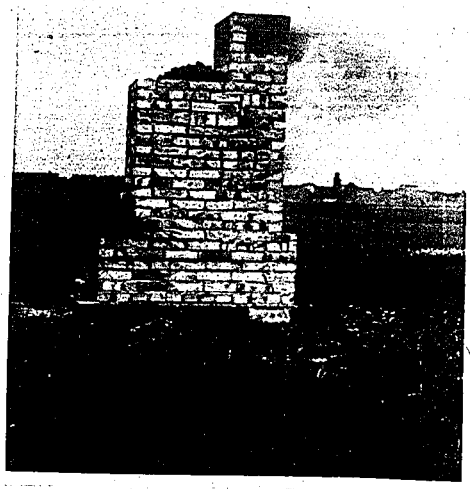




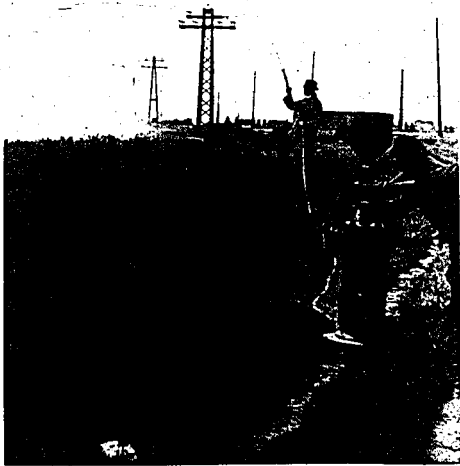




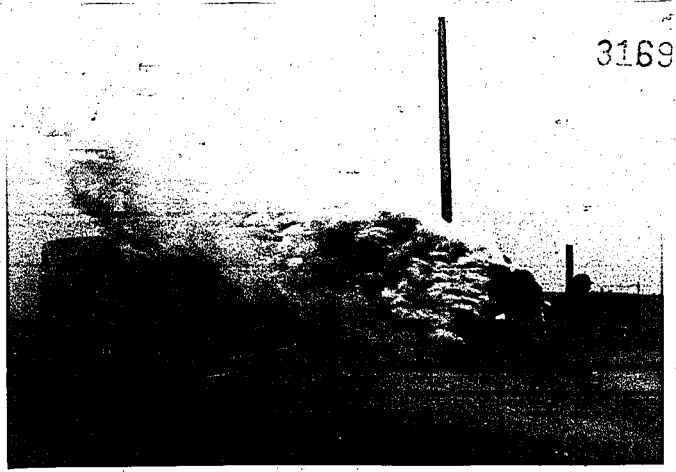
31691



31652







15

PO
CO

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. 441

Dr. Gschl.

Chemisches Laboratorium
für die Untersuchung von
Metallen und Legierungen
des Versuchs-Laboratoriums

31695

16

POOR
COPY

16

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Nr. 219
B.441/44 i

Leuna Werke, den 8.2.1944

Geheim!

31696

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Geheimsachen“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Dr. Geib

Theoretisches zur Formaldehydbildung durch Kontaktoxydation von Methan mit Ozon und Sauerstoff

31697

09818

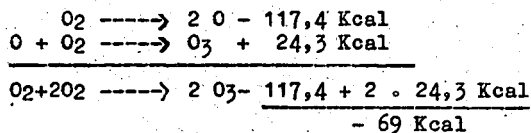
Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Ozonerzeugung	3
2. Formaldehydbildung aus Methan	3
3. Unstabilität des Formaldehyds	5
Vergleich der Reaktionen von CH_4 , CH_3OH , CH_2O	6
4. Kettenreaktion und Oberfläche	6
5. Zusammenfassende Schlußbetrachtung	6

Wir sind von einem neuen Verfahren zur Erzeugung von Formaldehyd aus Methan durch katalytische Oxydation mit ozonhaltigem Sauerstoff durch Herrn Dir. Dr. Bütefisch unterrichtet worden und wollen die Aussichten eines derartigen Prozesses in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht vom reaktionskinetischen und energetischen Standpunkt aus im Zusammenhang mit den Angaben der wissenschaftlichen Literatur über die Ozonerzeugung, die Oxydation des Methans und die in diesem Zusammenhang interessierenden Reaktionen des Formaldehyds und des Ozons erörtern.

1. Ozonerzeugung

Für die Erzeugung von 1 kg Ozon sind (vgl. Ullmann) 6 - 10 kWh erforderlich, wenn reiner Sauerstoff benutzt wird (bei Verwendung von Luft beträgt der Energieaufwand das Dreifache). Mit einem Energieaufwand von 6 kWh oder rund 5 000 Kcal können also rund 20 Mol O₃ unter günstigen Bedingungen erzeugt werden. Da die Reaktion: $2 O_2 \rightarrow 3 O_3$ mit 69 Kcal exotherm ist, werden von diesen 5 000 Kcal an elektrischer Energie rund 700 Kcal als chemische Energie ausgenutzt, also unter günstigsten Bedingungen etwas mehr als 10 %. Berücksichtigt man, daß zur Ozonbildung nach allen bisherigen Erfahrungen zunächst ein Zerschlagen des O₂-Moleküls in 2 Atome erforderlich ist, worauf sich die O-Atome an O₂-Moleküle unter O₃-Bildung anlagern, so ergibt sich eine etwa doppelt so gute Ausnutzung der elektrischen Energie (von 23,4 %) zur Erzeugung von O-Atomen:



Eine derartige Ausnutzung der elektrischen Energie von 20 - 25 % zur primären Erzeugung von O-Atomen muß angesichts der zahlreichen Möglichkeiten von Energieverlusten bei stillen Entladungen bereits als recht hoch bezeichnet werden.

2. Formaldehydbildung aus Methan

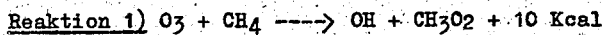
Nimmt man zunächst einmal an, daß zur Oxydation von CH₄ zu CH₂O nur atomarer Sauerstoff verwertet werden kann, so erfordert die Erzeugung von 1 kg = 33,3 Mol CH₂O 66,7 Mol O-Atome bzw. 66,7 Mol O₃, d.h. 20 kWh an elektrischer Energie (sowie 42 kg CH₄). Bei einem wirtschaftlich arbeitenden Prozeß muß also pro O-Atom ein Vielfaches an Formaldehydmolekülen gebildet werden. Im folgenden soll die Möglichkeit eines kettenmäßigen Reaktionsverlaufes der Bildung von CH₂O aus O₂ und CH₄ unter Einleitung der Reaktion durch O₃ erörtert werden. Ein geeignetes Reaktionsschema dafür läßt sich in guter Übereinstimmung mit Angaben der Literatur leicht angeben (Reaktionsschema A):

1. $O_3 + CH_4 \rightarrow HO + CH_3O_2 + \sim 10 \text{ Kcal}$
2. $OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O + 6 \text{ Kcal}$
3. $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2 + \sim 40 \text{ Kcal} \rightarrow CH_2O + OH + 61 \text{ Kcal}$

Die Reaktion 1 wird möglicherweise zu ersetzen sein durch:

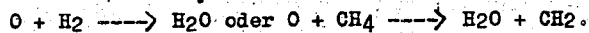
- 1 a) $O_3 \rightarrow O_2 + O - 24,3 \text{ Kcal}$
- 1 b) $O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3 - 6 \text{ Kcal}$

Daß diese oder sehr ähnliche Reaktionen als homogene Gasreaktionen vorkommen, wird durch folgendes nahegelegt:



Eine genaue Wärmetönung läßt sich nicht angeben, da auf das Radikal $CH_3 - O_2$ nur in Analogie zum Radikal $H - O_2$ geschlossen werden kann, für welches eine Festigkeit der Bindung des H-Atoms an das O_2 -Molekül im Ausmaß von 40 Kcal/Mol als wahrscheinlicher Wert angesehen wird (vgl. Bodenstein u. Schenk. Z.Physikal.Chem.B.20, (1933), 420 und Geib Atomreaktionen, Ergebn.d.exakt.Naturwissensch.15, (1936), 71).

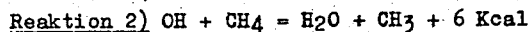
Die Wärmetönung von +6 Kcal der Reaktion 1 errechnet man unter Annahme einer gleichgroßen Festigkeit von 40 Kcal/Mol für die Bindung des O_2 -Moleküls an ein CH_3 -Radikal zum peroxydischen Radikal CH_3O_2 . Einer zu dieser Reaktion analogen Reaktion $O_3 + H_2 \rightarrow OH + HO_2$, welche bei 200° verläuft, wurde von Harteck und Groth (Z.Elektrochem. (1938) 44, 621) sehr wahrscheinlich gemacht und von Geib (Z.Elektrochem. (1941) 47, 761) besonders in sterischer Hinsicht für recht begünstigt gehalten im Vergleich zu Reaktionen wie



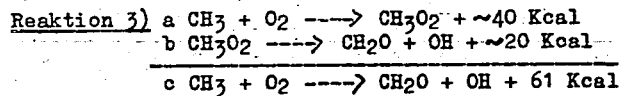
Darüber hinaus wird das Auftreten des Radikals CH_3O_2 von Schumacher und Brenschede aus der Kinetik der durch Cl-Atome induzierten Photo-Oxydation von CH_4 (mit O_2) geschlossen und auch von Jost (Explosions- und Verbrennungsvorgänge, Springer 1939, S.481) für recht wahrscheinlich gehalten.

Die Reaktion 1a ist nach der Deutung der Versuchsergebnisse von Schumacher und Glissmann durch Geib (Z.Elektrochem.) der Primärschritt des thermischen Ozonzerfalls, dessen Geschwindigkeit durch das Aufbringen (durch Zusammenstoß) der zur Abspaltung eines O-Atoms erforderlichen Energie von 26 Kcal maßgeblich bedingt wird.

Reaktion 1 b ist sicher die Primärreaktion bei der Einwirkung von O-Atomen auf CH_4 .



Daran, daß diese Reaktion schnell verläuft, wird in der Literatur kaum gezweifelt. (Vgl. Jost, S.481). Die Reaktionsgeschwindigkeit der OH-Radikale mit Wasserstoffverbindungen wird man in erster Näherung derjenigen der Cl-Atome gleichsetzen können (vergl. Geib, Ergebnisse der exakt.Naturwissensch. 15 (1936)S.76). Man gelangt so für die Reaktion 2 zu einer Aktivierungsenergie von unter 7 Kcal.



In der Literatur (vergl. Jost) werden außer der als sicher angesehenen Reaktion 2 die Reaktionen 3a (wohl Dreierstoßreaktion) und c als Teilreaktionen der kettenmäßigen Methanoxydation diskutiert, ohne daß es möglich wäre, eine dieser Reaktionen als unwahrscheinlich zu bezeichnen. Nehmen wir an, daß Reaktion 3b vor sich geht - was insbesondere in Gegenwart einer Kontaktfläche durchaus wahrscheinlich ist, da in dem anzunehmenden CH_3O_2 -Radikal die durch Punkte miteinander verbundenen O- und H-Atome nicht sehr weit voneinander entfernt sind, so daß nach allen Voraussagen (vergl. Geib, Z.Elektrochem. (1941) 47, 761) die Aussichten für das Eintreten dieser Reaktion als recht günstig angesehen werden müssen - so wird eine Entscheidung zwischen den Reaktionen 3a und b bzw. 3c für unsere Betrachtungen ganz belanglos.



