

Anorganische Fabrik

Die Stickstoff-Abteilung des Werkes Höchst

Referat zur Besichtigung der Stickstoff-Abteilung anlässlich der Tagung der Anorganisch-wissenschaftlichen Kommission in Höchst am 11./12.6.42.

A. Geschichtlicher Überblick:

Die im Westen des Werkes Höchst gelegene Stickstoff-Abteilung kann in diesen Tagen ihr 25-jähriges Jubiläum feiern. Im Rahmen des Hindenburg-Programms wurde sie im Jahre 1917 erstellt und erreichte ab Sommer 1918 die Soll-Kapazität von 6.000 t_o hochkonzentrierte Salpetersäure 100%. Bereits 1912 wurde von den Höchster Farbwerken in Gersthofen die Verbrennung von Ammoniak am Platinnetz studiert und ein Verfahren zur Erzeugung von reinen Nitriten aus den hierbei gewonnenen Nitrosen ausgearbeitet. Mit dem Ausbruch des Weltkrieges wurde dieses Verfahren auf die Erzeugung von Salpetersäure umgestellt und in sehr kurzer Zeit eine großtechnische Anlage im Ostteil des Werkes Höchst errichtet, an der die Erfahrungen gewonnen wurden, die zum Bau der heute zu besichtigenden Westfabrik führten. Zu den im Weltkrieg hergestellten Produkten Salpetersäure und Natriumsalpeter kam zeitweise die Herstellung von Kaliumnitrat und Natriumnitrit; heute wird ausserdem nur noch Kalksalpeter und Lachgas erzeugt.

B. Rohstoffe:

Höchst hat keine Anlage zur Erzeugung von Primär-Stickstoff (NH₃). Das jetzt in Höchst verbrannte Ammoniak - ca. 170 t_o - wird in Form von flüssigem 100%igem Ammoniak und in Form von Ammoniakwasser von Oppau mit I.G.-eigenen Tankschiffen bezogen. Die technische Entwicklung zielt auf den Versand von nur flüssigem Ammoniak; hierfür beträgt die Fracht von Oppau nach Höchst frei Betrieb nur ca. 1% des I.G.-Verrechnungspreises, der z. Zt. bei rd. RM 25.-/100 kg Ammoniak liegt. Der Frachtanteil ist also verhältnismässig niedrig; er ist in Wirklichkeit noch geringer, denn Ammoniak ist nicht nur ein chemischer Rohstoff, sondern zugleich auch eine Energie-Quelle, liefern doch 100 kg N = 121,5 kg Ammoniak Energien im Werte von ca. RM 3.-, nämlich:

| | | | | | RM |
|----|--|--------------|---------|----------------------|------|
| a) | Kälte bei der Verdampfung: | 36.400 WE | = 0,364 | · 0,70 ^{x)} | 0,26 |
| b) | Dampf bei der Verbrennung: | 500 kg Dampf | = 0,5 | · 3,60 | 1,80 |
| c) | Elekt. Strom bei d. Verbrenng.: | 30 KWH | = 30 | · 0,02 | 0,60 |
| | (bei Entspannung d. Dampfes v. 25 auf 4 atü) | | | | 2,66 |

Von den anorganischen Rohstoffen von technischer Bedeutung gibt es nur 2, die wie Ammoniak 100%iger Ausgangsstoff und zugleich Energie-Lieferant sind, allerdings gestatten beide nicht, Kälte unmittelbar zu liefern (Phosphor und Schwefel). In technisch bemerkenswertem Ausmass ist bisher nur die Oxydationswärme von Ammoniak ausgenutzt worden, während die Technik der Energie-Erzeugung bei Phosphor und Schwefel in Europa im Anfang, in Nordamerika in einem weiteren Stadium der Entwicklung begriffen ist.

x) In Höchst bewerten wir 100.000 WE Kälte durch Ammoniak-Verdampfung mit RM 0,70; dieser Preis errechnet sich aus den Energiekosten (Kohlepreis, Spitzenpreis) und Amortisationsbetrag bei Erzeugung der gleichen Kälte durch eine Lindemaschine.

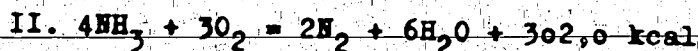
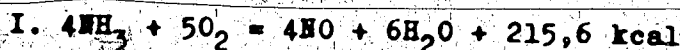
*) Ammoniakwasser wird in gescharterten Tankschiffen von Oppau angefahren.

C. Ammoniakverbrennung.a) Platin-Kontakt:

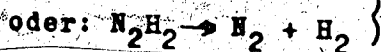
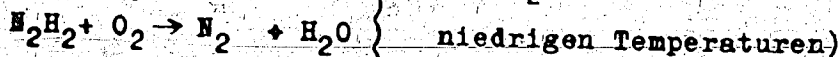
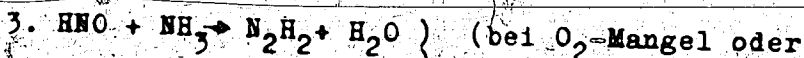
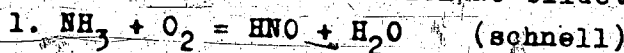
Höchst war 1914 in der glücklichen Lage, erhebliche Mengen Platin zu besitzen, Gersthofen hatte nämlich seine Chloralkali-Elektrolyse von dem mit Platin-Anoden arbeitenden Kastner-Verfahren auf das Billiter-Verfahren mit Graphit-Anoden umgestellt, wodurch 68 kg Platin frei wurden. Es wurden daher nur Versuche mit dem Platin-Kontakt unternommen und technisch sofort das Platinnetz in Zusammenarbeit mit Heraeus weiter entwickelt. Etwa ein Viertel unserer jetzigen Verbrennungskapazität besteht aus Öfen, wie sie damals im Weltkrieg gebaut wurden.

b) Vorgang am Platin-Kontakt:

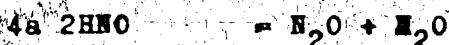
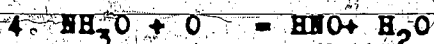
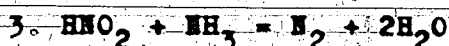
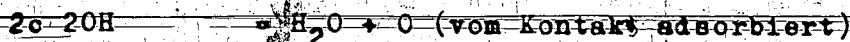
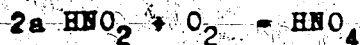
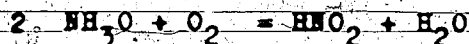
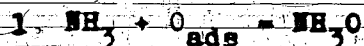
Höchst verbrennt Ammoniak bei Atmosphärendruck mit Luft. Die Oxydation des Ammoniaks kann zu verschiedenen Oxydationsprodukten führen: zu NO, H₂O, N₂. Es ist bisher noch nicht gelungen, die für die Erzeugung von Salpetersäure erwünschte Bildung von NO ausschliesslich zu erreichen. Technisch erreicht man bestenfalls bis zu 98,5% der Theorie einen Umsatz zu NO, der Rest wird zu N₂ "falsch verbrannt". Für das Entstehen der 3 Endprodukte NO, H₂O und N₂ sind Reaktionen nach den folgenden Bruttogleichungen verantwortlich:



Die Reaktion I verläuft zu etwa 98% am Kontakt, Reaktion II zu 2%. Die Reaktionskinetik der Ammoniak-Oxydation ist insbesondere von Andrusow und Bodenstein im Jahre 1926/27 grundlegend studiert worden. Weitere Beiträge stammen von von Nagel, Büttner sowie Kraus und Mitarbeitern. Alle diese Forscher fassen die Endprodukte der Ammoniak-Oxydation als Folgen von Kettenreaktionen auf. Andrusow nimmt an, dass das hypothetische Nitroxyl HNO schnell durch Reaktion von 1 Mol NH₃ mit 1 Mol O₂ als erstes Produkt der Ammoniak-Oxydation entsteht und daraus unter dehydrierender Wirkung des Kontaktes sich NO bildet:



Dagegen vertritt sein Lehrer Bodenstein sowie Kraus und v. Nagel die erst jüngst wieder überprüfte Ansicht, dass zunächst Ammoniak mit einem am Kontakt adsorbierten O-Atom zu NH₂O, also Hydroxylamin, zusammentritt, das seinerseits mit 1 Mol O₂ zu HNO₂ reagiert. Die salpetrige Säure kann entweder in NO, O₂ und H₂O zerfallen oder mit Ammoniak unter Bildung von Stickstoff reagieren. Andererseits wird die Bildung von H₂O von Bodenstein damit erklärt, dass durch Zusammentritt von Hydroxylamin mit atomarem Sauerstoff sich das hypothetische Nitroxyl bildet, von dem 2 Mol zu N₂ + H₂O reagieren.

c. Konzentration des NH_3 -Luftgemisches:

Für den Ablauf der Reaktionen am Kontakt sind mehrere Faktoren maßgebend:

1. Zusammensetzung des Gasgemisches
2. Temperatur
3. Verweilzeit am Kontakt.

Die von uns erwünschte maximale Bildung von NO würde bei Verbrennung von NH_3 mit O_2 eine Temperatur von 2850° erzeugen. Der in der Luft enthaltene N_2 bedeutet daher ein an dieser Stelle willkommenes Verdünnungsgas; darüber hinaus fährt man mit 75% Luftüberschuss, d.h. mit einem NH_3 -Luftgemisch mit 9,5% Vol. NH_3 . Man wählt diese niedrige NH_3 -Konzentration, um bei der angewandten Vorwärmung des NH_3 -Luftgemisches von rd. 190° keine Temperaturen über 850° am Netz entstehen zu lassen, da über 850° die Verdampfung des Platins bereits erheblich ist. An dem aus 3 dicht übereinander liegenden Netzen bestehenden Platinkontakt verweilen die Gase 0,001 Sek. bei einer Temperatur von $700 - 800^\circ$.

d) Platin-Verluste:

Die Netze bestanden früher aus Platin allein oder zur Erhöhung der Festigkeit mit Zusatz von ca. 1% Iridium. Seit 1929 verbrennen wir an Platin-Netzen mit 1 - 8% Rhodium. Die zum Du Pont-Konzern gehörige nordamerikanische Firma Baker & Co. fand durch Zufall, dass Platin-Rhodium-Legierungen mit 1 - 10% Rhodium für die katalytische Verbrennung von Ammoniak wesentlich günstiger sind als reines Platin und alle sonstigen Platinlegierungen. Trotz eifriger Forschung kennt man auch heute noch keinen besseren Kontakt für die Ammoniak-Verbrennung. Die Platinschmelze Baker hat für die Gewinnung von Rhodium ein Monopol; die russischen Platinvorkommen enthalten nur wenig Rhodium. Alle Werke der I.G. verbrennen Ammoniak an rhodiumhaltigen Platinnetzen und müssen dafür erhebliche Lizenzgebühren an Baker entrichten. Der Rhodium-Gehalt erhöht den Umsatz zu NO bis zu 98,3% gegenüber 94% bei Reinplatin, verbessert die Festigkeitseigenschaften des Netzes und vermindert die Platinverluste. Die Reaktionen am Platinnetz haben nämlich leider einen sehr unangenehmen Verlust an Platin im Gefolge, der je Tonne verbrannten Stickstoff etwa 0,2 g Platin beträgt. Bei 3 Netzlagen verteilt sich dieser Verlust zu 75% auf das erste, zu 25% auf das zweite Netz, während das dritte Netz unverändert bleibt. Die Verminderung der Verlustes an Platin ist dem Rhodium-Gehalt der Netze proportional. Hervorgerufen wird der Platin-Verlust durch die Reaktionen am Platin-Kontakt durch Verdampfung und Abfliegen von kleinen Teilchen von der formierten Oberfläche.

e) Wege zur Einsparung von Platin:

Da die Einfuhr von Platin und Rhodium z.Zt. völlig gesperrt ist, müssen wir Wege zur Einsparung dieser Metalle beschreiten; diese sind:

BAG Target

3413

7.2/19

I. Verminderung der Verluste: Sammeln des primär oder sekundär entstehenden Platin-Staubes durch Filtration. Metallfilter haben sich hierfür nicht bewährt, aussichtsreich erscheinen die hinter den Netzen eingebauten Quarzwollefilter, die etwa 30% der Platin-Verlust wiedergewinnen.

