

Die bisher im Laboratorium des Stickstoffwerks ausgeführten Versuche zur Herstellung von weissem Kalkstickstoff aus Calciumcarbonat und Ammoniak zeigen, dass es wirtschaftlich möglich erscheint, dies Verfahren fabrikatorisch auszunützen. Wie die Patentliteratur beweist, ist in letzten Jahrzehnt mit Nachdruck an diesem Problem gearbeitet worden, es ist aber bisher nicht bekannt geworden, ob eine nach dieser Herstellungsweise arbeitende Anlage entstanden ist.

Ohne vorerst zur Patentlage Stellung zu nehmen, seien im Folgenden die sich aus anderen Versuchen ergebenden Möglichkeiten aufgeführt:

I. Überleiten eines Gemisches von Ammoniak und Kohlensäure über Calciumcarbonat im Drehrohr bei 800°.

Der Kohlensäurezusatz (nur $1/20$ des NH_3 -volums) dient zur steten Aufcarbonisierung des dissozzierenden Calciumcarbonats. Es wurden Produkte von 22 bis zu 29% N_2 , also 83% Calciumcyanamid erhalten. Die jüngsten Versuche zeigen, dass sich die Reaktionstemperatur auf 600-700° herabsetzen lässt, ebenso die Reaktionsdauer auf 2 Stunden (bisher 6).

Nach Esnock handelt es sich für die Ausarbeitung eines technischen Verfahrens hinsichtlich der Temperatur um die Auffindung eines Kompromisses zwischen NH_3 -bindung und NH_3 -zersetzung. Nun hat es sich herausgestellt, dass man die durch die bei der Reaktionstemperatur eintretende Zersetzung des Ammoniaks in seine Elemente sich ergebenden NH_3 -verluste vermeiden kann, wenn man dem Reaktionsgas soviel $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ beimischt, wie es dem Ammoniakgleichgewicht bei der Reaktionstemperatur unter Berücksichtigung der Verweilzeit der Gase entspricht. Es ist z.B. gelungen, bei einem sonst zu 6% erfolgenden Zerfall des Ammoniaks durch Beimischung von Synthesegas den Zerfall auf 2% herabzudrücken, sodass bei 2 Stunden Reaktionsdauer auf 1 Kg. Kalk entsprechend 800 gr. Kalkstickstoff 340 gr. NH_3 zur Cyanamidbildung verbraucht und 255 gr. NH_3 durch Zerfall verloren gehen würden. Diese Zahlen (Verlust) werden sich bessern, da der bisherige Reaktionsraum

in der Versuchsapparatur nur eine verhältnismäßig zu kleine Beschickung verträgt und weiter lässt sich aus obiger Überlegung heraus durch weiteren Zusatz von Synthesegas der Zerfall noch weiter herunterrücken. (Dazu für jede Apparatur genaue Zerfallsbestimmung nötig)

(Leider hat sich herausgestellt, dass die Beimischung von N_2 - H_2 -gemischen schon patentiert ist, ausgelegt 22.4.1933.) Dies Patent wird wohl im Hinblick auf die ganze Patentlage zu fällen sein.

II. Versuche mit CO oder solches enthaltenden Gasen in Beimischung zu NH_3 .

Die Anwendung von CO bei der Azotierung bedeutet eine Gleichgewichtsverschiebung durch Beseitigung des Reaktionswassers mittels der sekundären Reaktion: $CO + H_2O = H_2 + CO_2$; die dabei auftretende Kohlensäure recarbonisiert das durch Dissoziation aus dem Calciumcarbonat entstandene CaO und vergrößert so die Möglichkeit der Stickstoffbindung. So wurde mit reinem $CO + NH_3$ ein Kalkstickstoff von 31% N = 88% Calciumcyanamid erhalten.

Bei Verwendung von Rückgas wurden Produkte von 22-24% N = 63 - 69% $CaCN_2$ erhalten. Die Möglichkeit, durch Verwendung von Rückgas noch weitere Effekte zu erzielen (Beeinflussung des Gleichgewichts durch H, N, CH_4) müsste weiter geprüft werden.

III. Zusätze. An Zusätzen bzw. Katalysatoren wurden Kohlehydrate, Tierkohle, Koks, Calciumchlorid und Wasserglas ausprobiert, jedoch war bis jetzt keine Übersicht über den Wert dieser Zusätze zu erhalten. Erst nach Erledigung der apparativen Fragen wie auch der Ermittlung der Temperaturen und Zeiten kann in dieser Richtung weiter gearbeitet werden. Vorerst erscheint die Verwendung von Calciumcarbonat ohne jeglichen Zusatz und Azotierung mit $NH_3 + CO_2$ allein ausreichend, und vor allen Dingen stünde der Ausübung dieses Verfahrens patent rechtlich nichts im Wege.

Die Versuche wurden bisher in Porzellanrohren ausgeführt, doch kann es wohl möglich sein, dass man dem NH_3 -zerfall auch in Eisenapparaten durch Beimischung von Synthesegas begegnen kann. Es würde dies die technische Ausarbeitung sehr erleichtern und daher sind Versuche im Eisenrohr im Gange.

Als Ausgangsmaterial diente der Kalk aus der Laugenreinigung, welcher neben 91.2% CaCO_3 noch 3.11% Calciumhydroxyd und 1.52% NaOH enthält. Übertragung des Verfahrens auf natürlichen Kalkstein oder Dolomit hat zur Voraussetzung, dass das Material durch Brennen bei ca. 1000° aufgelockert und dann bei der Reaktionstemperatur mit Ammoniak-Kohlensäuregemisch azotiert wird.

Weiterer Bericht, besonders über die Patentlage und ein evtl. anzumeldendes Verfahren folgt.

Handwritten signature