Daß diese oder praktisch auf dasselbe hinauslaufende Reaktionen Teilreaktionen der kettenmäßigen Oxydation von CH_4 zu CO und CO_2 sind, wird also kaum bezweifelt werden können.

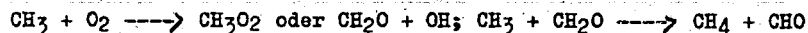
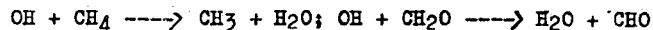
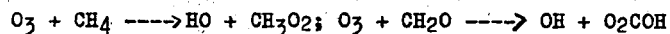
Schließlich sei ein formal sehr einfaches Schema aufgeschrieben:

- 1) $\text{CH}_4 + \text{O}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \sim 24 \text{ Kcal}$
 - 2) $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{O} + \sim 19 \text{ Kcal}$
 - 3) $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \sim 48 \text{ Kcal}$
- (für die Berechnung der Wärmetönung wurde zugrunde gelegt:
 $\text{CH}_4 = \text{CH}_2 + \text{H} + \text{H} - 170 \text{ Kcal}$.)

Für die homogene Methanoxydation werden die von Norrish (vergl. Jost, S. 413) vorgeschlagenen Reaktionen 2 und 3 kaum noch ernstlich in Betracht zu ziehen sein, da alles auf die Bildung von CH_3 -Radikalen und nicht CH_2 -Radikalen hinweist, so die Schwierigkeit eines gleichzeitigen Angriffs der beiden O-Valenzen gegenüber solchen Reaktionen, bei denen nur eine Valenz des O-Atoms beteiligt ist (vergl. Geib, Z. Elektrochem. (1941) 47, 761). Doch kann man alle Gesichtspunkte, die bei der homogenen Methanoxydation gegen dieses über CH_2 -Radikale verlaufende Schema sprechen, für heterogen katalysierte Reaktionen nicht gelten lassen. Eine kettenmäßige Bildung von CH_2O ist also auf die eine oder andere Weise verhältnismäßig leicht zu erklären, weniger leicht kann man sich aber vorstellen, daß CH_2O tatsächlich als Endprodukt in beträchtlicher Konzentration bei der Oxydation von CH_4 auftreten soll und nicht als nur in Spuren auftretendes Zwischenprodukt.

3. Unstabilität des Formaldehyds

Eigene Untersuchungen (Ergebnisse der exakt. Naturwissensch. (1936) 15, S. 66 u. 84) haben gezeigt, daß Formaldehyd sowohl von O- wie H-Atomen, darum sicher auch von OH-Radikalen, sehr wahrscheinlich auch von CH_3 -Radikalen schnell abgebaut wird und zwar wahrscheinlich in allen Fällen schneller als CH_4 mit diesen Radikalen reagiert. So reagieren O-Atome und vermutlich auch OH-Radikale bei Zimmertemperatur (in homogener Gasphase) mindestens 100 mal so schnell mit CH_2O wie mit CH_4 , H-Atome mindestens 10^6 mal so rasch; bei höheren Temperaturen werden entsprechend den größeren Aktivierungsenergien, die für die Reaktionen des Methans erforderlich sind, die Geschwindigkeitsverhältnisse kleiner, so daß in der Gegend von 200° die Reaktion von OH mit CH_2O vielleicht nur 10 mal so schnell verläuft wie die mit Methan. Nach dem obigen Reaktionsschema A müßte man im einzelnen betrachten die Konkurrenzreaktionen von O_3 - sowie OH-, CH_3 -, CH_3O_2 -Radikalen evtl. auch von O-Atomen mit CH_4 und CH_2O . also



Lassen sich schon für die Verhältnisse einer homogenen Gasreaktion die Geschwindigkeitsverhältnisse dieser Reaktionen nur sehr unsicher abschätzen - für die oft untersuchte Methanoxydation erscheint selbst eine Angabe darüber nicht möglich, welche Teilreaktion für die Kettenlänge bestimmend ist - so gilt dies in weit stärkerem Maße für die Reaktionsverhältnisse an Oberflächen. Es kann jedenfalls nur vermutet werden, daß eine Anreicherung von Formaldehyd zu größeren Partialdrücken (z.B. 0,2 at CH_2O , 0,4 at CH_4 , 0,4 at O_2), insbesondere bei Sauerstoffüberschuß nur schwierig zu erreichen sein wird. (Bei der homogenen CH_4 -Oxydation bei 400° wurden bis etwa $\frac{1}{2}$ % CH_2O beobachtet.) Als unmöglich wird man auch dies nicht bezeichnen können, da ja wohl prinzipiell ein Katalysator vorstellbar ist, der das Formaldehydmolekül derart beeinflusst, daß seine Wasserstoffatome ebenso stabil werden wie die des Methans bzw. der das Methan so beeinflusst, daß seine Wasserstoffatome ebenso labil werden wie die des Formaldehyds.

Vergleich der Reaktionen von CH_4 , CH_3OH , CH_2O

Schließlich liegen ja ganz ähnliche Verhältnisse vor bei der katalytischen Oxydation des Methanols zu Formaldehyd vor; in den allermeisten Reaktionen ist Methanol wesentlich reaktionsträger, wenn auch nicht ganz so stark wie Methan, als Formaldehyd. Die homogene Oxydation verläuft etwa gleich schnell mit CH_4 bei 470° , mit CH_3OH bei 420° , mit CH_2O bei 320° und ähnlich dürfte es mit der Widerstandsfähigkeit von CH_4 , CH_3OH und CH_2O gegenüber allen Atomen und Radikalen sein. So ergeben sich für die Reaktion mit H-Atomen bei Zimmertemperatur Stoßausbeuten von etwa 10^{-11} für CH_4 , 10^{-6} für CH_3OH und größer als 10^{-5} für CH_2O und ähnlich. Dürften die Verhältnisse für die Reaktion mit O-Atomen liegen.

Trotz der geringeren Stabilität des CH_2O ist es indessen möglich, die CH_3OH -Oxydation an Kontakten so zu leiten, daß Formaldehyd in einer Ausbeute von 80 - ~ 90 % entsteht, wobei nach Literaturangaben das CH_3OH zu mehr als 50 % umgesetzt wird.

Kettenreaktion und Oberfläche

In den meisten Fällen ist bei Reaktionen, die in homogener Phase als Kettenreaktion verlaufen, festgestellt worden, daß sie durch Wandeinflüsse gehemmt werden, so auch etwa bei der Oxydation von CH_4 und CH_2O (vergl. Jost, S. 406, 408). Man weiß, daß diese Wirkung auf der Katalyse der Radikal- oder Atomrekombination beruht. Andererseits weiß man (aus Versuchen von Haber), daß Oberflächen auch Kettenreaktionen einleiten können, so etwa bei der Knallgasreaktion, bei der von der Oberfläche eines heißen Quarzstabes Reaktionsketten in den Gasraum hinein sich ablösen. Schließlich ist aus thermodynamischen Gründen zu fordern, daß eine Oberfläche die Rekombination von Atomen katalysiert auch deren Erzeugung katalysiert (anderenfalls wird das Gleichgewicht verschoben).

Schließlich führen eine ganze Reihe von Versuchsergebnissen zu der Annahme, daß in Grenzflächen selbst Kettenreaktionen viel häufiger verlaufen als dies bisher angenommen wurde (vergl. Geib im Handbuch d. Katalyse, Bd. VI, S. 53, 63 u. 72). Bei Berücksichtigung dieser Erkenntnisse ist lediglich verwunderlich, daß zum Anstoß der Reaktionsketten überhaupt ein Atome leicht erzeugender Stoff wie O_3 verwendet wird, denn zweifellos wird ja der Katalysator, insbesondere ein Oxydationskatalysator, den Zerfall des Ozons begünstigen, d. h. die Tendenz haben, auch hierfür die Gleichgewichtsverhältnisse herzustellen. Die Wirkung des Ozons wird man sich dann so vorstellen können, daß die Konzentration der reaktionsfähigen O-Atome im Katalysator durch die laufende Ozonzufuhr gesteigert wird. Für einen Oxydationskatalysator ist darum zu vermuten, daß die Zufuhr von Ozon lediglich eine Beschleunigung einer ohnehin an diesem Katalysator auch in Abwesenheit von Ozon verlaufenden Reaktion bewirkt. Neuartige Wirkungen könnte man wohl eher erwarten an einer Oberfläche, die Ozon adsorbiert, ohne seinen Zerfall zu katalysieren.

Zusammenfassende Schlußbetrachtung

Die Oxydation von CH_4 zu CH_2O mit $\text{O}_3 + \text{O}_2$ ist vom energetischen Standpunkt aus zweifellos eine Verschwendung, da eine stark exotherme Reaktion unter Zufuhr wertvoller Energie (Ozon) erzwungen wird, während dies bei der nur etwa halb so exothermen Methanoloxydation nicht erforderlich ist. Als wertvolles Verfahren wird man diese Oxydation mit Ozon nur dann bezeichnen können, wenn es möglich ist, sehr viele CH_2O -Moleküle unter Verbrauch nur eines O_3 -Moleküls zu erzeugen. Ein kettenmäßiger Ablauf der Bildung von CH_2O aus CH_4 ist leicht zu formulieren. Für eine Reaktion, die unter ähnlichen Bedingungen

verläuft wie die homogene Gasreaktion, ist jedoch die Bildung von Formaldehyd nur in geringen Konzentrationen oder als Zwischenprodukt zu erwarten. Zur Erzielung höherer Konzentrationen ist es erforderlich, einen solchen selektiven Kontakt zu verwenden, der das Verhältnis der Reaktionsfähigkeit von Methan und Formaldehyd in der Richtung auf eine Auflockerung des Methans und Stabilisierung des Formaldehyds verschiebt, ohne den Ozonerfall nennenswert zu beeinflussen. Die Verwendung von Ozon dürfte neuartige Effekte wohl nur dann ergeben, wenn keine ausgesprochenen Oxydationskatalysatoren verwendet werden. An solchen kann man durch Verwendung von ozonhaltigem Sauerstoff nur eine Steigerung der oxydierenden Wirkung des Kontaktes erwarten, die eigentlich auch durch Vergrößerung der Kontaktmenge oder des O_2 -Partialdrucks erzielbar sein sollte.

*Geib*Verteiler

Herren Dir. Dr. Bütetisch
Dir. Dr. Herold
Dr. Orlicek
Dr. Mayrhofer/Dr. Elm
Dr. Geib

Leuna-Werke, den 29.4.1943

Berechnung zur N.-Säure-Anlage für 10 Tato.

$\text{SO}_2\text{HCl} + \text{SO}_2 = \text{N-Säure}$ $m = 196,5$
 Stündliche Erzeugung = 420 kg = 2,14 Mol
 Umsatz im Kontaktofen 94 %
 Ausbeute 80 % vom Eingesetzten

Einsatz: $2,14 \frac{64}{0,80} = 171$ kg Schwefel + 19 kg Überschuß = 190 kg/Std.