II. Verminderung der eingebauten Platin-Menge:

1. Statt 3 nur 2 oder 1 Lage Platinnetz. Umsatzverminderung um 1 bzw. 6%.
2. Verringerung der Maschenzahl/qcm von jetzt 1024 auf 600 und weniger (Wolfen).
3. Kombination von 1 Platinnetz mit 1 Metalloxyd-Kontakt. Gleichzeitige, unabhängig voneinander durchgeführte Versuche in Höchst und Wolfen.

Bisher Versuche mit 1 Platinnetz in der ersten Kontaktstufe und einer 5 cm hohen Braunoxydschicht in der 2. Kontaktstufe mit Zwischenschaltung von Quarzwolle. Diese Reihenfolge ist bedingt durch die Flüchtigkeit des im Braunoxydkontakt enthaltenen Wismutoxydes, das einen nach gestörten Platin-Kontakt sofort unter praktisch vollständiger Zerstörung seiner Wirksamkeit vergiften würde.

Diese Schaltung ist auch reaktionskinetisch bedingt; denn bei einem Umsatz von etwa je 92% an einem Platinnetz allein bzw. am Braunoxyd-Kontakt allein finden nicht die gleichen Reaktionen statt. Die nicht umgesetzten 8% teilen sich nämlich auf:

beim Platinnetz: 3% Verbrennung-zu-Stickstoff, 5% nicht umgesetztes NH_3
beim Braunoxyd-kontakt: 8% " " " " " " " NH_3

Der grosse Vorzug des Doppelkontaktes gegenüber reinem Braunoxyd-Kontakt ist neben der besseren Ausbeute die um das 2,5-fache höhere Belastbarkeit je qm Kontakt. Die Belastung ist also ebenso gross wie bei einem normalen Platinnetz-Kontakt mit 3 Netzflächen.

In unserer NH_3 -Verbrennung sind diese Versuche zur Einsparung von Platin z.Zt. die dringendsten Versuchsarbeiten; sie laufen bereits in technischem Massstab. Daneben sind Versuche in Gange, noch besser geeignete Metalloxydkontakte für die 2 Stufen-Kontaktverbrennung zu finden.

f) Filtration des NH_3 -Luftgemisches:

Das gasförmige NH_3 wird durch Destillation von NH_3 -Wasser und durch Verdampfung von flüssigem NH_3 gewonnen. Die Verdampfung erfolgt zum Teil durch ausserhalb der Stickstoff-Abteilung gelegene Betriebe, die hierdurch ihren Kältebedarf decken; der Rest wird in einem Röhrenmantelkühler unter Gewinnung von kaltem Wasser verdampft. Neben dem gasförmigen NH_3 wird durch Viscin-Filter gereinigte Luft von eisernen Gebläsen angesaugt und über 2 Filterstufen (Kalmuk-Schläuchen) dem Verbrennungssystem zugeführt. Diese dreimalige Filtration ist unbedingt notwendig, da bei den riesigen Gasmengen, die die Platinnetze durchströmen, bereits sehr geringe Staubmengen die Netze schnell verschmutzen und verstopfen bzw. durch Vergiftung unbrauchbar machen würden (Gasmenge pro qm Netzfläche und Tag = 25.000 Ncbm pro qm Netzfläche und Jahr = 9 Millionen Ncbm). Bei dem früher verarbeiteten Gaswasser wurde der Platinkontakt auch durch geringste Mengen von gasförmigen Verunreinigungen wie H_2S , Phosphorwasserstoff, Acetylen reversibel oder irreversibel vergiftet; bei synthetischem NH_3 -Gas fehlen diese Verunreinigungen. Dafür sind aber in dem synthetischen flüssigen NH_3 als Verunreinigungen Eisenoxydstaub (von den Kontakten herrührend) und Öl enthalten, die Verdampfer und Rohrleitungen verschmutzen.

g) Verbrennungssystem:

Das gereinigte NH_3 -Luftgemisch tritt nun in das eigentliche Verbrennungssystem ein; dies besteht aus

1. Wärmetauscher aus V2A
 2. " " Aluminium
- Verbrennungsöfen
Überhitzer und Dampfkessel

Das Gas durchströmt diese Apparate in der genannten Reihenfolge und kühlt sich beim Durchströmen von 2. und dann 1. Wärmetauscher auf ca. 100° ab unter gleichzeitiger Vorwärmung des ankommenden NH_3 -Luftgemisches.

h) Ofen-Typen

Wir haben 3 verschiedene Ofentypen, die Ihnen ein Bild von der technischen Entwicklung geben.

1917-21: 5 Systeme für je 10 tato Stickstoff mit Vorwärmung des NH_3 -Luftgemisches auf $125 - 130^\circ$ aus je 48 kreisrunden Öfen von $0,5 \text{ m } \varnothing$ und je $0,2 \text{ qm}$ Netzfläche.

1929: 2 Systeme für je 40 tato Stickstoff mit Vorwärmung des NH_3 -Luftgemisches auf $180 - 190^\circ$ aus je 12 rechteckigen Öfen von $137 = 237 \text{ cm}$ Kantenlänge und je 3 qm Netzfläche. Beide Ofentypen sind mit Wasserrohr-Dampfkessel mit Dampfüberhitzern ausgerüstet, wovon die Kessel der kleinen Systeme Dampf von $3,5 \text{ atü}$, die der grossen Dampf von 15 atü erzeugen.

1939-41: 2 Systeme für 40 bzw. 20 tato N mit Vorwärmung des NH_3 -Luftgemisches auf 210° mit je 4 bzw. 2 Öfen mit einem Netz von $3 \text{ m } \varnothing$ bzw. 7 qm Netzfläche.

1) Dampfkessel:

Diese modernsten Öfen sind mit La Mont-Kesseln ausgerüstet, die im Strahlungsbereich der Verbrennung liegen und eine besonders günstige Ausnutzung der Verbrennungswärme für die Dampferzeugung gestatten. Das Prinzip der La Mont-Kessel ist Zwangsumlauf des Kesselwassers durch Flußstahl-Rohre ($26/32 \text{ mm } \varnothing$), wobei die Lage der Rohre der Form des Feuerraumes zweckentsprechend in einfacher Weise angepasst ist. Die Umwälzpumpe drückt das Wasser zunächst in Kühlschlangen (66 qm), die unmittelbar unter dem Netz dem konischen Teil anliegen; mit dieser Anordnung wird die strahlende Wärme so stark absorbiert, dass das Ofengehäuse nur eine Temperatur von etwa 200° annimmt. Das Kesselwasser durchströmt dann das Rohrpaket (58 qm) im unteren quadratischen Teil und wird in dem oberhalb des Ofens angeordneten Ausdampfkessel von dem erzeugten Dampf getrennt. Der Dampf durchströmt den Sichromal 8-Überhitzer ($10,8 \text{ qm}$), also das Rohrpaket, das am Ende des Konus von den Verbrennungsgasen getroffen wird, und dann über eine Dampfturbine in unser Niederdruck-Dampfnetz. Die Nitrosen verlassen den La Mont-Kessel mit 300° .

k) Dampfturbine:

Unsere La Mont-Kessel sind für 25 atü gebaut, werden aber z.Zt. nur mit 15 atü betrieben. Der Dampf wird über eine Dampfturbine auf $3,5 \text{ atü}$ entspannt. Diese Dampfturbine treibt unser Hauptgebläse für Luft und erzeugt ausserdem noch Strom. Diese Schaltungsart hat einen besonderen Vorzug: Im Falle des Ausbleibens von elektrischem Strom läuft das dampfgetriebene Luftgebläse weiter und verhindert sowohl die Bildung eines explosiblen NH_3 -Luftgemisches als auch das Zurückblasen von heissen Nitrosen auf die Kalkmukfilter.

1) Meßtechnik:

Ein Gemisch von Ammoniak und Luft ist bei einem Gehalt von 16 - 27% NH₃ explosibel.

Bei der von uns gewählten Vorwärmung auf 180° ist die Einhaltung einer NH₃-Konzentration von 9,5% Vol.-% erforderlich.

Es wird Dampf und über seine Dampfturbine Strom erzeugt.

Diese Erfordernisse der Lenkung einer Reaktion ausserhalb der Explosionsgrenze und der Führung einer Dampf- und Energie-Zentrale bedingen eine grosse Anzahl von Meßeinrichtungen mit Registrier-Apparaten, Alarmsignalen und automatischen Regelvorrichtungen:

- a) Ringwaagen überwachen die von den verschiedenen Verdampferstationen in eigenen und fremden Betrieben ankommenden NH₃-Gasmengen,
- b) 1 Renarex-Apparat zeigt durch Messen der Gasdichte laufend die Konzentration des Ammoniaks an und läst bei einem bestimmten Gehalt an NH₃ (Anwachsen auf einen gefährlichen Wert) einen Schnellschluss fallen.
- c) Die Druckverhältnisse werden geregelt, überwacht und Störungen durch Signale angezeigt.

Hiersu kommen die verschiedenen Meßinstrumente zur Erfassung der erzeugten Energien (Dampf, Strom), Kontrolle der Wasseraufbereitung und der Verbrennung.

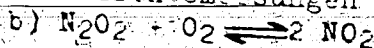
D. Oxydation und Absorption der Nitrosen:

a) Theorie:

In Höchst werden die durch Verbrennung von NH₃ erzeugten Nitrosen fast ausschliesslich in Salpetersäure überführt. Nur ein unbedeutend kleiner Teil wird zur Erzeugung von Nitrosylschwefelsäure durch Auflösen in Schwefelsäure verwendet. Alle zur Erzeugung von Salpetersäure führenden Reaktionen sind stark exotherm:

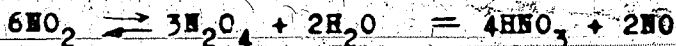
- 1. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 + 33,4 \text{ cal.}$
 $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$
 $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$
- 2. $\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ heterogen Gas-Flüssigkeit
- 3. $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ homogen in der flüssigen Phase

Die langsamste dieser Reaktionen ist die Bildung des Stickstoff-Dioxyds aus Stickstoffmonoxyd. Diese Reaktion hat einen negativen Temperaturkoeffizienten, d.h. ihre Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur nicht zu, sondern ab. Sie ist nicht eine trimolekulare Reaktion, wie ursprünglich von Lunge und Berl sowie Bodenstein angenommen wurde, wobei der negative Temperatur-Koeffizient damit erklärt wurde, dass die Stossdauer des für den Dreierstoss notwendigen Zweierkomplexes mit steigender Temperatur verkürzt und damit die Reaktionsmöglichkeit gemindert wird. Dies trifft aber nicht zu, denn bei dieser Annahme müste der Zweierkomplex gegen Fremdgase empfindlich sein und die Geschwindigkeit der Hk durch Fremdgas-Zusatz gebremst werden. Die Oxydation des Mono- zum Dioxyd wird jetzt allgemein als Reaktion dritter Ordnung angesehen, die in 2 bimolekularen Stufen verläuft, über das Zwischenprodukt N₂O₂, dessen Existenz von Eucken und d'Or durch Gasdichtemessungen bestätigt wurde:



Durch Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht der Reaktion a) nach links verschoben und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit verkleinert, wenn man annimmt, dass die Reaktion b) keine oder nur eine kleine

Aktivierungswärme braucht. Die Bildung der Salpetersäure aus Stickstoffdioxid und Wasser unter intermediärer Bildung von salpetriger Säure führt zum Auftreten von 2 Mol NO auf 4 Mol HNO₃ nach der Brutto-gleichung:



Von dem anfangs vorhandenen NO₂ werden 2/3 in Salpetersäure überführt und 1/3 zu NO reduziert. Dieses NO wird wieder oxydiert, zu 2/3 in Salpetersäure überführt und zu 1/3 wieder regeneriert und so fort.

c) Kühlung der Nitrosen:

Bei uns verlassen die Nitrosen die Verbrennungssysteme mit 100 - 200°; sie müssen zunächst abgekühlt werden. Dies geschah früher nur durch direkte Kühlung in Rieseltürmen mit dünner ca. 30%iger Salpetersäure. Heute kühlen wir die Gase möglichst dicht hinter dem Verbrennungssystem indirekt in einem Röhrenbündelkühler aus V2A mit Wasser. Hierbei wird das Verbrennungswasser zum grössten Teil (ca. 70%) in Form einer etwa 10%igen Salpetersäure herauskondensiert; in dem so an Nitrose angereicherten Gasgemisch findet nun in der 100 - 230m langen Gasleitung zu den Absorptionstürmen eine Oxydation des NO zu N₂O₄ statt, die sich in einer Erwärmung von ca. 35° auf 65° zu erkennen gibt.

c) Drucklose Absorption:

Für die Absorption stehen uns 6 Systeme mit je 8 Türmen zur Verfügung, von denen die ersten 6 sauer, die beiden letzten alkalisch berieselt werden. Wasser wird kontinuierlich auf den 6. und letzten Säure-Turm aufgegeben und wird auf dem Weg den Gasen entgegen zu einer 40-50%igen Salpetersäure. Die Nitrosen gehen den umgekehrten Weg, wobei sie in die Türme jeweils unten eintreten. Sie verarmen dabei von rd. 10 Vol.-% NO vor dem ersten Turm auf ca. 1 Vol.-% NO nach dem letzten sauren Turm und verlieren in den zwei alkalischen Türmen ihren Nitrosegehalt bis auf ca. 0,2 Vol.-% NO, was etwa 5 g HNO₃/cbm entspricht.

Die Türme haben einen Durchmesser von 6 m und sind 12 bzw. 25 m hoch. Sie sind zwecks inniger Berührung von gasförmiger und flüssiger Phase mit gestellten Füllkörpern - 120 mm Raschigringe sogen. Gloverzylinder - ausgestattet und werden mit 500 l bis 2000 l/Min. = 1 - 4 cbm Flüssigkeit/qm/Stunde berieselt (= 18 - 70 l Flüssigkeit/qm/Min.). In den Türmen findet sowohl Absorption als auch Oxydation statt. Die dabei auftretenden erheblichen Wärmemengen werden durch die Beriesungsflüssigkeit aus den Türmen abgeführt und in Rieselkühlern entfernt (3.000.000 Kcal/NH₃; stündlich in Höchst 20.000.000 Kcal = ca. 2.000 cbm Kühlwasser/Stunde).

Für die Oxydation - weniger für die Absorption - werden sehr grosse Räume beansprucht. Zur Erzeugung von sogen. Turmsäure werden auf 1 tato N = 4,5 tato HNO₃ 100%ig benötigt:

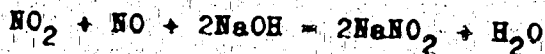
| | | |
|--------------------------------|---------------|------------------|
| in unseren alten Reihen A - D: | 105 cbm sauer | 35 cbm alkalisch |
| in unserer neuen Reihe E: | 90 " " | 30 " " |

d) Niederdruck-Absorption:

Dieser erhebliche Raumbedarf hat schon frühzeitig veranlasst, dass man Oxydation und Absorption, die beide unter Volumen-Verminderung verlaufen, unter Druck ausführt. Der Oxydationsraum ist theoretisch der 3. Potenz des angewendeten Druckes proportional. Die Abhängigkeit von Oxydations- und Absorptionsraum ist praktisch von einem Wert des Druckes abhängig, der zwischen der 2. und 3. Potenz liegt. (In den letzten Türmen ist infolge der Verarmung an Nitrose die Absorptionsgeschwindigkeit derart verlangsam, dass hier der Absorptionsvorgang der steuernde Prozess im gesamten Reaktionsgeschehen wird.) Wie Sie aus dem von Fauser (vergl. Fig. 2) stammenden Diagramm der Abhängigkeit der Zeit der NO-Oxydation vom Druck sehen,

tritt eine erhebliche Abkürzung der Reaktionszeit in dem Bereich von 1,0 - 1,5 ata, während bei noch höheren Drucken die erreichbare Raum-Zeit-Ausbeute nicht mehr in einem derart günstigen Verhältnis zum Energieaufwand steht. Wir haben vor 4 Jahren aus dieser Einsicht heraus die zunächst für drucklose Absorption aufzustellenden Absorptionstürme aus Chromnickelstahl so stark ausgelegt, dass sie mit 0,5 atü betrieben werden können. Im Laufe dieses Sommers werden 4 auf der P-Reihe stehende Türme nach Einschaltung des Kompressors bei gleicher Konzentration das 2,5-fache der bisherigen Leistung erreichen, also statt 30 = 75 tato Stickstoff. Die alkalisch gehenden Türme dieser Reihe sind leider aus besonderen Gründen nicht druckfest; die Gase werden nach dem letzten sauren Turm entspannt werden. Die Entspannung wird zunächst ohne Arbeitsleistung geschehen, für später ist eine Expansionsturbine vorgesehen.

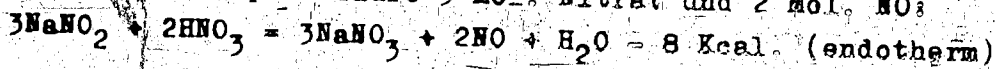
e) Endabsorption mit Soda:



Etwa 90 - 95% der Nitrosen werden sauer absorbiert. Um an Apparatur zu sparen absorbiert man den Rest alkalisch, da hierbei im Gegensatz zur sauren Absorption kein NO aus bereits gebildetem NO₂ entsteht. Restlos ist diese Absorption nicht; es verlassen 1 - 3% der Nitrosen vorwiegend in Form von Stickstoff-Monoxyd die Anlage ungenutzt.

f) Inversion:

Es fällt durch die Endabsorption mehr Nitrit an als verkauft werden kann. Deshalb wird bei uns das Nitrit durch Ansäuern mit Salpetersäure in Nitrat überführt; bei dieser sogen. Inversion bilden sich aus 3 Mol. Nitrit und 2 Mol. Salpetersäure 3 Mol. Nitrat und 2 Mol. NO:



Man führt diese schwach endotherme Reaktion durch, indem man die auf 80° vorgewärmte Nitritlauge mit ca. 30° warmer 45%iger Turmsäure nach inniger Mischung in einer Füllkörperkolonne reagieren lässt und anschließend in einer zweiten Füllkörperkolonne das Stickstoffoxyd vollständig mit Luft ausbläst.

g) Inversionsgase:

Das bei der Inversion in der ersten Stufe freiwerdende Stickstoff-Monoxyd (10 - 20 tato N = 45 - 90 tato HNO₃ 100%ig) ist praktisch 100%ig und als solches für verschiedene Reaktionen interessant. In Leuna wird daraus z. B. N₂O₄ und unter Druckoxydation mit Sauerstoff und 60%iger Salpetersäure in sehr wirtschaftlicher Weise 98%ige Salpetersäure erzeugt. In Höchst werden sie z. Zt. noch den Absorptionssystemen zugeführt. Jedoch sind andere lohnende Anwendungen vorgesehen.

h) Natriumnitrat (fest):

Die invertierte Lauge wird nach dem Ausblasen mit Soda neutral eingestellt, durch Dekantieren in 1000 cbm-Kugeln geklärt und im Zweifach-Druckverdampfer auf 93% NaNO₃ eingedampft. (Von 27% auf 40% in einem verdampfer). Nach Passieren einer Kristallisationswanne werden die NaNO₃-Kristalle auf einem Planfilter abgenutscht und im Gleichstrom direkt in einer Trommel mit Heizgasen getrocknet.

l) Endabsorption mit Kalkmilch:

Die Endabsorption mit Soda liefert mehr Natronsalpeter als für techn. Zwecke benötigt wird. Als Düngemittel ist NaNO_3 nicht geschätzt, da das Na ion für die Pflanze wertlos, für uns als Erzeuger trotz des ermäßigten Sodapreises zu teuer ist. Als nächstliegender Ausweg wurde die Absorption mit Kalkmilch zwecks Herstellung von Kalksalpeter beschritten. Unter vergleichbaren Verhältnissen absorbiert Natronlauge (ca. 84%) am besten. Im Laborversuch ist Kalkmilch ebenso gut (82%), während Sodalösung schlechter ist (ca. 76%). Im praktischen Betrieb bleibt diese Rangordnung für NaOH , bei Soda und Kalkmilch kehrt sie sich im Dauerbetrieb um; hier absorbiert Soda etwa mit 82% gegen 78% mit Kalkmilch. Für die Absorption im berieselten Füllkörperturm hat die Kalkmilch mehrere Nachteile:

1. an Stellen schwächerer Berieselung sedimentieren Teile von Ca(OH)_2 , Gangart und evtl. Ausscheidungen von Ca-Verbindungen,
2. es scheidet sich CaCO_3 aus, das aus der Kohlensäure herrührt, die in der Verbrennungsluft enthalten ist. Dieses CaCO_3 führt zu Verkrustungen, die selbst an gut berieselten Stellen Verstopfungen verursachen.

Unsere Türme sind für die Absorption mit Alkali und nicht mit Erdalkali gebaut. Wir haben vor 4 Jahren unter dem Zwang der Verhältnisse als einziges Werk der I.G. die drucklose Absorption mit Kalkmilch in vorhandenen Apparaten durchgeführt. Wir haben lediglich die Berieselungsdichte durch Steigerung auf das Vierfache geändert. Die jetzige behelfsmässige Lösung stellt kein Ideal dar. Würde man eine Endabsorption mit Kalkmilch neu erstellen, so könnte man:

- 1) unter Beibehaltung des jetzigen Prinzips des Füllkörperturmes diese unten konisch gestalten (leichte Abführung von Sedimentationen) und ihn vollkommen flüssigkeitsdicht (V2A) machen, sodass es möglich ist, ihn durch Füllen mit Säure von CaCO_3 -Verkrustungen zu befreien,
- 2) Kaskaden-Absorber anstelle der Füllkörpertürme mit Kalkmilch berieseln,
- 3) leere Oxydationstürme mit nachgeschalteten Kalkmilch-Intensivwäschen (Ströder, Theissen oder Feldwäscher) anwenden.

Die Kalkmilch-Endabsorption wird mit einer 10%igen Suspension von Kalkhydrat, das wir in Form von Siebkalk von der Lahn beziehen, in einer 25%igen Calciumnitratlösung durchgeführt. In der $\text{Ca(NO}_3)_2$ -Lösung ist die Löslichkeit des Ca(OH)_2 um etwa 50% besser als in Wasser. Bei zu niederen Temperaturen oder zu hoher Nitritkonzentration kann es leicht zu Verstopfung durch Ausfallen des verhältnismässig schwer löslichen Doppelsalzes kommen $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{Ca(NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=2$ oder 3). Die vom 7. Turm ablaufende Lösung wird wie die NaNO_2 -Lösung invertiert, neutral gestellt und in unserem Kalksalpeterbetrieb filtriert und weiterverarbeitet.

k) Andere Wege für die Endabsorption:

Von Oppau und der Hibernia wurde die elektrolytische Regeneration der NaNO_3 -Lösung bearbeitet. Die an NaOH angereicherte Kathodenflüssigkeit dient zur Absorption, die HNO_3 angereicherte Anodenflüssigkeit zur Inversion. Das Verfahren ist aber nicht wirtschaftlich. Von der Norsk Hydro wird NH_3 zur Endabsorption herangezogen. Hierbei treten erhebliche Verluste an NH_3 durch Tension und infolge Zersetzung von NH_4NO_2 auf. Für unsere deutschen Verhältnisse ist das Verfahren nicht diskutabel, zumal dabei auch infolge spontaner Zersetzung des Ammonitrits Explosionen auftreten können.