$2,14 \frac{3}{0,80} = 8,03$ Mole Sauerstoff = 180 Nm³/h

$2,14 \cdot 36,5 = 78,2$ kg Chlorwasserstoff = 48 Nm³/h

Schmelzung des Schwefels: $Q = 190 \cdot (0,17 \cdot 100 + 10) = 5\ 130$ WE/h
 Pos. 1 Abstrahlungsverluste = 1\ 370 WE/h
 6\ 500 WE/h
 Dampfverbrauch = 14 kg/Std.

Verbrennung zu SO₂: Bildungswärme bei ~ 120°C
 Pos. 2 $\text{S}_{\text{rhomb.}} + \text{O}_2 = \text{SO}_2(\text{Gas}) + 70\ 900$ WE/Mol
 fühlbare Wärme = $22,4 \cdot 0,41 \cdot 100 = 910$ WE/Mol
 ≈ 70\ 000 WE/Mol

Abführung der Wärme durch Verdampfung von Wasser
 $Q = \frac{2 \cdot 2,14}{0,8} \cdot 70\ 000 = 374\ 000$ WE/h

Es verdampfen stündlich: $\frac{374\ 000}{522} = 718$ kg H₂O

$w = 0,16 \sqrt{\frac{1 \cdot 400}{18 \cdot 2,5}} = 0,48$ m/sek.

Ausdampffläche = $\frac{71,8 \cdot 0,731}{3600 \cdot 0,48} = 0,304$ m²

Manuel für 19 Rohre $\frac{36 \cdot 3,14 \cdot 1,9}{4} = 0,333$ m² Di = 700 mm gewählt

Kondensator: $\Delta t = \frac{127}{35} 97 \frac{127}{25}$ $k = 400$
 Pos. 3

$F = \frac{374\ 000}{400 \cdot 97} = 9,6$ m² gewählt 12 m²

Wasserverbrauch 7 m³/h

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
LEUNA WERKE (Kreis Merseburg)
Maschinentechnische Abteilung

31703-A

- 2 -

Elektrischer Vorheizer für Sauerstoff

Pos. 6

Es sind ~~120~~¹²⁰ Nm³/h O₂ auf 500°C vorzuheizen
Q = 120 · 0,31 · 500 ≈ 18 600 WE/h
19 Rohre NW 14 parallel ergeben eine Strömungsgeschwindigkeit w = $\frac{120 \cdot 530}{273 \cdot 3600 \cdot 19 \cdot 0,000154} = 22,1$ m/sek.

d₁ = 50

Elektr. Leistung = $\frac{20\ 000}{800} = 25$ kW

Mindestheizfläche = 2,5 m²

Mit einer angenommenen Temperaturdifferenz zwischen Wand und Gas von Δt = 50°C wird die

Heizfläche F = $\frac{18\ 600}{50 \cdot 50} \approx 8$ m²

entspr. $\frac{8}{19 \cdot 0,0502} = 8,4$ m gestreckte Länge je Rohr

Wärmeaustauscher

Pos. 9

Eingangsgas = 180 Nm³/h t_e ≈ 100°C
Wärmebedarf 180(440 · 0,4135 - 100 · 0,376) = 26 000 WE/h
Abstrahlungsverluste = $\frac{2\ 000}{28\ 000}$ WE/h

Abkühlung der Luft = $\frac{28\ 000}{6300 \cdot 0,318} \approx 14$ °C

$\frac{450}{440} \frac{436}{100} \Delta t_m = 91$ °C

k = 20 angenommen

F = $\frac{26\ 000}{20 \cdot 91} = 14,5$ m² gewählt 18 m²

Kontaktofen:

Pos. 10

Verbrennung von SO₂ zu SO₃
Bildungswärme = 23 400 WE/Mol
Stündlich abzuführende Wärmemenge = 2 · 2,14 · 23 400 = 100 000 WE
Kühlung mit Wälzluft von 400 → 450 erwärmt:

Luftbedarf = $\frac{100\ 000}{50 \cdot 0,318} = 6\ 300$ Nm³

Gebläse für 6 300 $\frac{673}{273} = 15\ 500$ m³/h eff. H_m = 300 mm WS.

Antriebsleistung = $\frac{15\ 500 \cdot 300}{102 \cdot 3600 \cdot 0,47} = 27$ kW ~ 30 kW

Vorhandene Kühlfläche: 367 Rohre NW 32 3000 lg.
F ≈ 120 m²

d₁ = 100 geschätzt

Δt_m $\frac{440}{400} \frac{500}{450} = 45$ °

α_a = $\frac{100 \cdot 18,5}{100 - 18,5} = 22,7$

Druckverlust im Kontakt:

H = 3 m γ = 1,07 kg/m³
a = 550 w = 0,35 m/sek.
n = 1,86

K = $\frac{100\ 000}{120 \cdot 45} \approx 18,5$

entspr. w_a $\frac{10}{10} = 2$ m/sek. (Querstrom)

Δp = a · H · wⁿ · γ = mm WS

= 550 · 3 · 0,145 · 1,07 = 260 mm WS

- 3 -

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
LEUNA WERKE (Kreis Merseburg)
Maschinentechnische Abteilung

31704

- 3 -

SO₂-Kondensator
Pos. 13

402 kg SO₂ + 10,5 Nm³ SO₂,O₂ von 500 → 45° abkühlen und kondensieren. Verdampfungswärme 6 500 WE/Mol angenommen.
 $Q = 5,03 \left[22,4 + \frac{10,5}{5,03} (0,48 \cdot 500 - 0,4 \cdot 45) + 6500 \right] = 60\ 000 \text{ WE/h}$

Kühlfläche verhältnismäßig Lu = 30 m² ..
Schlangenkühler NW 50
Kühlmittelumlauf: 35 m³/h H₂SO₄

Rieselkühler f. Kreislauf H₂SO₄
Pos. 15

$Q = 60000 \text{ WE/h}$
 $k = 300 \Delta t = \frac{45}{35} 12^\circ \frac{40}{25}$
 $F = \frac{60\ 000}{12 \cdot 300} = 16,7 \text{ m}^2$ gewählt 20 m²
6,0 m³/h Kühlwasser-Verbrauch

Sauerstoff-Trocknung
Pos. 18

Gasmenge = 180 Nm³/h
Waschmittel: H₂SO₄ 3°E 10 m³/m²h
Füllkörper 15•15•2 5 m hoch
Δp = 20 mm WS/m Füllkörperschicht
Gasgeschwindigkeit = 0,28 m/sek.
Turmquerschnitt $F = \frac{180 \cdot 303}{273 \cdot 3600 \cdot 0,28} = 0,2 \text{ m}^2$ D=500 mm
Schwefelsäure-Bedarf = 2 m³/h

A-Kohleturm
Pos. 19

Gasmenge = 54 Nm³/h
Schichthöhe 2 m
Δp = 100 mm WS zugelassen = a • H • γ • wⁿ
a = 1135
H = 2 m
γ = 1,7 kg/m³
n = 1,44
 $w = \sqrt{\frac{1,44}{1135 \cdot 2 \cdot 1,7}} = \sqrt{0,026} = 0,079 \text{ m/sek.}$
Turmquerschnitt $F = \frac{54 \cdot 303}{273 \cdot 3600 \cdot 0,079} = 0,212 \text{ m}^2$
Der Turm wird säurefest ausgemauert
Mantel 700 Ø gewählt.

HCl-Anlagerung
Pos. 21

Bildungswärme = 11 000 WE/Mol
Es werden 2,14 Mol angelagert, also
 $Q = 2,14 \cdot 11\ 000 = 23\ 500 \text{ WE/h}$
Turm 700 Ø Ge. 5 Schüsse je 1 m (gemäß Lu)

Rieselkühler z. Abführen der Reaktionswärme
Pos. 22

$Q = 23\ 000 \text{ WE/h}$ k = 300
 $\frac{70^\circ}{35^\circ} \frac{70^\circ}{25^\circ} \Delta t_m = 40^\circ \text{C}$
Kühlfläche $F = \frac{20\ 000}{300 \cdot 40} = 2 \text{ m}^2$ gewählt 3 m²

- 4 -

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
LEUNA WERKE (Kreis Merseburg)
Maschinentechnische Abteilung

- 4 -

31705

Werkstoff Ge.
Kühlwasserbedarf = 2,0 m³/h

Abgaswäsche
Pos. 24

Gaseingang: ~34 Nm³/h $\gamma = 2,5$
Waschmittel 2 m³/h H₂SO₄ 3°E
Füllkörper 15.15.2 3 m hoch
Gasgeschwindigkeit = 0,21 m/sek.
Turmquerschnitt $F = \frac{34 \cdot 303}{273 \cdot 3600 \cdot 0,21} = 0,05 \text{ m}^2$ D = 250 mm
 $\Delta p = 36 \text{ mm WS/m Füllkörperschicht}$

Rieselkühler für Chlorsulfonsäure
Pos. 27

Q ≈ 3 000 WE/h
Gewählt 2 m² Kühlfläche Ge.
Kühlwasserbedarf = 0,3 m³/h

SO₂-Verdampfer
Pos. 7

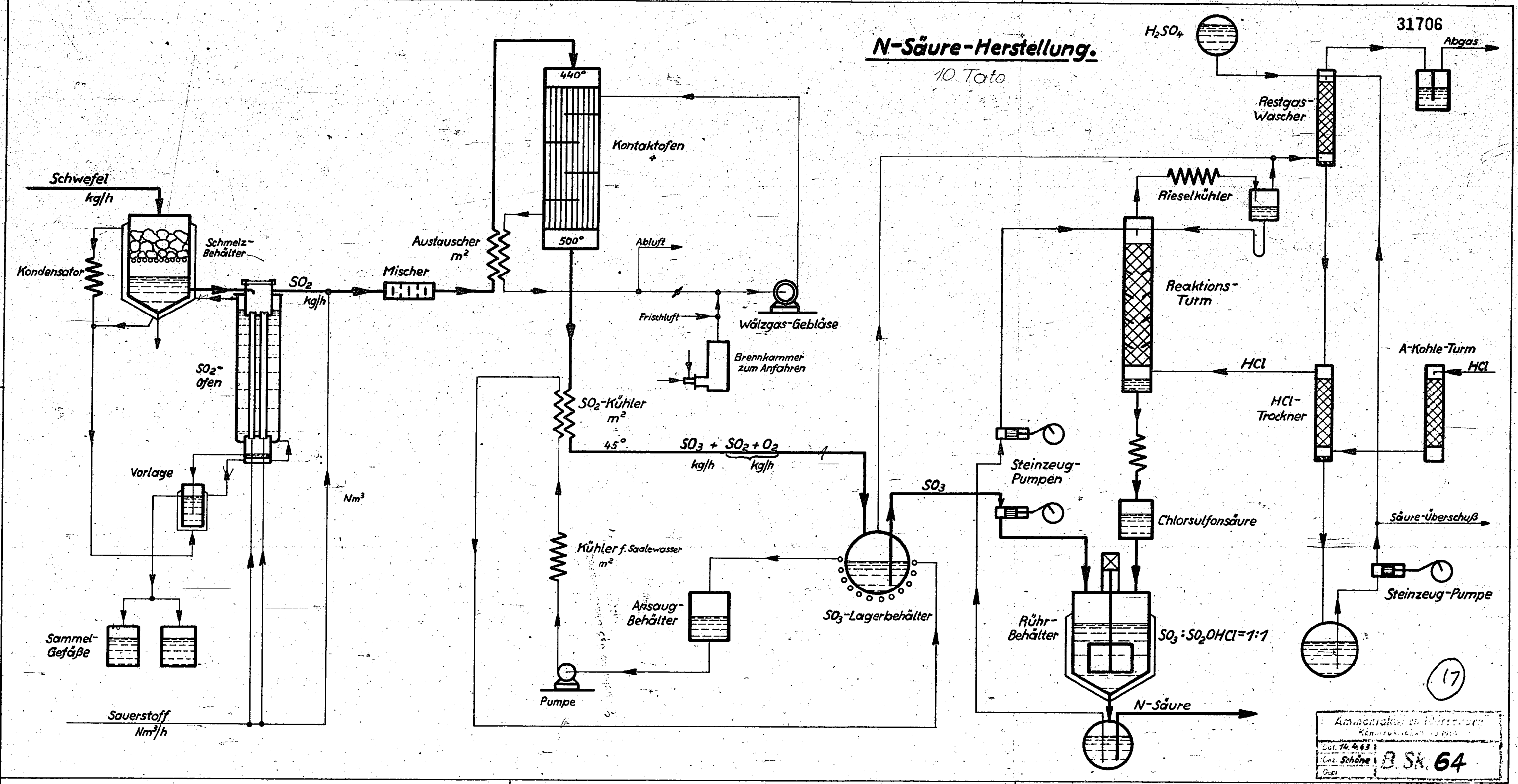
Leistung 342 kg SO₂/h
Verdampfungswärme = 342 · 85 = 30 000 WE/h
 $d_1 = 5 000$
 $d_2 = 700$
K = 610 $F = \frac{30 000}{610 \cdot 80} = 0,6 \text{ m}^2$
 $\Delta t = 80^\circ\text{C}$

Überhitzerfläche = 0,3 m²
Gesamt ≈ 1,0 m²

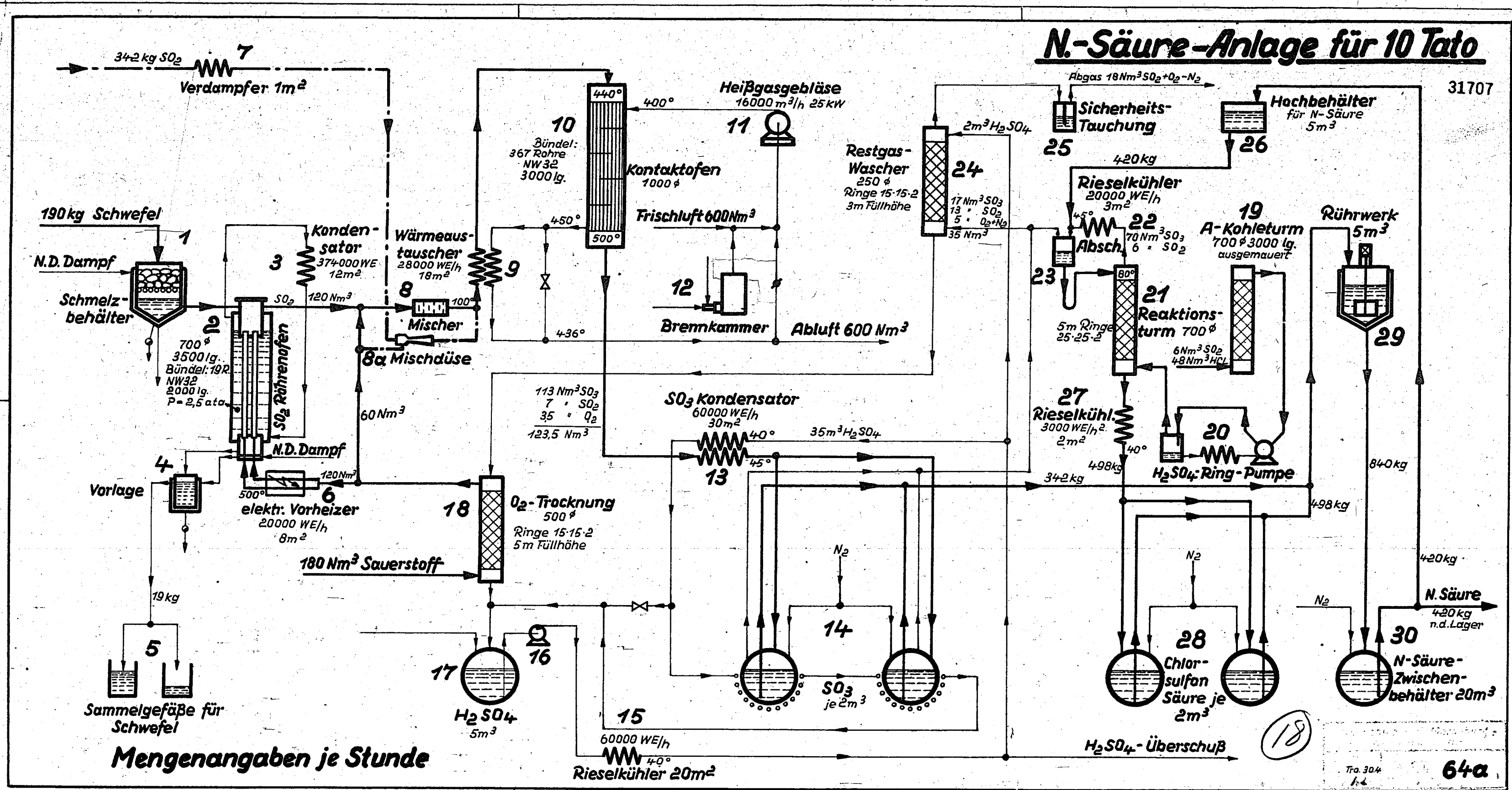
Dampfverbrauch = $\frac{30 000}{500} = 60 \text{ kg/h}$

N-Säure-Herstellung.

10 Tato



Ammoniak-Konzentration
 Konzentration
 Dat. 74. 4. 63
 Konz. Schöne B. Sk. 64
 Ort



Krit. Druck =	Formel =	SO ₂ HCl	Stoffwerte von
Krit. Temp. =	Molgewicht =	86,06	Chlorsulfonsäure
Krit. Dichte =	Normalzust. =	flüssig	
			31708
spez. Gewicht fest =	-		
spez. Gewicht flüssig =	1,776 kg/dm ³ bei 18°C und 760 mm QS.		
spez. Gewicht gasförmig =	3,84 kg/m ³		
Siedepunkt =	153°C bei 760 mm QS.		
Schmelzpunkt =	-		
Verdampfungswärme =	148,7 kcal/kg		
Schmelzwärme =	-		
spez. Wärme, fest =	-		
spez. Wärme, flüssig =	-		
spez. Wärme, gasförmig =	-		
Cp/Cv =	-		
Verbrennungswärme =	-		
Zähigkeit =	-		
Wärmeleitfähigkeit =	-		
Gaskonstante =	-		
Löslichkeit =	-		
Bemerkungen: SO ₂ (fest) + HCl (Gas) = SO ₂ HCl (fl.) - 14400 kcal/Kol.			

Krit. Druck = 51,4 ata	Formel = O ₂	Stoffwerte von Sauerstoff
Krit. Temp. = 118,8 °C	Molgewicht = 32	
Krit. Dichte = 0,43 kg/dm ³	Normalzust. = gasförmig	
spez. Gewicht fest	=	31709
spez. Gewicht flüssig	= 1,131 kg/dm ³ am normalen Siedepunkt	
spez. Gewicht gasförmig	= 1,43 kg/Nm ³	
Siedepunkt	= -182,97°C bei 760 mm QS.	
Schmelzpunkt	= -218,83°C	
Verdampfungswärme	= 51 kcal/kg am normalen Siedepunkt	
Schmelzwärme	= 3,3 kcal/kg	
spez. Wärme, fest	=	
spez. Wärme, flüssig	=	
spez. Wärme, gasförmig	= 0,218 kcal/kg°C bei 0°C	
Cp/Cv	= 1,4 bei 0°C	
Verbrennungswärme	=	
Zähigkeit	=	
Wärmeleitzahl	= s. Henning S.84	
Gaskonstante	= 26,5 m°C	
Löslichkeit	=	
Bemerkungen: Weitere Werte s. Gaskonstantentabelle!		

POOR
COPY

18

P
C

Krit. Druck = 80,4 ata Krit. Temp. = 157,3 °C Krit. Dichte = 0,524 kg/dm ³		Formel = SO ₂ Molgewicht = 64,06 Normalzust. = gasförmig		Stoffwerte von Schwefeldioxyd
spez. Gewicht fest	=			31710
spez. Gewicht flüssig	=	1,46 kg/dm ³		
spez. Gewicht gasförmig	=	2,93 kg/Nm ³		
Siedepunkt	=	-10°C bei 760 mm QS.		
Schmelzpunkt	=	-75,3°C bei 760 mm QS.		
Verdampfungswärme	=	96 kcal/kg am normalen Siedepunkt		
Schmelzwärme	=	27,9 kcal/kg		
spez. Wärme, fest	=			
spez. Wärme, flüssig	=			
spez. Wärme, gasförmig	=	0,145 kcal/kg°C bei 0°C s. Henning S.61ff		
Cp/Cv	=	1,40 bei 0°C		
Verbrennungswärme	=			
Zähigkeit	=	s. Henning S.52		
Wärmeleitzahl	=	s. Henning S.83 u. S.84		
Gaskonstante	=	13,2 m ³ /C		
Löslichkeit	=			
Bemerkungen: Rhomb. + O ₂ = SO ₂ (Gas) + 70900 kcal/Mol. Weitere Werte s. Gaskonstantentabelle!				

POOR
COPY

18

P
C

Krit. Druck =	1040°C	Formel =	S	Stoffwerte von Schwefel rhomb.
Krit. Temp. =	1040°C	Molgewicht =	32,06	
Krit. Dichte =		Normalzust. =	fest	
spez. Gewicht fest	=	2,06 bei 20°C		31711
spez. Gewicht flüssig	=			
spez. Gewicht gasförmig	=	1,43 kg/M ³		
Siedepunkt	=	444,6°C bei 760 mm QS.		
Schmelzpunkt	=	112,8°C bei 760 mm QS.		
Verdampfungswärme	=	70,0 kcal/kg am normalen Siedepunkt		
Schmelzwärme	=	9,4 kcal/kg		
spez. Wärme, fest	=	0,17 kcal/kg°C bei 20°		
spez. Wärme, flüssig	=			
spez. Wärme, gasförmig	=			
Cp/Cv	=			
Verbrennungswärme	=	2210 kcal/kg bei Verbrennung zu SO ₂		
Zähigkeit	=			
Wärmeleitzahl	=	0,218 bei 40°C		
Gaskonstante	=			
Löslichkeit	=			
Bemerkungen:				