1) Endgase:

Aus dem letzten alkalischen Turm entweichen die Gase mit rd. 5 g HNO₃/cbm, das sind ca. 2,5% des eingeführten Stickstoffs. In Höchst gehen täglich 4 t Stickstoff im Werte von RM 1200.- bzw. 1460 t Stickstoff für RM 440.000.- durch einen 120 m hohen Kamin verloren. An Ver suchen zur Verringerung dieser Verluste hat es nicht gefehlt, jedoch haben die bisherigen Ergebnisse noch zu keiner technischen Lösung geführt. Für unsere überlasteten alten Reihen werden wir einen gemein samen 9. Turm von 8 m Ø und 20 m Höhe aufstellen, der die bisherigen Verluste um 1/3 herabsetzen wird. Dieser Turm ist im Hinblick auf unsere Kalkmilch-Endabsorption auch eine Notwendigkeit, da bei dem vierteljährlichen Spülen der letzten Türme mit Säure zwecks Entfernung der CaCO₃-Verkrustungen stärkere Nitrosenmengen entweichen.

Durch besonders intensive Waschung hinter dem 8. Turm sind die Verluste nicht nennenswert zu senken. Vielleicht haben die in Oppau laufenden Versuche Erfolg, bei denen die Stickstoff-Oxyde an A-Kohlen, Silikagel oder aktiver Tonerde adsorbiert und oxydiert werden. In ähnlicher Richtung bewegen sich Arbeiten, die Briner mit seinen Mitarbeitern jetzt ver öffentlicht.

m) Apparative Einzelheiten:

Werkstoffe für die Türme: Säurefeste Kunststeine, Granit, Sandstein, Chromnickelstahl.

Unsere alten Reihen sind von Steuler aus säurefesten Kunststeinen aus 2 Schichten hergestellt, die durch eine Zwischenschicht aus Bitumen gedichtet sind.

1. Auf unserer F-Reihe haben wir einen modernen Turm der Keramchemie in Zeta-Bauweise: hierbei sind auf einer säurefesten Tasse aus V2A zwei konzentrische Zylinder aufgebaut, von denen der innere aus 2 Steinschichten mit dichtender Oppanol-Zwischenschicht besteht. Der äussere Zylinder ist im Abstand von ca. 100 mm davon 1 Stein stark. Diese Bauweise soll verhindern, dass flüssige Säure an der Aussenwand des Turmes erscheint. Der Turm hat an der Aussenwand wohl einige Risse, doch ist bisher noch keine Säure nach aussen durchgetreten.
2. Mit Granit als Baustoff haben wir schlechte Erfahrungen gemacht; es kommt hierbei sehr auf die Herkunft an.
3. In normalen Zeiten ist der gegebene Werkstoff Chromnickelstahl. Er ist der Werkstoff der Zukunft, da er das Arbeiten unter Überdruck gestattet, was bei keramischen Türmen nicht möglich ist.
4. Für alkalische Türme kann man die Hälfte der normalen Turmkosten sparen, wenn man einen Betonturm baut, der innen auf einer Keramolith-Zwischenschicht mit säurefesten Platten ausgelegt ist.

Für alle Nebenapparate wie Kühler, Leitungen, Pumpen-Gebläse ist Chromnickelstahl der ideale Werkstoff. Das für 50% warme Säure mit 50% HNO₃ haltbare Vinidur hat sich bei uns sehr für Rohrleitungen, Flüssigkeitsverteiler und Ventilatoren bewährt, für Pumpen wird es ausprobiert. Für Leitungen werden Steinzeug und Eisensilicium verwendet. Als Baustoff für unsere Rieselkühler ist besonders V2A zu empfehlen; nicht so günstig ist Eisensilicium.

E. Salpetersäure-Hochkonzentration:

a) Überblick über d. verschied. Verfahren zur Hochkonzentration v. Salpetersäure
40 - 50% des verbrannten NH₃ wird von uns auf hochkonz. Salpetersäure, d.h. 98 - 99%iges HNO₃ verarbeitet. Höchst stellt damit innerhalb der I.G. rund 40% der hochkonz. HNO₃ her. Wir arbeiten seit 1917 nach dem

klassischen Verfahren von Pauling und haben dies so weit vervollkommen, dass es den modernen Hoko-Verfahren zumindest wirtschaftlich nicht unterlegen, in der praktischen Handhabung wegen der einfacheren Verfahrenstechnik z.Zt. noch überlegen ist. Bei dem Verfahren von Pauling wird die wässrige Salpetersäure mit 96%iger Schwefelsäure in einer Kolonne zusammengebracht. Das Wasser der Salpetersäure wird von der Schwefelsäure gebunden und unter Anwendung von Direktampf die Salpetersäure als 98%ige HNO_3 abdestilliert. Die hierbei anfallende 67%ige Schwefelsäure wird in den sogen. Pauling-Kesseln durch indirekte Beheizung mit Generatortgas auf 96% H_2SO_4 konzentriert und kehrt in den Prozess der Salpetersäure-Hochkonzentration wieder zurück. Nach dem Pauling-Verfahren werden innerhalb der I.G. 80% der erzeugten konz. Salpetersäure gewonnen; ähnliche Anlagen wie in Höchst stehen in Oppau, Wolfen und Bitterfeld. Die restlichen 20% Salpetersäure werden nach dem sogen. Hoko-Verfahren dargestellt, bei denen flüssiges Stickstofftetroxyd mit 55%iger Salpetersäure und Sauerstoff unter einem Druck von 50 - 70 atü in 98 - 99%ige HNO_3 umgesetzt wird. In Piesteritz erzeugt man das N_2O_4 durch druckloses Verbrennen von Ammoniak mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf, Herauscondensieren des Wassers, Oxydation und Verflüssigung des N_2O_4 bei -10° , wobei Ammoniakwasser als Kälteüberträger dient.

In erheblich wirtschaftlicherer Weise als Piesteritz kommt Leuna zum Tetroxyd. Hier werden die Inversionsgase, also praktisch 100%iges NO , in warme 55%ige Salpetersäure eingeleitet und das nach $2\text{HNO}_3 + \text{NO} = 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ entstehende Tetroxyd verflüssigt, wobei noch etwas Luft zur vollständigen Oxydation zuvor den gasförmigen Nitrosen beigemischt wird.

Für Fabriken, die neben Salpetersäure Nitrat herstellen, bietet das Piesteritzer Verfahren der Verbrennung mit Sauerstoff und nachfolgender Autoklaven-Oxydation keinen Vorteil. Das Leuna-Verfahren nützt die zwangsläufig anfallenden Inversionsgase so günstig aus, dass bereits heute der Gestehpreis der in Leuna erzeugten Salpetersäure etwas niedriger ist als bei den Pauling-Anlagen, bei gleichen Energiepreisen sind beide Gestehpreise gleich. Beim Bau von neuen Fabriken für konz. Salpetersäure und Nitrate dürfte das Leuna-Verfahren in erster Linie in Betracht kommen, falls nicht besondere Umstände vorliegen (Kombination mit einem Kontakt-Schwefelsäurebetrieb).

b) Vorkonzentration der Salpetersäure auf 60% HNO_3 :

Die Turmsäure enthält 40 - 50% HNO_3 . Noch höhere Konzentrationen verbieten sich aus wirtschaftlichen Gründen, da die Reaktion $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ mit zunehmender Säurekonzentration langsamer verläuft. Die bekannte Siedepunktkurve für Salpetersäure zeigt ein Maximum bei 68% HNO_3 . Es müsste also theoretisch möglich sein, durch Destillation diese Säurekonzentration zu erreichen. Mit Rücksicht auf die hierfür in Betracht kommenden Werkstoffe (Chromnickelstähle) erreicht man nur Konzentrationen von etwa 60% HNO_3 . Man destilliert im Vacuum bei etwa 30 - 50 mm Hg absolut mit einem Dampf von 0,0 - 0,5 atü. Höchst hat für den Verdampfer eine Form gewählt, bei der der Heizkörper schräg neben dem Ausdampfraum liegt. Durch diese Anordnung wird eine lebhaftere Strömung der Salpetersäure und damit ein günstiger Wärmeübergang erreicht; ausserdem wird gegenüber einer stehenden Heizkammer vermieden, dass die Säure im untersten Teil der Heizkammer infolge der darüber lastenden Flüssigkeitssäule einen höheren Siedepunkt und stärkere Korrosionswirkung hat als die im oberen Teil.

Die abziehenden Brüden werden bei uns in einem Einspritz-Kondensator niedergeschlagen; die hierbei verlorengelassenen Salpetersäuremengen (0,05% des Durchsatzes) sind belanglos und werden durch die Härtebildner des Einspritzwassers neutralisiert.

Dampfverbrauch = 1,3 t Dampf für 1 t verdampftes Wasser = 0,85 t Dampf/t HNO_3 . 2/3 des verdampften Wassers stammen aus der Säure, 1/3 wird als

Belutterungswasser aufgegeben. Wasser und Säure werden durch mehrere Schlickdüsen fein zerstäubt über den Querschnitt der Kolonne verteilt. Temperatur im Kochraum 66°.

c) Hochkonzentration der Salpetersäure:

In 10 m hohen Füllkörper-Kolonnen von 0,7 m ϕ wird das Wasser der 60%igen Salpetersäure an Schwefelsäure gebunden und unter Einleiten von überhitztem Direktampf 100%ige Salpetersäure abdestilliert und in Aluminium-Kühlern kondensiert. Die 96%ige Schwefelsäure wird am Kopf der Kolonne, die Salpetersäure 3 m tiefer aufgegeben. Die in der Kolonne sich abspielenden Reaktionen sind heftig; am schärfsten in der Nähe der Einmündung der Salpetersäure. Die zum Abdestillieren der Salpetersäure notwendige Wärmemenge wird zu 40% durch die Hydrationswärme des zugeführten Wassers an die Schwefelsäure eingeführt. Die noch fehlende Wärmemenge wird durch Kondensations- und Überhitzungswärme des eingeführten Dampfes gedeckt. Die am Kopf der Kolonne aufgegebenen 96%igen Schwefelsäure wirkt als Belutterungsflüssigkeit und bindet zugleich noch aufsteigende Wasserdämpfe und Stickstoffdioxid. Die Salpetersäuredämpfe ziehen vom Kopf der Kolonne durch Eisensiliciumröhre zu der sogen. Ausblase-Kolonne, in der die Salpetersäure-Dämpfe aus ihnen entgegen rieselnder bereits kondensierter warmer Salpetersäure gelöste Nitrosen ausblasen, wobei sie sich abkühlen und z.T. kondensieren. Anschliessend erfolgt vollständige Kondensation in einem wassergekühlten Aluminiumkühler. Aus diesem entweichen die nicht kondensierbaren Nitrosen nebst Faltschluff zur Turmsäure-Absorption, während die kondensierte Säure in der Ausblasekolonne vollständig von Nitrosen befreit und in einem Rieselkühler auf Raumtemperatur heruntergekühlt wird, um dann in Aluminiumkesseln aufbewahrt zu werden.

Der Siedepunkt 100%iger Salpetersäure liegt bei 83°. Eine Hoch-Konzentrations-Kolonne (H.C.-Kolonne) arbeitet umso besser, je näher die Temperatur der abziehenden Salpetersäure-Dämpfe der Siedetemperatur von 83° liegt. Bereits bei 83° findet eine Zersetzung der Salpetersäure in Wasser, Stickstoffdioxid und Sauerstoff statt, die umso schneller verläuft, je höher die Temperatur ist. Die noch im Bereich der Schwefelsäure-Berieselung auftretenden Zersetzungsprodukte NO_2 und H_2O werden in der Kolonne zurückgehalten. Ausserhalb der Kolonne wird das NO_2 durch Ausblasen entfernt, das Zersetzungswasser mischt sich aber der kondensierten Salpetersäure bei und vermindert ihre Konzentration. Bereits durch sorgfältiges Führen der Kolonnen-Reaktionen kann man eine 99,5 - 99,8%ige wasserhelle Salpetersäure erzielen. Man erreicht diese Säure-Konzentration sicherer durch etwas stärkere Belutterung mit konz. Schwefelsäure oder durch Einbau eines Rückflusskühlers zwecks Dephlegnation in den Kolonnenkopf. Letztere Maßnahme bedeutet aber eine Verteuerung durch vermehrten Bedarf an Dampf und damit auch Schwefelsäure.

Am Fuss der Kolonne läuft eine 67%ige Schwefelsäure 160° heiss ab. Diese Schwefelsäure enthält noch etwa 0,1 - 0,2% HNO_3 . Nach Zumischung von SO_2 -haltiger Schwefelsäure wird sie in einer Füllkörper-Kolonne aus Eisensilicium mit Luft ausgeblasen. Hierdurch wird eine praktisch quantitative Denitrierung erreicht (0,0002% HNO_3), sowie gleichzeitig die Schwefelsäure um etwa 2% infolge Wasserverdampfung konzentriert und ausserdem noch um 60° abgekühlt. Vorgesehen ist, in Zukunft durch Vacuumverdampfung die Säure von rd. 170° auf ca. 100° abzukühlen, wobei die Konzentration von 67 auf 70% H_2SO_4 gesteigert wird, d.h. es werden rd. 12% des insgesamt zu verdampfenden Wassers verdampft, ausserdem Denitrierung. Diese Abfallschwefelsäure wird nach dem Abkühlen auf etwa 40° entweder in Pauling-Kesseln auf 96% H_2SO_4 durch Eindampfen konzentriert oder in unserem Schwefelsäurebetrieb durch Zugabe zur Absorbersäure anstelle von Wasser zu einer vollwertigen handelsüblichen Schwefelsäure verstärkt.

bezw. als 96%ige Schwefelsäure dem Salpetersäurebetrieb wieder zugeführt. In Verbindung mit unserem Schwefelsäurebetrieb können rd. 2.000.000 molo Salpetersäure = 22% der Erzeugung ohne zusätzlichen Aufwand an Energie für die Schwefelsäure-Regeneration gewonnen werden. Dieser Säure-Austausch findet in 1/2 km langen Rohrleitungen aus Eisen bezw. Blei statt.

Bei der Herstellung der konz. Salpetersäure ist die Wiederkonzentrierung der Schwefelsäure der teuerste Vorgang. Um die 67%ige Abfall-Schwefelsäure auf 96% H_2SO_4 aufzukonzentrieren, müssen auf 200 kg SO_3 100 kg H_2O verdampft werden. Die Verdampfung dieser 100 kg H_2O kostet RM 1.50 bis RM 1.70 bei einem Aufwand von 190.000 WE. Die Hochkonzentration der Salpetersäure muss deshalb so geführt werden, dass möglichst wenig Schwefelsäure zu regenerieren ist. Waren im Jahre 1918 auf 100 kg HNO_3 450 kg SO_3 zu regenerieren, so sind es jetzt nur noch 210 kg SO_3 . Die Spesen für die Hochkonzentration sanken von 1928 bis 1941 von RM 28.- auf RM 10.- für 100 HNO_3 . Diese Verbilligung wurde durch verschiedene Maßnahmen erreicht:

1. Anwendung von überhitztem Dampf von 370° bei 15 atü,
2. Einführung der Vorkonzentration von 45% auf 60% HNO_3 , die erst nach Erfindung der eine Nachvergütung nicht erfordernden schweisbaren Chromnickelstähle (V2A supra, V2A extra) möglich war,
3. Anwendung einer mindestens 96%igen Schwefelsäure,
4. Apparative Verbesserungen.

Die Bedeutung der Anwendung von überhitztem Dampf erhellt die Tatsache, dass jedes eingeführte kg Dampf zwangsläufig 2,2 kg 96%ige Schwefelsäure in 67%ige umwandelt.

d) Versuche zur Verbilligung der Hochkonzentrierung:

In einer grossen Reihe von umfangreichen Versuchen wurden, insbesondere von den Herren Moosbrugger und Osswald nebst Mitarbeitern, die möglichen Verbesserungen unserer Hochkonzentration unter Einbeziehung der Schwefelsäure-Regeneration studiert:

Die Schwefelsäure-Konzentration kann z.B. erheblich variiert werden. Früher hat man mit der 90 - 92%igen Schwefelsäure von Kessler-Apparaten gearbeitet. Selbst mit 85%iger H_2SO_4 kann man noch eine genügend konz. Salpetersäure erzielen. Der Verbrauch an SO_3 je Einheit HNO_3 ist aber um so viel grösser, dass die Verbilligung bei der H_2SO_4 -Regeneration sich nicht in einer Erniedrigung, sondern in einer Erhöhung der H.C.-Kosten ausdrückt. Die in der Literatur vorgeschlagene Verwendung von Oleum hat keinen Reiz; dem Vorteil der Dampfersparnis durch die höhere Exothermwärme stehen als Nachteile höherer Nitrose- und H_2SO_4 -Gehalt der Salpetersäure entgegen.

Die Konzentration der ablaufenden Schwefelsäure muss 67% H_2SO_4 (mit $\pm 2\%$) betragen. Bei höherer H_2SO_4 -Konzentration ist die Denitrierung ungenügend, bei geringerer Konzentration wird die Konzentration der Salpetersäure erniedrigt.

Wir könnten 85% des bisher benötigten Dampfes einsparen, wenn wir die 60%ige Salpetersäure zu 2/3 dampfförmig zuführen würden. 15% der bisherigen Dampfmenge müssten weiterhin zur Denitrierung der Abfallschwefelsäure am Fusse der Kolonnen eingeblasen werden. Für uns hatte dieses Verfahren einmal Interesse in Verbindung mit einer Abfallsäure-Aufarbeitung, bei der 55%ige Salpetersäure unter Normaldruck abdestilliert wird. Vorerst fehlt es an einem geeigneten Werkstoff, um Turmsäure mit Dampf bei Atmosphärendruck bei gleichzeitiger Vorkonzentration zu 60%iger HNO_3 zu destillieren; das chemisch beständige Eisensilicium lockt nicht zur apparativen Verwendung. Oppau versucht die Verdampfung der Turmsäure vermittels einer Nitratschmelze durchzuführen.

Eine erhebliche Verbilligung der Salpetersäure-Hochkonzentration könnte erreicht werden, wenn man die heisse Abfallschwefelsäure ungekühlt mit 100° der Schwefelsäure-Regeneration zulaufen und die dort anfallende 96%ige H_2SO_4 rund 300° heiss in die H.C.-Kolonne einführen könnte. Im mehrwöchigen technischen Versuch wurde 200° heisse 96%ige Schwefelsäure mit Erfolg für die Salpetersäure-Hochkonzentration eingesetzt. Wie das von Herrn Dr. Osswald aufgestellte Wärme-Fließbild zeigt, könnten so etwa 30% des Wärmeaufwandes bei Hochkonzentration und Regeneration eingespart werden (Fig. 3). Die grosstechnische Verwirklichung scheidet bei den in Höchst gegebenen Verhältnissen vorerst am Werkstoff für Rohre, Pumpen und Messapparate. Bei dem Neubau einer Salpetersäure-Hochkonzentration kann man durch Anordnen der H.C.-Kolonne über dem Pauling-Kessel erreichen, dass die fühlbare Wärme der Abfallschwefelsäure quantitativ mit in die Schwefelsäure-Regeneration übernommen wird.

e) Apparative Einzelheiten:

Ursprünglich Glockenboden-Kolonnen von Pauling, die bei gleichen Abmessungen nur 1/3 unserer Füllkörper-Kolonnen leisten. Unsere H.C.-Kolonnen bestehen aus 10 Stahlguss-Schüssen, die säurefest ausgemauert sind. Füllung: 35 mm Raschig-Porzellanringe. Stauränder sichern eine wiederholt erneuerte gleichmässige Verteilung der Berieselung. Die Abfall-Schwefelsäure wird in Bleikühlern besonderer Konstruktion gekühlt. Für die Kondensation und Aufbewahrung der Salpetersäure ist ein Aluminium von besonderer Reinheit erforderlich. Es muss mindestens 99,5%ig sein. Für die Kondensation haben wir Rieselkühler, geflanschte und geschweisste Liebig-Mantelkühler sowie Röhrenbündel-Kühler. Bei letzteren sind die Aluminiumrohre in Silumin-Böden eingewalzt, die Gase streichen um die Rohre. Die Rohre sind wasserseitig eloxiert. Unsere Anlage besteht aus 13 Kolonnen, die täglich mehr als 300 t 100%iges HNO_3 herstellen können. Ausserdem kann hier auch Abfallsäure der Sprengstoffindustrie aufkonzentriert werden.

f. Schwefelsäure-Regeneration:

a) Die Konzentrierung im Pauling-Kessel:

Wenn 1918 für 6.000 moto Salpetersäure neben 24 Kessler-Apparaten noch 110 Pauling-Kessel arbeiteten und heute für 8.500 moto Salpetersäure nur 40 Pauling-Kessel benötigt werden, so ist diese Veränderung nicht nur durch Verbesserungen in der Hochkonzentration von Salpetersäure, sondern auch bei der Regeneration der Schwefelsäure bedingt. Durch Umstellung von Kohlenfeuer auf Generatorgas, Verbesserung der Heizgasführung, Einführung neuer Brennertypen und Ausnutzung der fühlbaren Wärme der Rauchgase konnte die Wirtschaftlichkeit der Anlage bedeutend verbessert werden.

Noch heute ist die wirtschaftlichste Lösung der Konzentration von Abfallschwefelsäure der geniale Gedanke Paulings, den bei der Eindampfung von Schwefelsäure auch noch jetzt bestehenden Werkstoff-Schwierigkeiten dadurch auszuweichen, dass man ein grosses Volumen 96%iger Schwefelsäure auf Siedetemperatur in einem gusseisernen Kessel erhitzt und die verdünnte Schwefelsäure über eine Dephlegmierkolonne kontinuierlich in derart geringer Menge zufließen lässt, dass durch die vom Dephlegmator abfließende 85%ige Schwefelsäure die Konzentration des kochenden Kesselinhaltes praktisch unverändert bleibt. Entsprechend dem Zulauf an dünner Schwefelsäure läuft über ein Tauchrohr konzentrierte 96%ige Schwefelsäure 330° heiss ab und wird in eisernen Kühlern auf 30 - 40° heruntergekühlt, um dann wieder zur Hochkonzentration von Salpetersäure verwendet zu werden. Die übersichtlich angeordnete Höchster Anlage benötigt zur Bedienung v. 4 Mann und 1 Vorarbeiter je Schicht. Unsere Regenerationssysteme sind dank dauernder Weiterentwicklung sehr einfach im Aufbau, Wartung und Reparatur. Die Dephlegmierkolonnen bestehen aus 4 ausgemauerten Guss-

Schüssen, die mit Porzellan-Raschigringen gefüllt sind. Die Kessel haben keine Rührung; mit Ausnahme des Werkes Krümmel haben sich Rührer bisher nirgends bewährt. Ein Kessel hält im Durchschnitt 2 Jahre. Durch vierteljährliches alkalisches Auskochen sorgt man für Entfernung des sich am Boden absetzenden Eisensulfates zwecks Verhinderung des Durchbrennens des Kessels infolge verringerten Wärmedurchganges. Daß durch die kontinuierlich ablaufende Säure mitgeführte Eisensulfat wird bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit in den Schlammfängern ausgeschieden. Für die Lebensdauer der Kessel ist eine möglichst gleichmässige Verteilung der Heizflammen (keine Stichflamme) auf die Kesseloberfläche erforderlich; wir haben diese Bedingung durch die Intensiva-Brenner erfüllt.

b) Möglichkeiten zur Verbesserung der Wärmebilanz des Pauling-Verfahrens:

Von der aufgewandten Wärme-Energie gehen 38,6% mit den Rauchgasen, 35,6% mit den Brüden verloren. Die Rauchgase nützen wir seit 8 Jahren zum Teil in unserer sogen. Rauchgas-Kolonne aus, bei der über keramische Füllkörper die 68%ige Abfallschwefelsäure den 450° heissen Rauchgasen entgegengesetzt und sich dabei um 2% auf 70% H_2SO_4 unter Erwärmung auf ca. 120° konzentriert. Die durch die abgekühlten Rauchgase mitgeführten H_2SO_4 beträgt nur 0,1% der durchgesetzten Menge, wenn man sich durch "Überschwemmen" der Kolonne mit dieser geringen Konzentrationsverstärkung begnügt. Bei Verringerung der Berieselungsdichte zwecks stärkerer Konzentrierung wachsen die Verluste erheblich auf 10 und mehr % infolge Nebelbildung an ungenügend berieselten, überhitzten Füllkörpern bzw. Turmwandungen. Eine 2. derartige Rauchgas-Kolonne wird z. Zt. aufgestellt. Durch eine Rauchgas-Kolonne wird die Wärme der Rauchgase am vollständigsten ausgenutzt; man kann sie auch bei weniger günstigem Effekt durch das Umwälzverfahren (Wolfen) oder durch Vorwärmung der Verbrennungsluft (Oppau, Allendorf) ausnutzen.