POOR
COPY

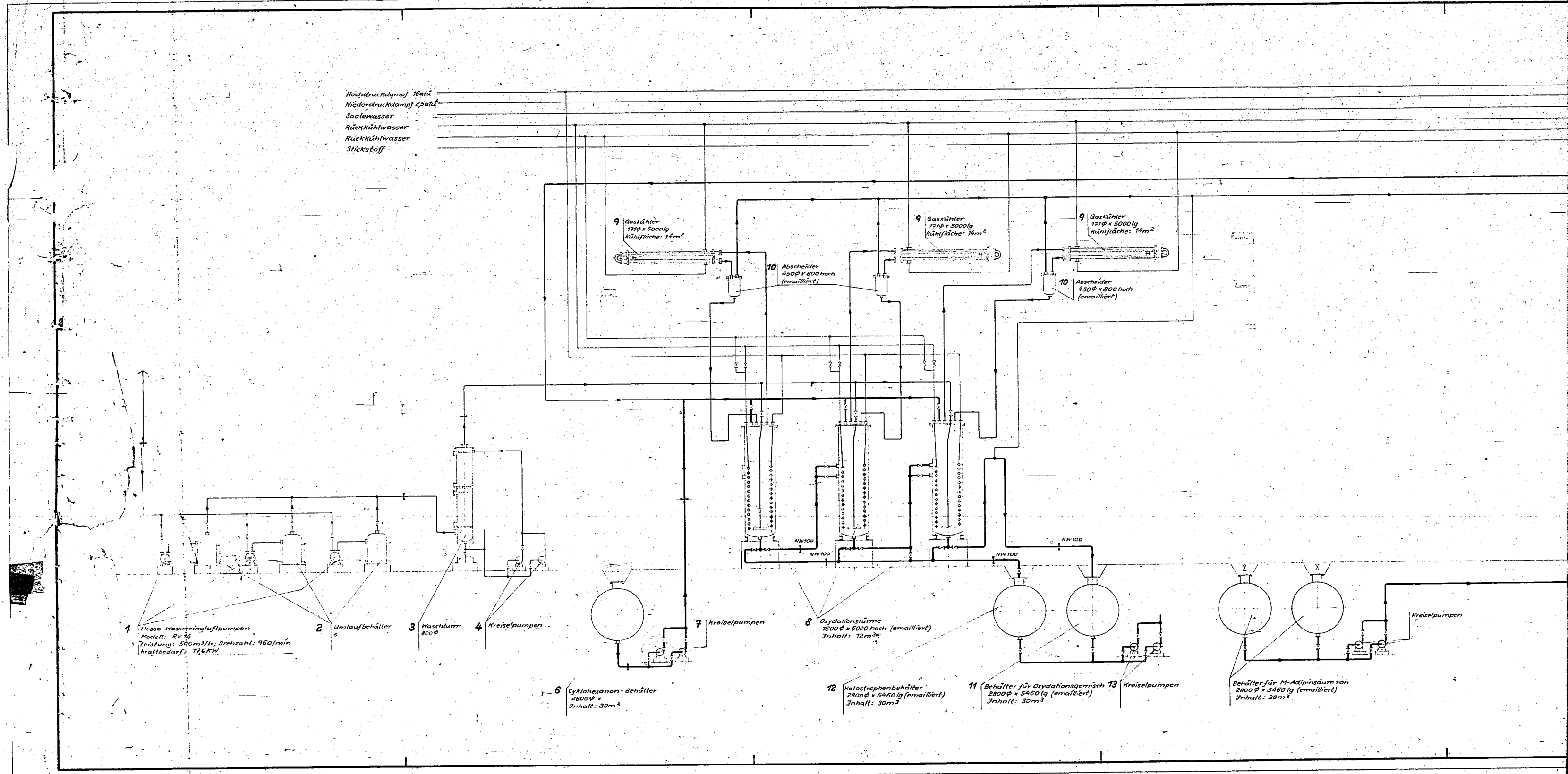
18

P
C

Krit. Druck =	Formel =	SO ₃	Stoffwerte von Schwefeltrioxyd
Krit. Temp. =	Molgewicht =	80,07	
Krit. Dichte =	Normalzust. =	flüssig	
spez. Gewicht fest	=		31712
spez. Gewicht flüssig	=	1,92 kg/dm ³	
spez. Gewicht gasförmig	=	3,58 kg/dm ³	
Siedepunkt	=	44,6°C bei 760 mm QS.	
Schmelzpunkt	=	16,8°C bei 760 mm QS.	
Verdampfungswärme	=		
Schmelzwärme	=	39,8 kcal/kg	
spez. Wärme, fest	=		
spez. Wärme, flüssig	=		
spez. Wärme, gasförmig	=		
Cp/Cv	=		
Verbrennungswärme	=		
Zähigkeit	=		
Wärmeleitzahl	=		
Gaskonstante	=	10,6 m/°C	
Löslichkeit	=		
Bemerkungen: 2 SO ₂ + O ₂ = 2 SO ₃ - 46800 kcal/mol.			

POOR
COPY

18



Hochdruckdampf 16at
 Niederdruckdampf 2,5at
 Seawasser
 Rückkühlwasser
 Stickstoff

1. Diese Wasserluftpumpen
 Modell: RV 34
 Leistung: 500m³/h; Drehzahl: 960/min
 Kraftbedarf: 135KW

2. Umlaufbehälter

3. Waschlurm
 800φ

4. Kreislumpen

7. Kreislumpen

8. Oxydationstürme
 1600φ x 5000 hoch (emailiert)
 Inhalt: 12m³

6. Cyclohexanon-Behälter
 2800φ x 3460 lg (emailiert)
 Inhalt: 30m³

12. Katastrophenbehälter
 2800φ x 5460 lg (emailiert)
 Inhalt: 30m³

11. Behälter für Oxydationsgemisch
 2800φ x 5460 lg (emailiert)
 Inhalt: 30m³

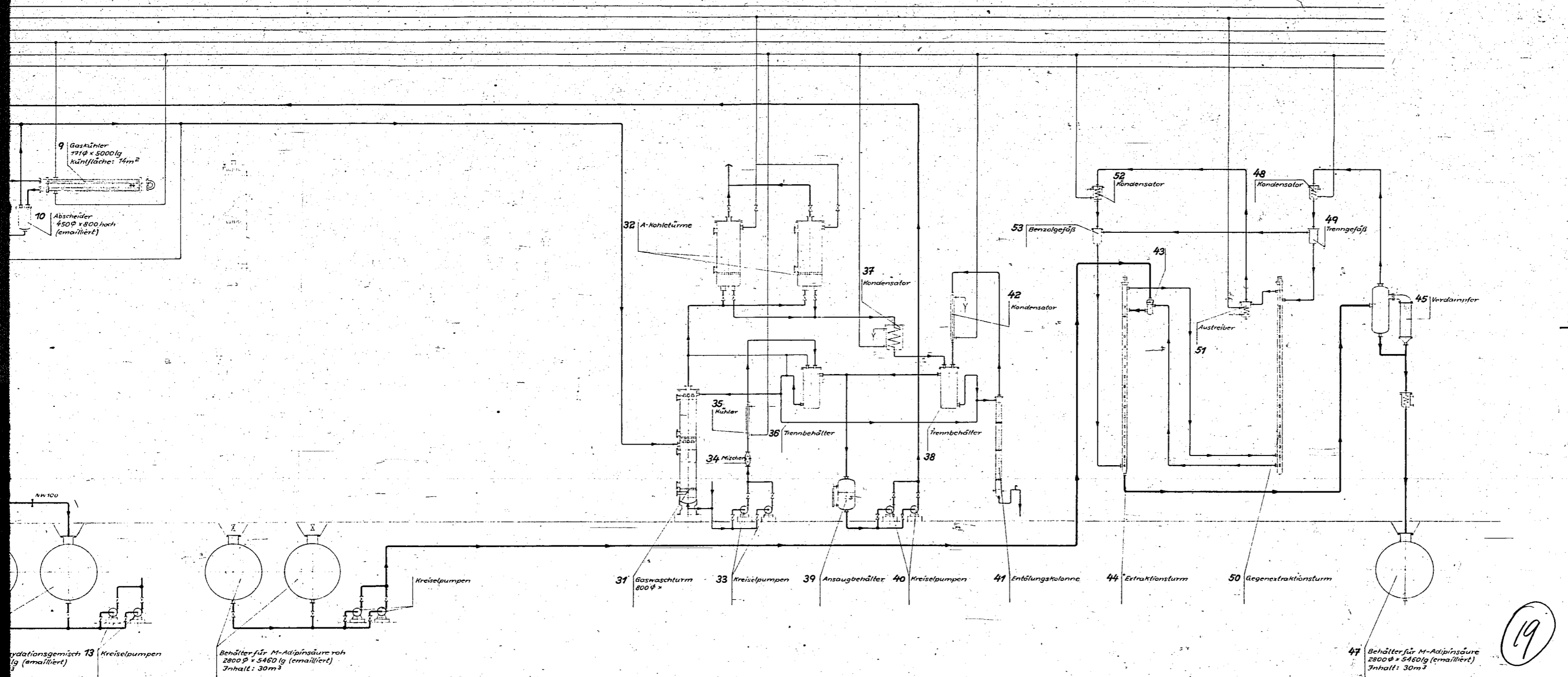
13. Kreislumpen

Behälter für M-Adipinsäure roh
 2800φ x 3460 lg (emailiert)
 Inhalt: 30m³

Adipinsäure-Fabrik Schema für Methyl-Adipinsäure

POOR
 COPY

31713



9 Gaskühler
 271 φ × 5000 lg
 Kühlfläche: 14 m²

10 Abscheider
 450 φ × 800 hoch
 (emailliert)

13 Kreiselpumpen
 (emailliert)

Behälter für M-Adipinsäure roh
 2800 φ × 5460 lg (emailliert)
 Inhalt: 30 m³

47 Behälter für M-Adipinsäure
 2800 φ × 5460 lg (emailliert)
 Inhalt: 30 m³

M 5334 - 1

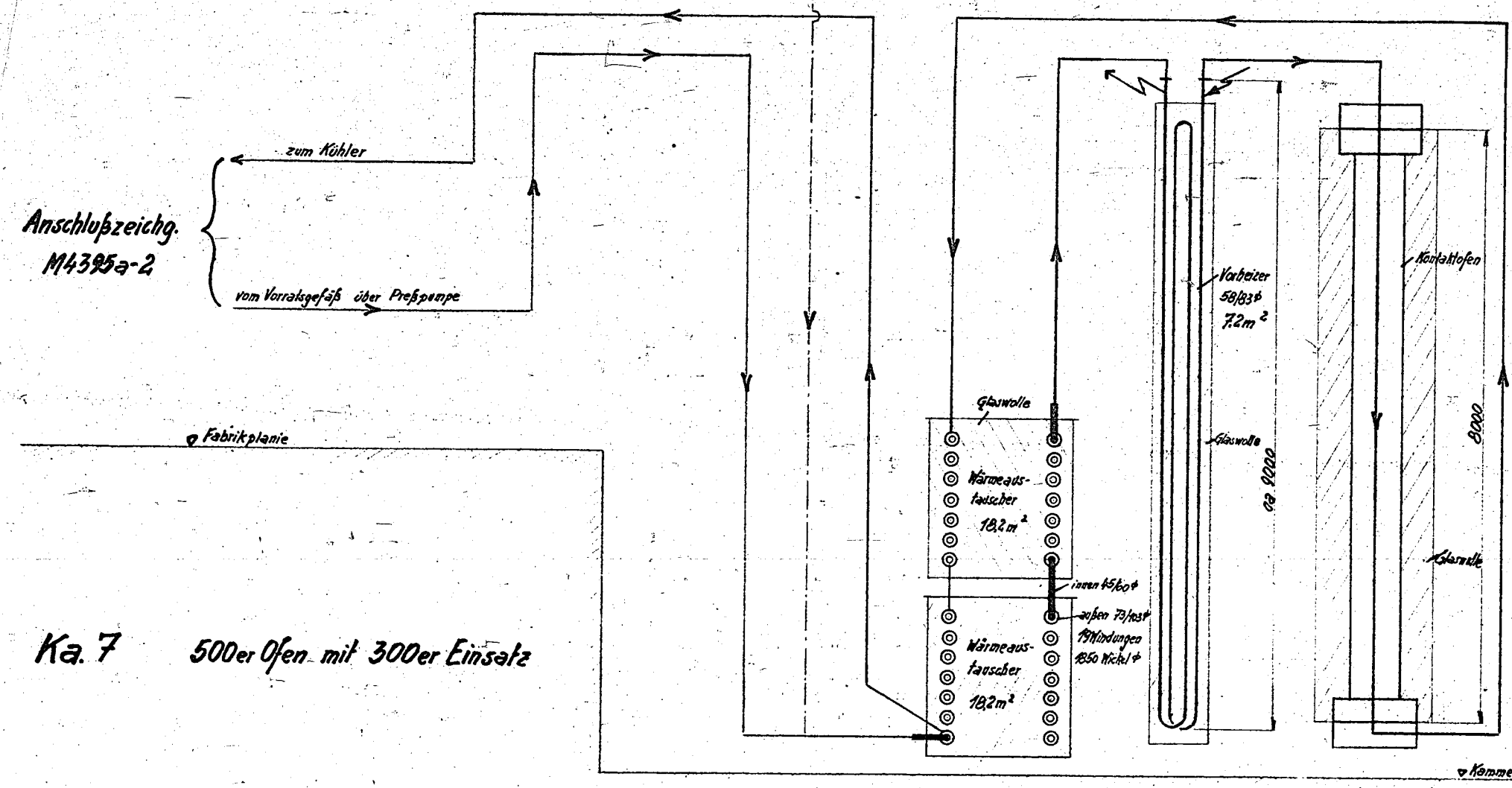
Gezeichnet:	Genehmigt:	Datum:
Erstellt für:	Traciert durch:	
Fachgruppe:		Bau: Mc-1018

19

Zugehörige Zeichnungen

Zchg. Nr.

31714



Anschlußzeichg.
M4395a-2

zum Kühler
vom Vorratsgefäß über Presspumpe

Fabrikplanie

Ka. 7 500er Ofen mit 300er Einsatz

Glaswolle
Wärmeaus-tauscher
18,2 m²
innen 45/60°
Wärmeaus-tauscher
18,2 m²
außen 70/80°
1850 Nickel

Vorbeizer
58/83°
7,2 m²
Glaswolle
ca 1000

Kohlstofofen
2000
Kammersohle

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

M 1695a - 8

Schema der Nachhydrierung für Kammer 7 in Me 13

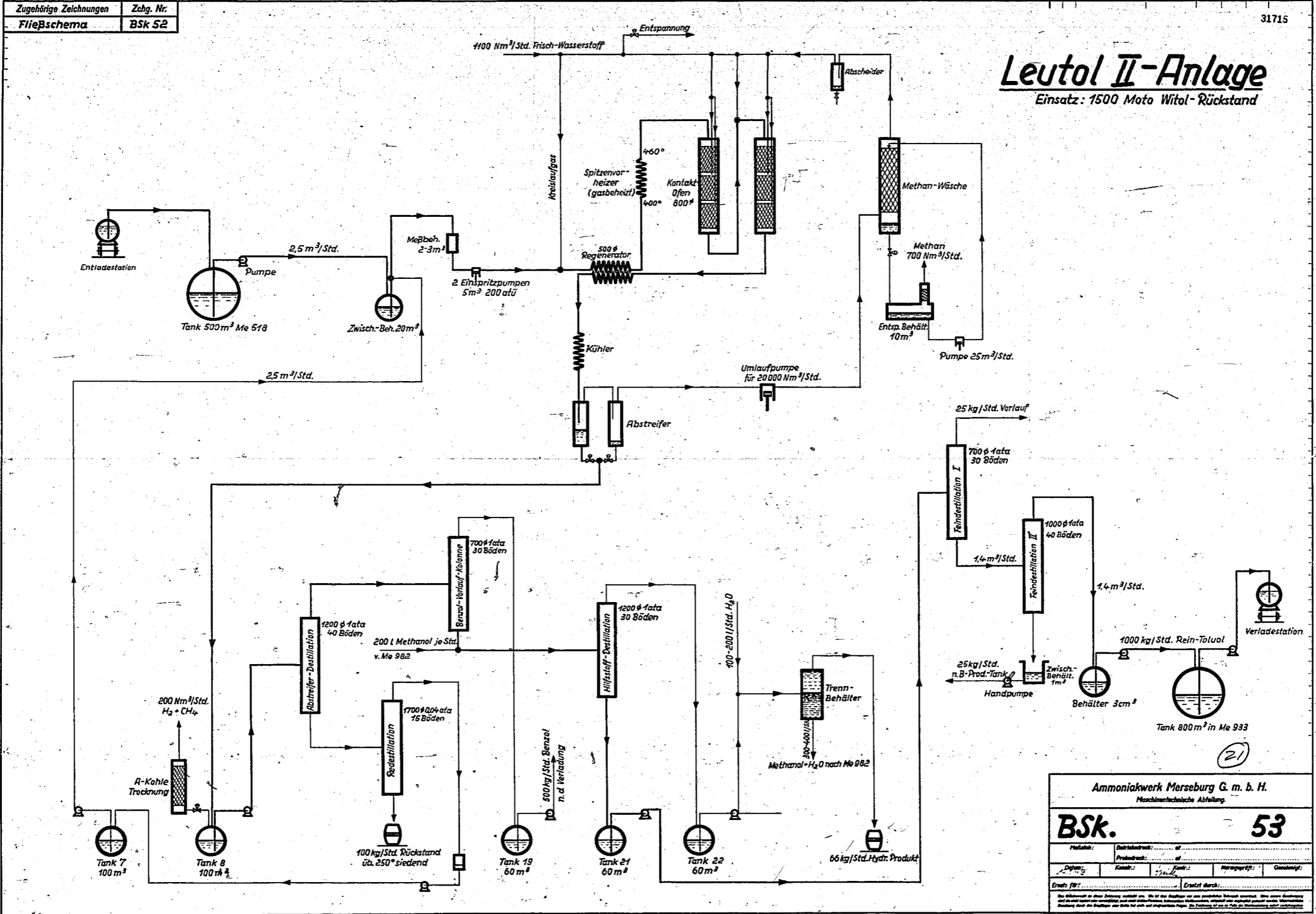
Fachgruppe:
Bau-Nr.
Me 13

Zugehörige Zeichnungen Zchg. Nr.
 Fließschema BSk 52

31715

Leutol II-Anlage

Einsatz: 1500 Moto Wital-Rückstand

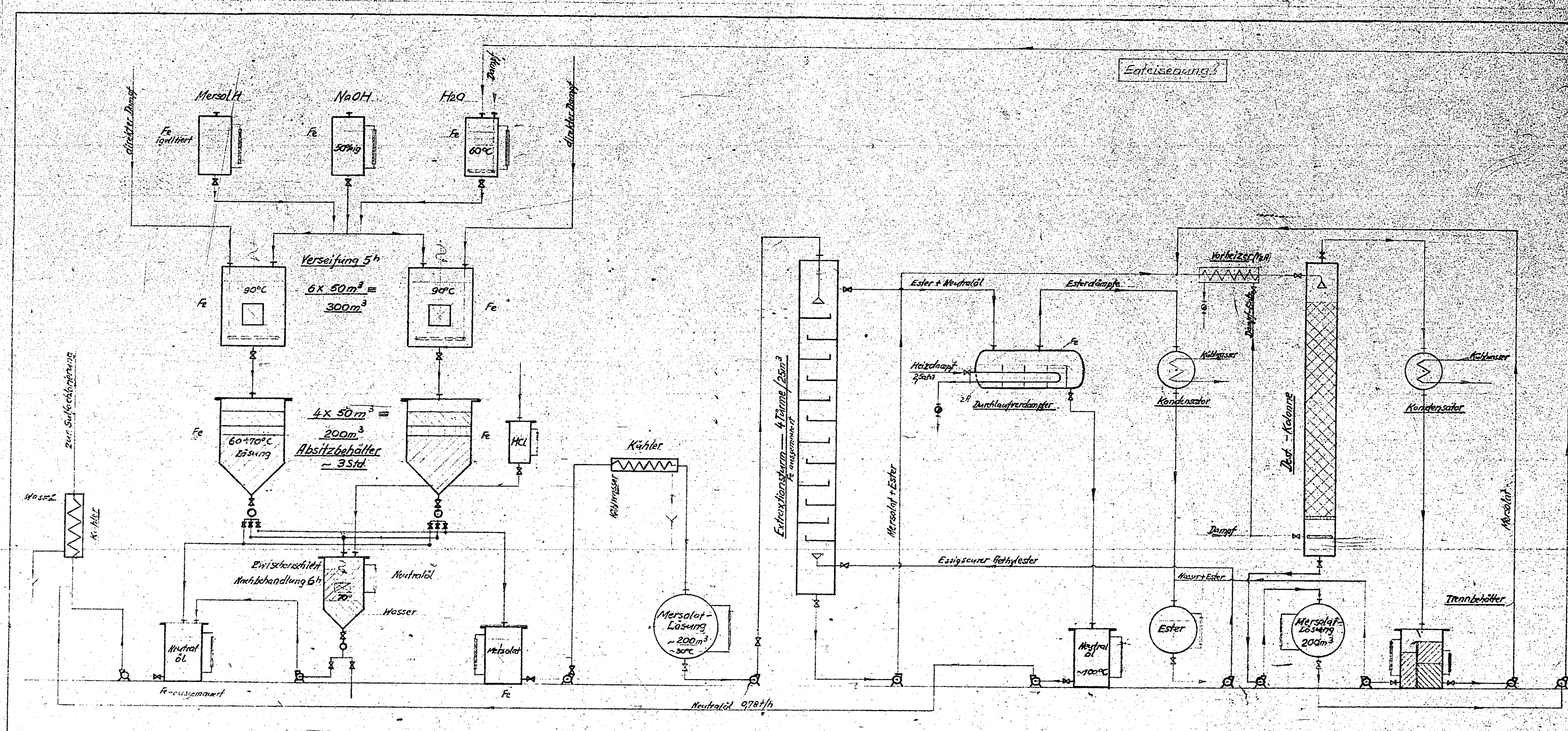


Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.
 Maschinen-technische Abteilung.