In einem technischen Versuch haben wir festgestellt, dass man auch die Brüden technisch verwerten kann. Die mit ca. 1 ata entweichenden Brüden von 130° enthalten rund 0,8% H_2SO_4 und 0,2% HNO_3 . Die Schwefelsäure wird durch Nasskondensation als 40 - 50%ige H_2SO_4 zu 90% in einem Koksfilter, die Salpetersäure einschliesslich Nitrose durch Waschung mit siedender 20%iger Natronlauge herausgewaschen. Es wird uns so in Zukunft möglich sein, täglich 200 t Dampf für die Vorkonzentration der Salpetersäure zu verwenden, wobei allerdings die Heizflächen der Heizkammern für die gleiche Leistung etwas vergrössert werden müssen. Rund 80% des bisher für die Vorkonzentration der Salpetersäure benötigten Dampfes würde auf diese Weise eingespart werden.

c) Andere Wege der Schwefelsäure-Regeneration:

Innerhalb der I.G. werden 360.000 jato SO_3 regeneriert, hiervon allein im Werk Höchst rund 150.000 jato SO_3 . Es sind also sehr grosse Mengen Schwefelsäure im Rahmen der Salpetersäure-Hochkonzentration von 70 auf 96% H_2SO_4 aufzukonzentrieren. Ausserhalb der I.G. spielt die Schwefelsäure-Regeneration nach Pauling eine grosse Rolle in der Sprengstoffindustrie, wo die verschiedensten Abfallsäuren von Nitrierungen nach einer meist vorgeschalteten Denitrierung auf 96% H_2SO_4 aufkonzentriert werden, ebenso werden dort die bei der Hochkonzentrierung von Salpetersäure nach Pauling anfallenden Abfallsäuren in Pauling-Kesseln hochkonzentriert.

Neben dem Pauling-Verfahren gibt es noch eine Reihe anderer Verfahren, die aber weder seine Wirtschaftlichkeit noch seine einfache Betriebsführung erreichen.

Das Kessler-Verfahren, bei dem in einer Apparatur aus Volvic-Lava Heizgase direkt auf die dünne Schwefelsäure im Gegenstrom einwirken, wird nur eine 90 - 92%ige H_2SO_4 erreicht, mit deren Einsatz die Salpetersäure-Hochkonzentration teurer ist als mit 96%iger H_2SO_4 . Kessler-Anlagen werden

nicht mehr neu gebaut, in Wolfen steht noch eine Anzahl dieser Anlagen.

In Nordamerika spielen die Drum- und Flash-Film-Verfahren der Chemical Construction Company sowie das Simonson-Mantius-Verfahren eine Rolle. Das Drum-Verfahren ähnelt im Prinzip dem Kessler-Verfahren. In einer grossen liegenden eisernen Trommel, die innen verbleit und ausgemauert ist, werden die Heizgase eines Öl- oder Gasbrenners der aufzukonzentrierenden Säure entgegengeblasen und in 3 Abteilungen die Säure auf 93% oder 96% H_2SO_4 konzentriert. Bei den anderen beiden Verfahren verdampft man das Wasser aus der Schwefelsäure im Vacuum durch indirekte Beheizung mit Dampf durch Eisensiliciumrohre. In dem Simonson-Mantius-Apparat wendet man ein Vacuum von 5 mm Hg an und kann so in Bleiapparaten arbeiten, Heizdampf von 7 atü gibt hierbei durch Eisensiliciumröhre, die taschenförmig in die Säure hineinragen, seine Wärme ab. Der Flash-Film-Apparat ähnelt im Aufbau unseren Eisensilicium-Rieselkühlern, wobei die Eisensiliciumrohre von Mantelrohren umgeben sind, in denen Heizdampf von 10-27 atü strömt. Bei einem überraschend guten Wärmeübergang ist diese Apparatur in erster Linie für die Erzeugung von 85%iger H_2SO_4 geeignet, jedoch auch für die Erzeugung von 96%iger H_2SO_4 brauchbar. Nach unseren Untersuchungen arbeiten diese amerikanischen Verfahren teurer als das Pauling-Verfahren und haben für uns kein Interesse.

Das von der Lurgi neuerdings propagierte Spalt-Verfahren arbeitet rund doppelt so teuer wie das Pauling-Verfahren. Trotz seiner Kostspieligkeit ist es dort vertretbar, wo aus Abfallschwefelsäure Oleum bereitet werden muss. Vorerst wird das Lurgi-Spaltverfahren auch nur für über 90%ige Schwefelsäure angewandt. Bei diesem Spaltverfahren wird bei Temperaturen von etwa 700° durch Heizgase H_2SO_4 in H_2O , SO_2 u. O_2 aufgespalten, Kontakt das SO_2 in SO_3 überführt und in Oleum oder Schwefelsäure absorbiert.

Am billigsten gestaltet sich die Regenerierung von Abfallschwefelsäure, wenn man sie in einer benachbarten Kontaktschwefelsäurefabrik anstelle von Wasser verwenden kann. Seit 1928 regenerieren wir jährlich rund 50.000 tato SO_3 auf diese Weise, d. h. rund 25% der in unserer Salpetersäurefabrik anfallenden Schwefelsäure.

G. Herstellung von Kalksalpeter:

Konzentrierte Kalziumnitratlösung neigt stark zur Unterkühlung und ist durch Verspritzen nicht in eine streufähige feste Form zu bringen. Es ist das Verdienst von Oppau in systematischen Versuchen den günstigen Effekt von beigemischtem Ammonitrat entdeckt zu haben, durch den der jetzt als Kalksalpeter in den Handel kommende Dünger geschaffen wurde. Als erste Kalksalpeterfabrik lief die in Höchst, später die in Oppau und Leuna an.

a) Rohstoffe:

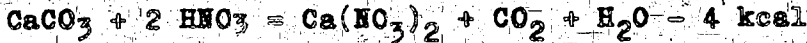
Ursprünglich war beabsichtigt, den in unserer Essigsäure-Abteilung bei der Erzeugung von Acetylen aus Carbid anfallenden Abfallkalk für die Erzeugung von Kalksalpeter zu verwenden. Aus verschiedenen Gründen wurde diese Absicht aufgegeben, weil die in dem Carbidkalk enthaltenen Verunreinigungen, wie Sulfide, Phosphide und Carbide, Anlass zu erheblichen Nitroseverlusten, Verfärbungen des Endproduktes und Angriff auf die Kupfer-Heizkammer ergaben. Diese Nachteile sind inzwischen durch ein neues Verfahren beseitigt worden, wobei die genannten Verunreinigungen durch Oxydation mit Nitrosen unschädlich gemacht werden. Als einziger Nachteil der Verwendung von Carbidkalk kann z. Zt. nur das Auftreten eines grösseren Niederschlages bei der Klärung der Kalksalpeterlauge, also eine stärkere Beanspruchung der Filter und die vermehrten Ausscheidungen von Gips in den Rohrsystemen der Verdampfer erblickt werden. Wahrscheinlich werden wir bereits wieder in nächster Zeit Carbidkalk für die Erzeugung unseres Kalksalpeters als Rohstoff einsetzen.

Kalkstein:

Legen der erwähnten Schwierigkeiten mit Carbidabfallkalk verwandte man im Jahre 1929 als Rohstoff lediglich Kalkstein. In der näheren Umgebung von Höchst - etwa 60 km entfernt an der Lahn und im Hunsrück - liegen große Vorkommen von Kalkstein, die zum Teil in I.G.-eigenen Brüchen (Steeden, Stromberg) gebrochen und mit der Bahn nach Höchst transportiert werden. Es kosten 1 t Kalkstein ab Bruch RM 3,-/3,50
Fracht von Steeden bzw. Stromberg nach Höchst frei Betrieb RM 3,70/3,80

b) Kalziumnitratlösung (Bereitung und Klärung):

Der Kalkstein wird nach Vorbrechung im Backenbrecher und Waschung durch Transportbänder zu Bunkern gebracht, die sich über Sandsteintürmen befinden. In diese Türme rutscht der Kalkstein in dem Maße nach, wie durch oben aufgebene Turm-Säure mit 35-40 % HNO₃ Kalkstein weggelöst wird. Bei diesem nach der Gleichung



stattfindenden schwach endothermen Neutralisationsvorgang wird Kohlensäure entwickelt. Diese Kohlensäure wurde zeitweise in unserem Indigobetrieb nach einer einfachen Reinigung technisch verwertet. Zur Zeit wird sie nicht ausgenutzt. Es ist aber in Verbindung mit der Herstellung von MgO daran gedacht, dieses Kohlendioxyd zum Carbonisieren des Magnesiumhydroxydniederschlags zu verwenden, worüber Ihnen Herr Dr. Haider Näheres berichten wird. Diese rund 95%ige Kohlensäure ist auch interessant für die Herstellung von Kohlenoxyd.

Die Säure wird in dem Turm angestaut, um die Gangart des Kalksteines möglichst gut auszulaugen. Mit etwa 1 % freier Säure läuft die entstandene Kalziumnitratlauge in Holzbottiche, in denen sie unter Zugabe von Kalziumcarbonatmehl und Kalkmilch auf einen pH-Wert von 7-8 eingestellt und nun in besonderen Absitzbehältern aus Holz von 30 cbm Inhalt in einem Zeitraum von 10-15 Stunden absitzt. Die klare Lauge wird abgezogen und zur Eindampfung gebracht. Die zurückbleibende Schlammlauge wird mit Waschfiltrat nochmals dekantiert und über Drehfilter von den Feststoffen befreit. Nachteilig bei dieser Laugenreinigung ist ihre Abhängigkeit von der Konzentration der angewandten Salpetersäure. Mit steigender Konzentration der Salpetersäure verringert sich die Absitzgeschwindigkeit. Unerwünscht ist auch der große Platzbedarf durch die Klärbehälter. In Zukunft wird die Klärung durch eine Filtration ersetzt werden. Es wird mit einem Phoenix-Filter die von den Einstellbottichen kommende Lauge unmittelbar filtriert werden und zur Eindampfstation gelangen. Der dabei anfallende Filterkuchen wird durch Rückspülung ohne Auswaschung entfernt und die Anmischung der Phoenix-Filterkuchen auf einem Drehfilter filtriert. Diese zwei Filterstufen sind notwendig, um in der ersten Filterstufe die Feststoffe derart anzureichern, daß sie auf den nur für die Bewältigung von Rohflüssigkeiten mit viel Feststoffen geeigneten Drehfiltern filtriert und ausgewaschen werden können.

c) Eindampfung:

Im Zweifach-Effekt wird die Lauge von etwa 35 % Kalziumnitrat auf 65 % Kalziumnitrat kontinuierlich in Verdampfern eingedampft und weiterhin diskontinuierlich im Einfach-Effekt von 65 % auf 87 % Kalziumnitrat konzentriert. Die ankommende Frischlauge wird in Spiral-Wärmeaustauschern von Imperial (V2A) vorgewärmt. Die Verdampfer bestehen aus Kupfer. In Zukunft werden wir das Eindampfen der Kalksalpeterlauge von 35 % auf 65 % im Vierfach-Effekt vornehmen, wofür uns die Firma Kühnle, Kopp & Kausch nach einem vorherigen Betriebsversuch bei uns eine geeignete Konstruktion vorgeschlagen hat. Als Werkstoff werden wir hierfür V2A vorsehen.