BSk. 53

Produkt:
 Produktionsmenge:
 Datum:
 Gezeichnet:
 Geprüft:
 Erteilt für:
 Erteilt durch:

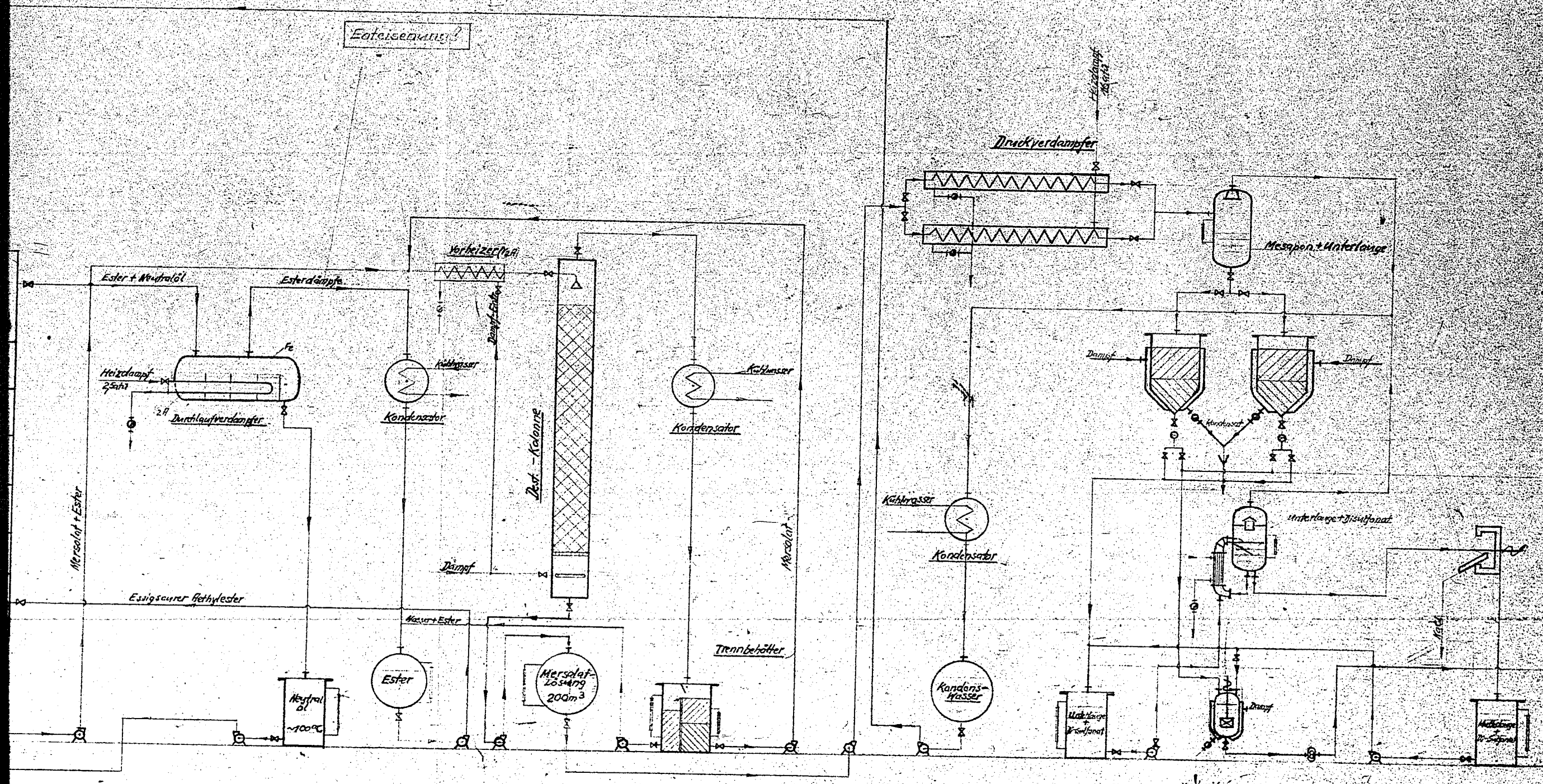
Das Abnehmen ist ohne Zustimmung verboten. Die in den Anlagen an den verschiedenen Stellen angebrachten, ohne weitere Beschriftung und ohne Kennzeichnung der einzelnen Bauteile, sind als Kennzeichnung der einzelnen Bauteile anzusehen. Die Zeichnung ist nur für die Herstellung der Anlage zu verwenden.



Eatelseitung

Apparateschema einer Mersolat-Anlage 50000 Tafe
Verseifung mit 5%iger NaOH

POOR COPY



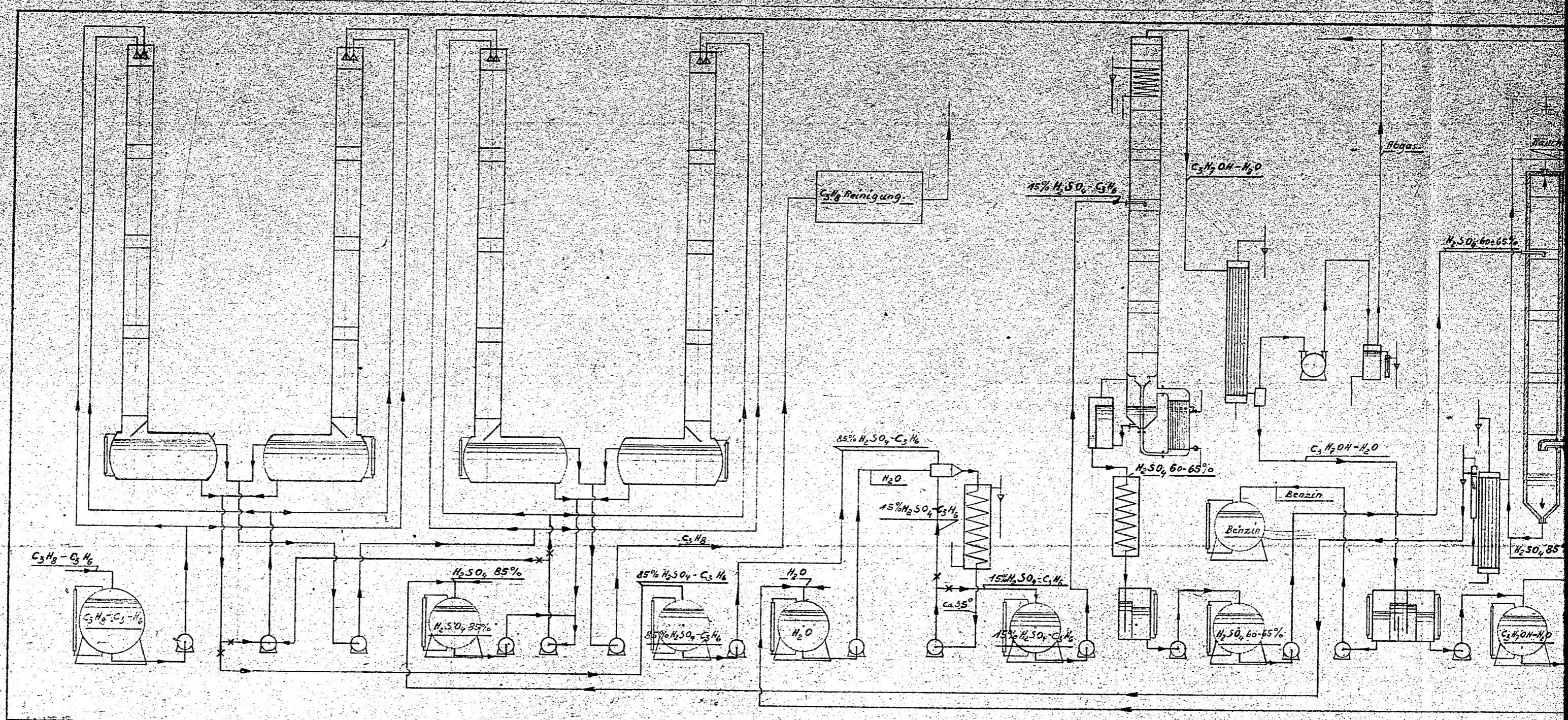
Apparateschema einer Mersolaf-Anlage 50000 Tona.
 Verseifung mit 5%iger NaOH.

M 4807

Zeichn. der 14.2.

POOR
 COPY

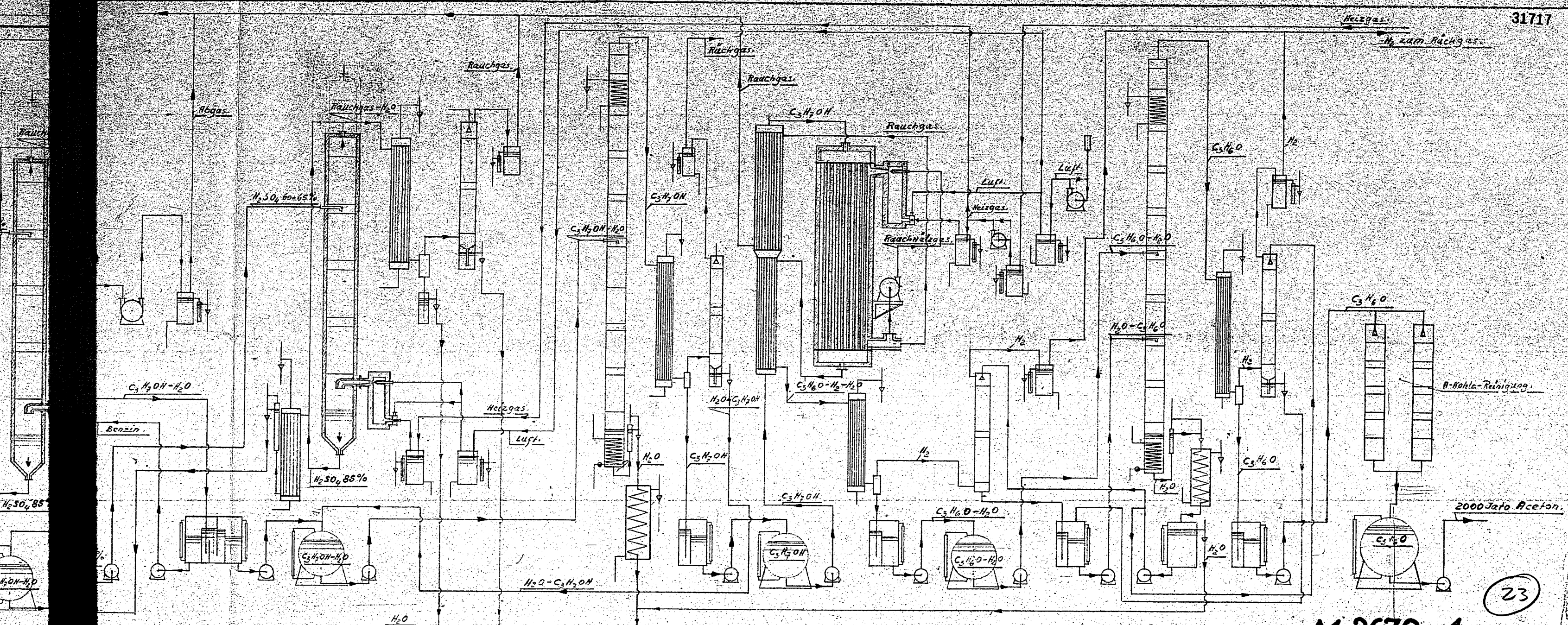
22



Schema zur Acetongewinnungs-Anlage Me. Allgemein (Aceton aus Propylen)