Es ist auch möglich, daß wir inchromierten Stahl verwenden müssen, d. h. einen Spezialstahl, dem durch Diffusion oberflächlich Chrom einverleibt worden ist. Wahrscheinlich werden wir die sogenannte Fertigverdampferstufe von 65 auf 87 % Kalziumnitrat auch kontinuierlich im Zweifach-Effekt durchführen, wobei zur Führung des Wärmedurchgangs bei den hochviskosen Lösungen ein Zwangsumlauf nützlich sein wird.

d) Ammoniumnitratlauge:

Bisher wurde Ammoniumnitrat-Lösung bei uns durch Neutralisation von 60%iger Salpetersäure mit flüssigem Ammoniak in Rieselkolonnen erzeugt, wobei die Neutralisationswärme in Rieselkühlern vernichtet wurde. Zur Zeit ist eine moderne Anlage im Bau, wobei die Neutralisation gleichfalls in Füllkörperkolonnen stattfindet, die Neutralisationswärme aber zur Eindampfung ausgenutzt wird. In einem gußeisernen Robert-Verdampfer mit V2A Heizkammer wird die Lauge auf 95 % NH_4NO_3 eingedampft.

f) Spritzen von Kalksalpeter:

Die physikalischen Eigenschaften des Kalksalpeters sind durch das ihm zugrunde liegende Doppelsalz $5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ gegeben, das der eigentliche Träger der Kristallisation ist. Die durch Vermischung von Kalziumnitrat und Ammoniumnitrat entstehende Spritzlauge wird in Luft zerstäubt, wobei man gleichzeitig abkühlt, kristallisiert und zerteilt. Für die Beschaffenheit des Fertigproduktes ist es sehr wesentlich in welcher Art das Spritzen vorgenommen wird. In Höchst wird in unserer alten rechteckigen Kammer den zerstäubten Kalksalpeterpartikeln nur ein verhältnismäßig kurzer Weg von der Düse bis zum Auftreffen auf dem Boden bzw. die Wandung der Spritzkammer gegeben. Der in dieser Kammer erzeugte Kalksalpeter ist dem in Leuna hergestellten in der Körnung unterlegen. In Leuna wird durch Zerstäubung der an der Decke eines 15 m hohen Turmes aufgegebenen Lauge den Teilchen mindestens eine Fallstrecke von 15 m gegeben. Noch besser ist der in Oppau hergestellte Kalksalpeter, bei dem in einen 15 m hohen Turm die Lauge von unten nach oben gespritzt wird, wo also die Teilchen einen doppelten Weg zurücklegen (Steig- und Fallstrecke). Dem Spritzvorgang muß ein besonderes Augenmerk zugewandt werden, die hochviskose Mischlauge neigt zu Unterkühlung und gibt beim Fehlen von Kristallisationskeimen des Doppelsalzes, das infolge seines komplizierten Molekülaufbaues eine geringe Symmetrie hat, Anlaß zur Bildung von glasigen Brocken. Andererseits muß auch das Auftreten von zuviel Keimen vermieden werden, wie es z. B. beim ungenügenden Einschmelzen von pulverigem Kalksalpeter in Mischlauge geschehen kann. In diesem Fall entsteht beim Verspritzen ein sehr feines Pulver, das für die Streufähigkeit des Düngers unerwünscht ist.

g) Sieben und Köhlen:

Das Spritzgut wird zur Zeit in Höchst warm auf 6 mm gebrochen, in einer Trommel durch kalte Luft gekühlt und anschließend über eine Siebvorrichtung zur Entfernung der pulverigen Anteile dem Silo über Bänder und Becherwerke zugeführt.

In unserer neuen Anlage werden wir ein wesentlich besseres Produkt mit gleichmäßigerem Korn als bisher erzeugen. Einmal durch Anwendung eines Vorbild von Leuna durch Zentrifugalkraft an der Turmdecke verspritzt wird, sodann, weil das Spritzgut nach Siebung auf 15 mm vorgebrochen, gekühlt und anschließend kalt feingebrochen und windgesichtet wird.

H. Versorgung der Stickstoff-Abteilung mit Dampf, Strom und Wasser:

Mit der Abbildung Nr. 4 u. 4a erhalten Sie einen Überblick über die Dampf-, Strom- und Wasserverteilung unserer Stickstoff-Abteilung. 45 % des Dampfverbrauches werden aus der eigenen Erzeugung bei der Ammoniakverflüchtigung

gedeckt. Der benötigte Strom wird nach dem Schaubild nur zu 24 % in eigenem Betrieb gewonnen; hierbei ist zu berücksichtigen, daß unsere Dampfturbine gleichzeitig einen Generator von 560 KW und ein Gebläse von 540 KW antreibt. Es werden also von dem gesamten Kraftbedarf 39 % aus eigener Energie-Erzeugung gespeist.

Wir entnehmen dem Werksnetz 756 t Niederdruckdampf von 3,5 atü, die zuvor 756 · 100 = 76500 Kwh erzeugt haben, von denen wir mit 39440 Kwh nur 48 % entnehmen. Dieses günstige Verhältnis von Dampf und Stromverbrauch liegt im Interesse der Versorgung unserer Chlornatron-Elektrolyse mit billigem Strom.

Die La Mont-Kessel verlangen ein sorgfältig aufbereitetes Kessel-Speisewasser. Wir verwenden als Speisewasser die Kondensate unserer Kalksalpeterfabrik. Bei Bedarf wird Mainwasser mit Wofatit enthärtet und mit einem geringen Überschuß von Trinatriumphosphat versetzt. Das bei der Ammoniak-Destillation anfallende Wasser wird ebenfalls als Kessel-Speisewasser benutzt; es darf aber wegen eines eventuell möglichen Gehaltes an Ammoniumsalzen erst nach dem Wofatit-Filter dem übrigen Speisewasser zugemischt werden.

J. Andere Arbeiten der Höchster Stickstoff-Abteilung:

Meine Ausführungen wären unvollkommen, wenn ich nicht auch auf die Verfahren kurz zu sprechen käme, die in den vergangenen Jahren im Rahmen der Höchster Stickstoff-Abteilung eine Rolle gespielt haben. So wurde früher Natriumnitrit erzeugt, dessen Fabrikation an Ludwigshafen abgegeben wurde. Man ließ damals die nitrosen Gase nach Kühlung in Flaschenkühlern auf Natronlauge einwirken, die sich in Trommeln befand.

Kaliumnitrat = Kalisalpeter wurde in sehr hoher Reinheit in Höchst hergestellt; geringerer Absatz führte zur Einstellung dieser Fabrikation zu Gunsten von Wolfen.

In Höchst wurde von Herrn Dr. Oswald das sogenannte Schlämmsalpeterverfahren ausgearbeitet, bei dem Kaliumchlorid mit Ammoniumnitrat zu Kaliumnitrat und Ammoniumchlorid umgesetzt und die Trennung der Endprodukte durch eine Schlamm-schnecke auf Grund der Verschiedenheit der Kristallgrößen und -dichten durchgeführt wurde.

Im Versuchsstadium befand sich die Herstellung von Hydrazin und Hydroxylamin. Für die Herstellung des Hydrazins wurde das klassische Verfahren von Raschig verbessert und für die Reindarstellung des Hydrazinhydrates ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem man aus der Hydrazinsulfatlösung ohne vorherige Abscheidung des festen Hydrazinsulfates Hydrazinhydrat abdestilliert. Die Fabrikation von Hydrazin war aus Mangel an Absatz nicht durchzusetzen.

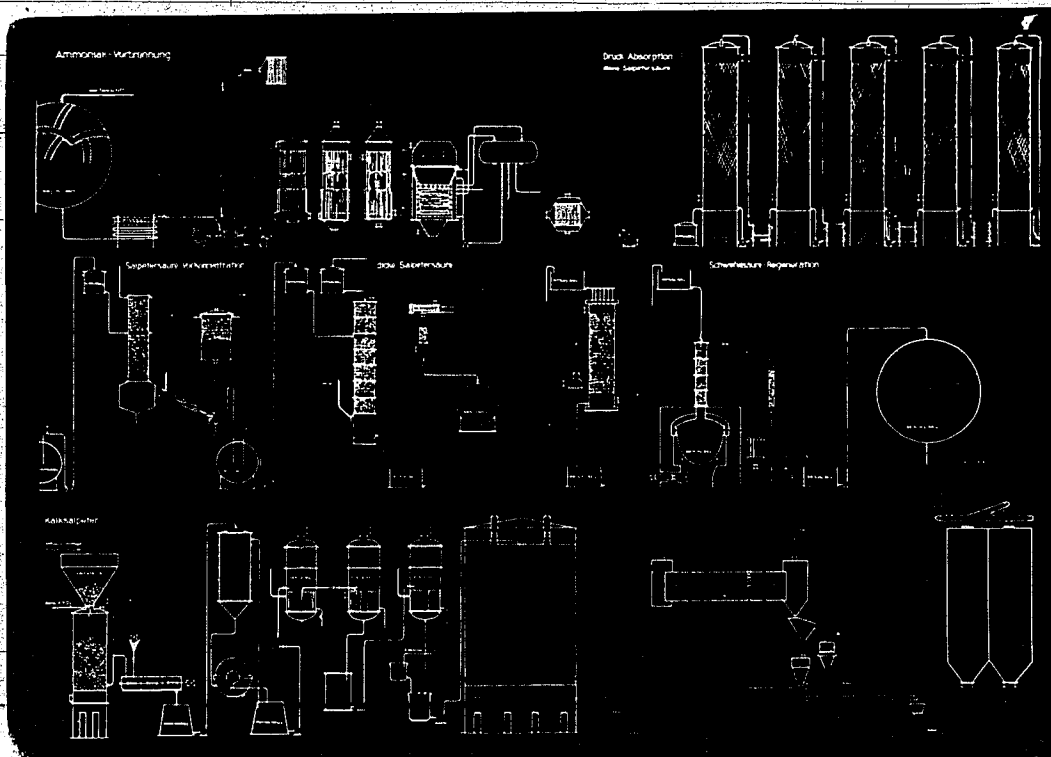
Hydroxylaminchlorhydrat stellten wir durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure an Quecksilberkathoden mit der Diaphragma nach der alten Methode von Tafel her, wobei die Abscheidung des Hydroxylaminchlorhydrates dadurch besonders einfach gestaltet wurde, daß man es durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure ausfällt. Eine technische Versuchsapparatur mit einer Leistung von 10 kg $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ lief über ein Jahr.

Im Rahmen unserer Stickstoff-Abteilung sind auch Arbeiten unternommen worden, die die Umsetzung von Ammoniak mit Schwefeltri- und -dioxid und sonstigen Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen zum Gegenstand hatten und bereits zu erfreulichen Fabrikationen geführt haben.