POOR
COPY

23



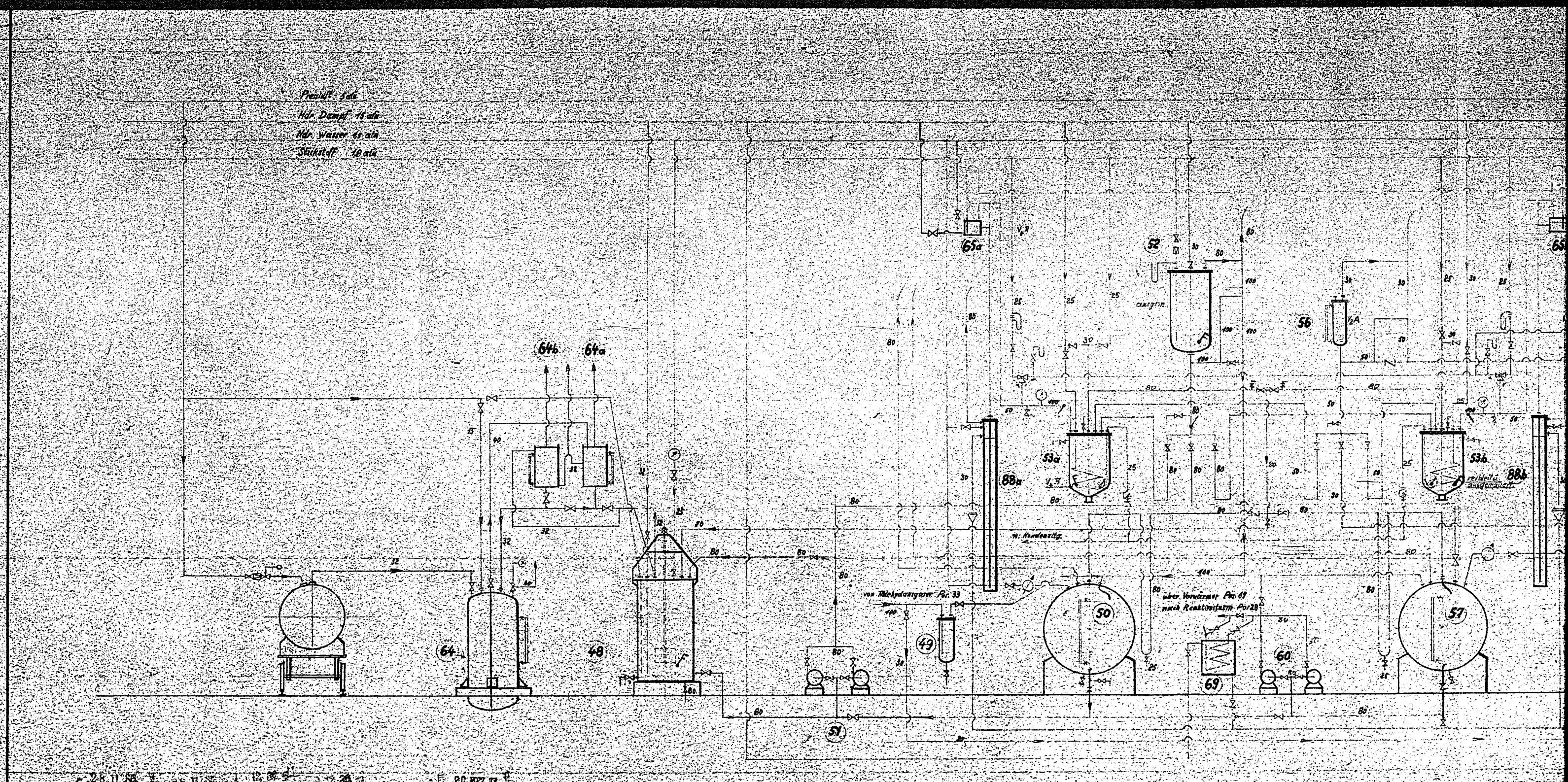
31717

M 2670-1 8.4.39. *Rechen*
Kardar
 039

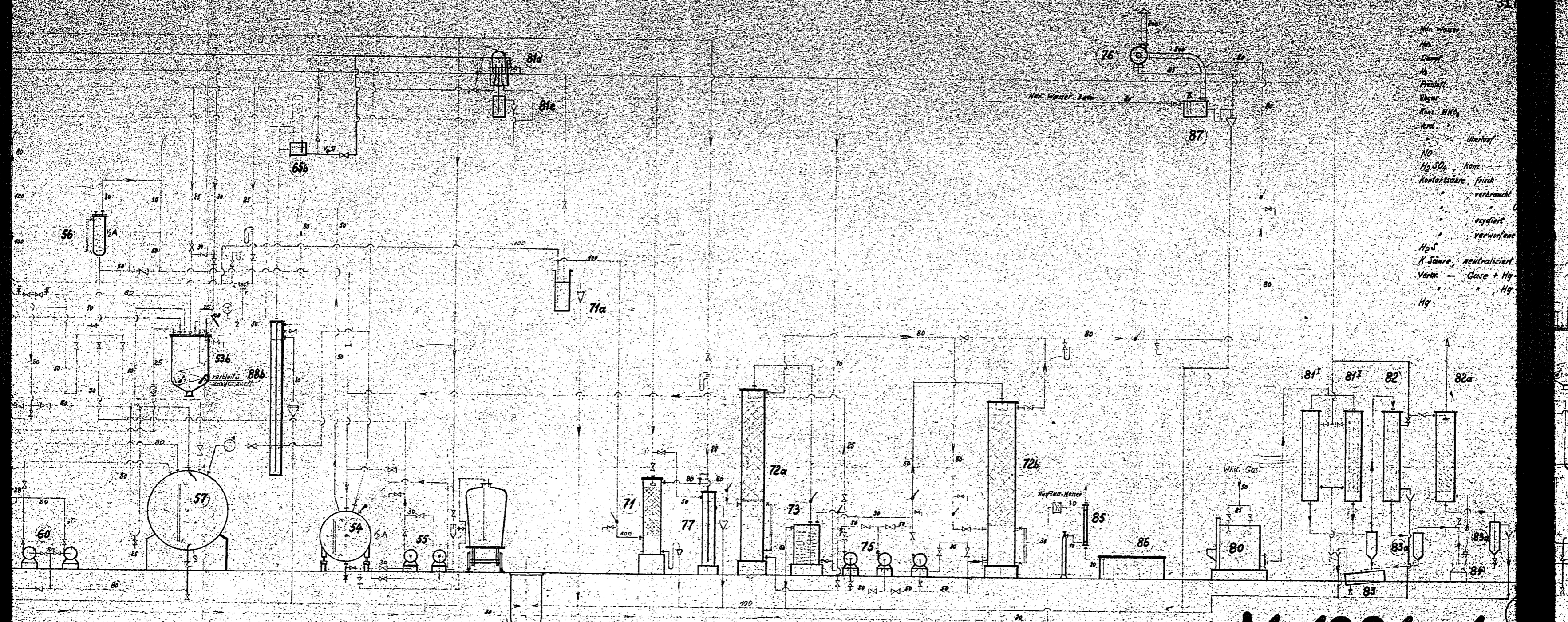
23

POOR
 COPY

23



POOR COPY



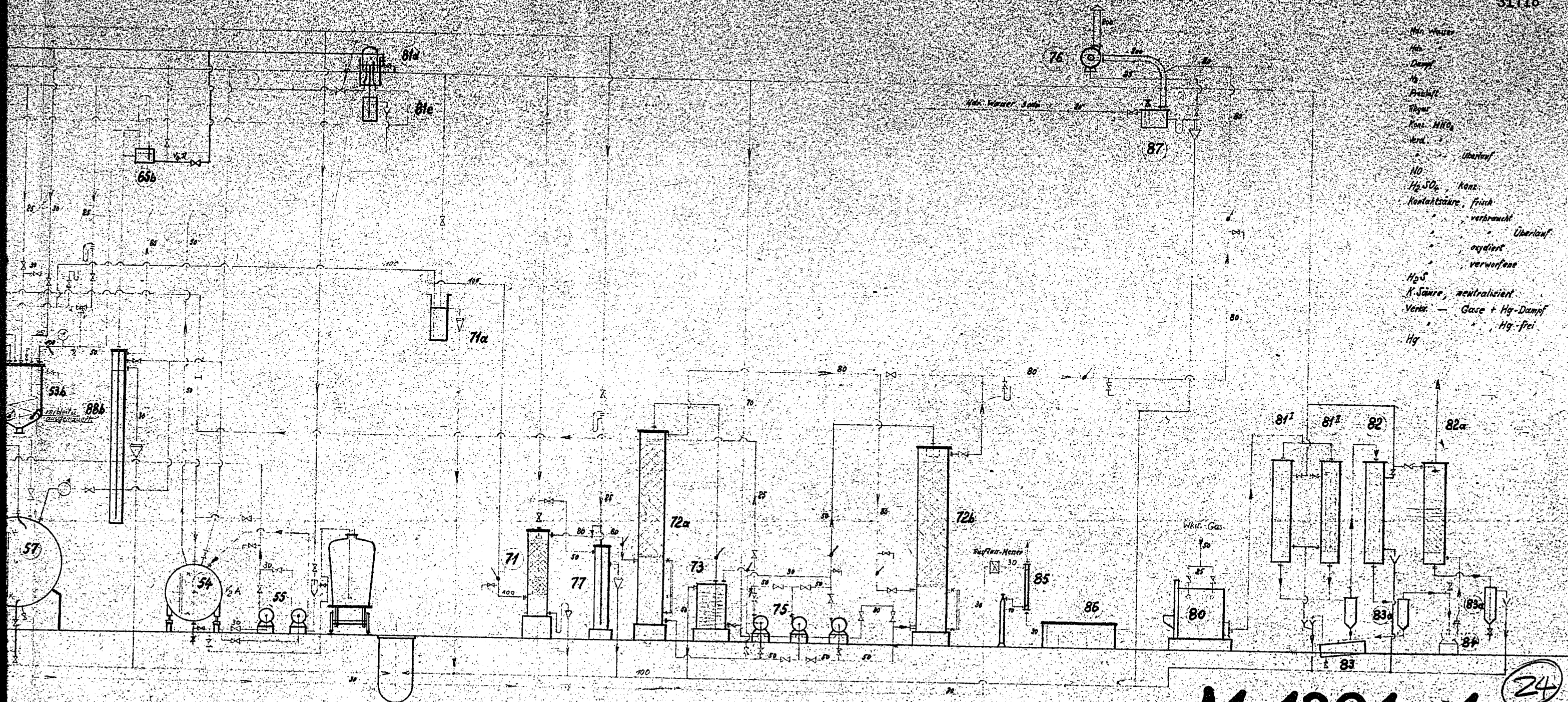
H₂O Wasser
 H₂ Dampf
 H₂ H₂
 Produkt
 HNO₃ HNO₃
 Konz. HNO₃
 verd. HNO₃
 überlauf
 NO
 H₂SO₄ konz.
 Kontaktsäure, frisch
 verbraucht
 oxydiert
 verworfen
 H₂O
 N-Säure, neutralisiert
 Verbr. - Gase + H₂
 H₂

M 1301-1

939

POOR COPY

24



Min. Wasser
 (a)
 Dampf
 H₂
 Produkt
 Thon
 Konz. HNO₃
 Verd.
 Überlauf
 NO
 H₂SO₄, Konz.
 Kohlenäure, frisch
 verbraucht
 Überlauf
 oxidiert
 verworfen
 H₂S
 K-Säure, neutralisiert
 Verker - Gase + Hg-Dampf
 Hg-frei
 Hg

M 1301-1 24

039

POOR
COPY

24