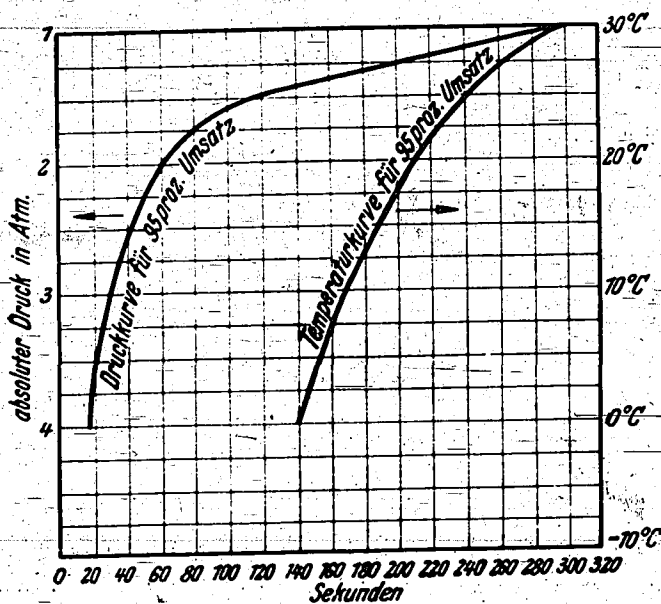
In die Stickstoff-Abteilung gliedert sich auch die geplante Fabrikation von MgO ein, da hierbei der bisher als Rohstoff verwendete Kalkstein für die Kalksalpeterfabrikation durch Dolomit ersetzt wird. Über die beiden zuletzt genannten Arbeitsgebiete werden Ihnen die Herren Dr. Oswald und Haider anschließend berichten.

Anlage zu Punkt B. Rohstoffe:

| Rohstoff: Zur Energie-Erzeugung, unmittelbar auswertbar: a) für die Kälte- Erzeugung b) f. Dampf- (u. Stom-Erzeugl. c) Produkt: Verbrennungsver- me kcal/kg | Endstufe d. Oxy- dation einschli- ßend: Absorption ((100/ige Säure) Stoff: Hydrat. Wärme kcal/kg | Gesamte Wärme: (Verdampf. Wärme + Oxydations- Hydrat. Wärme kcal/kg | 100 kg Roh- stoffkosten RM |
|---|---|---|----------------------------------|
| NH ₃ 302 NO | 3160 HNO ₃ 2035 | 5497 | 24,68 |
| S - SO ₂ | 2210 H ₂ SO ₄ 3850 | 6060 | 7,69 |
| P - P ₂ O ₅ | 5960 H ₃ PO ₄ 3730 | 9690 | 90,67 |

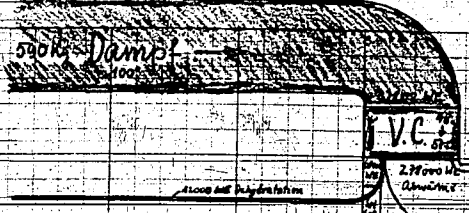


Schema der Höchster Salpetersäure- und Kalksalpeterfabrik.

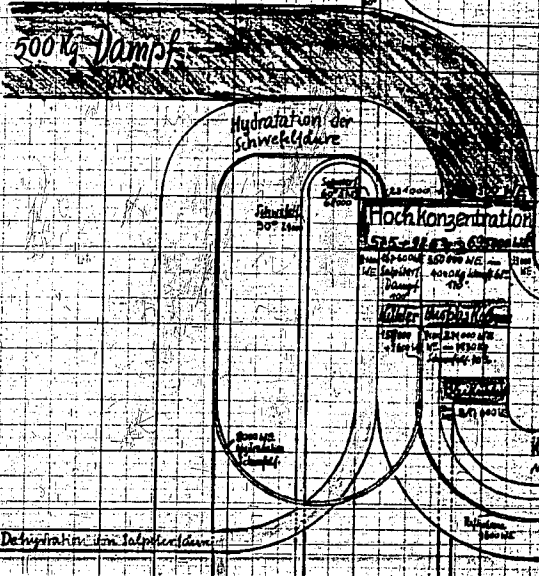


Einfluss von Temperatur und Druck auf die NO-Oxydation (Fauser)

BAG 141 get
3413 22/19



Energie-Strombild der Salpeterläure-Hochkonz. Stand: 1/31
Maßstab: 10 mm ↔ = 100 000 WE / 1000 kg HNO₃



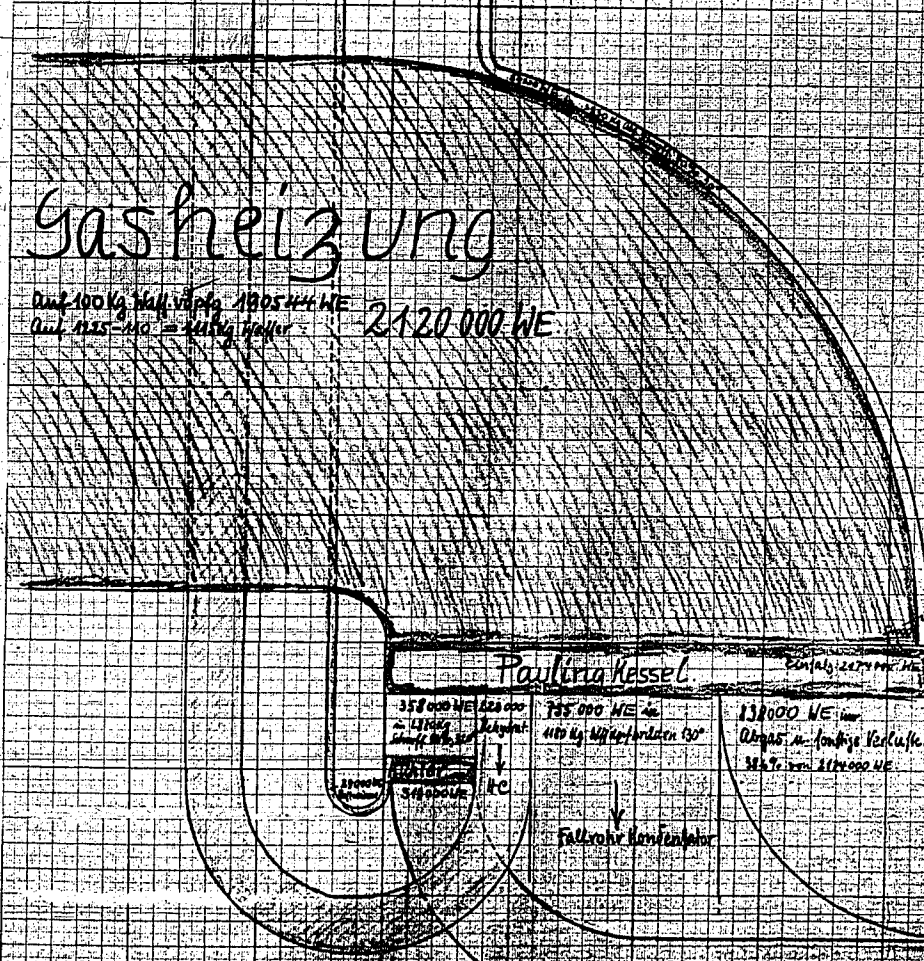
Figur 3

Dehydrator von Salpeterläure

Kondensieren von Salpeterdampf 80.5%

Gasheizung

aus 100 kg Kohle wird 1805 kWh WE
aus 1155 kg = 2120 kWh WE

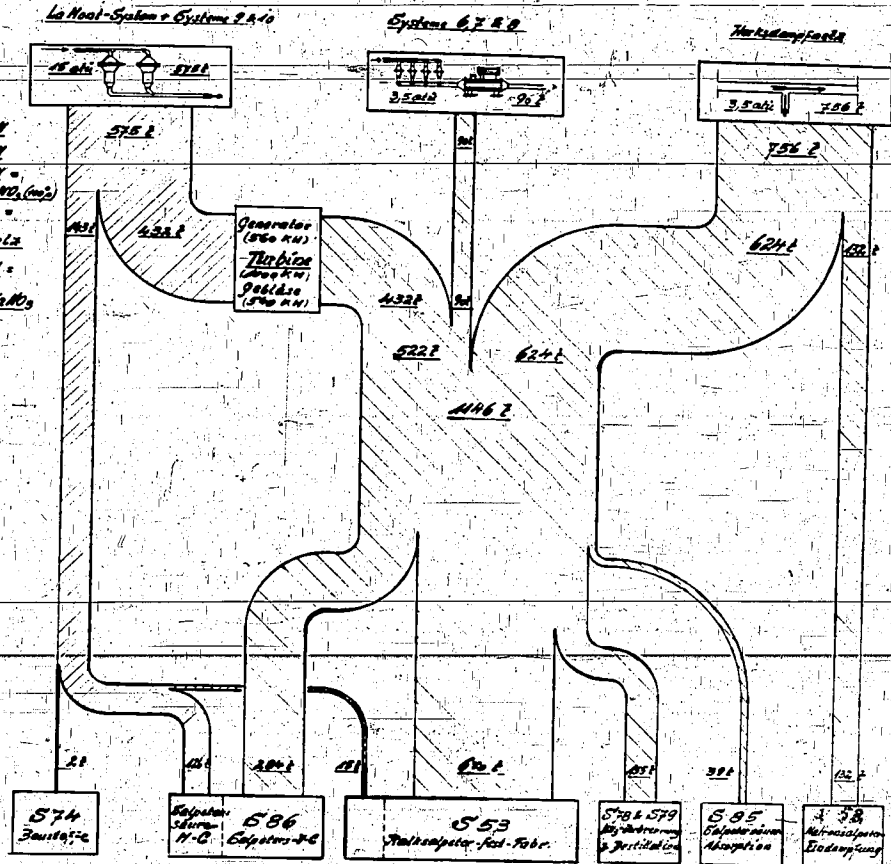


3413 22713
PA G. Target

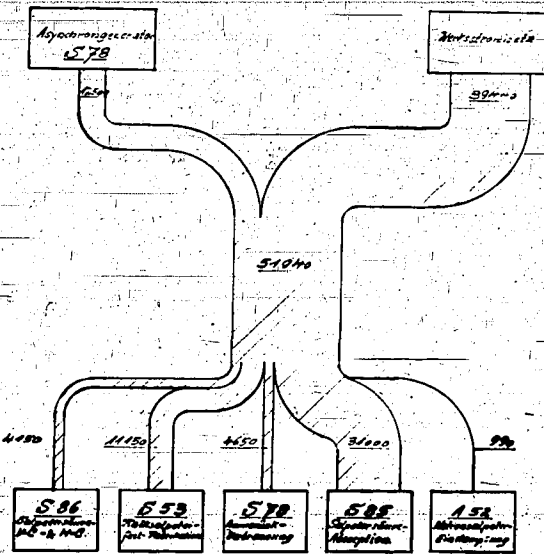
Dampf- & Stromverteilung der Stickstoffbetriebe

I Dampfverteilung
1 mm = 10 t/h Dampf

- Verbrennung: 170 t/h N
- Erzeugung: 242 t/h N
- Holz-Säure: 63 t/h N = 247 t/h HNO₃ (60%)
- Nachwäscher: 72 t/h N = 288 t/h Salz
- Nachwäscher: 4 t/h N = 16 t/h NaNO₂



II Stromverteilung
1 mm = 1000 kWh Tag



6113
 2214
 11250
 4250
 3600
 90

Figur 4

| | | | |
|-------------|--|-------------|--|
| Projekt-Nr. | | 1177 | |
| Blatt-Nr. | | 29803 | |
| Gezeichnet | | [Signature] | |
| Geprüft | | [Signature] | |
| Datum | | [Date] | |

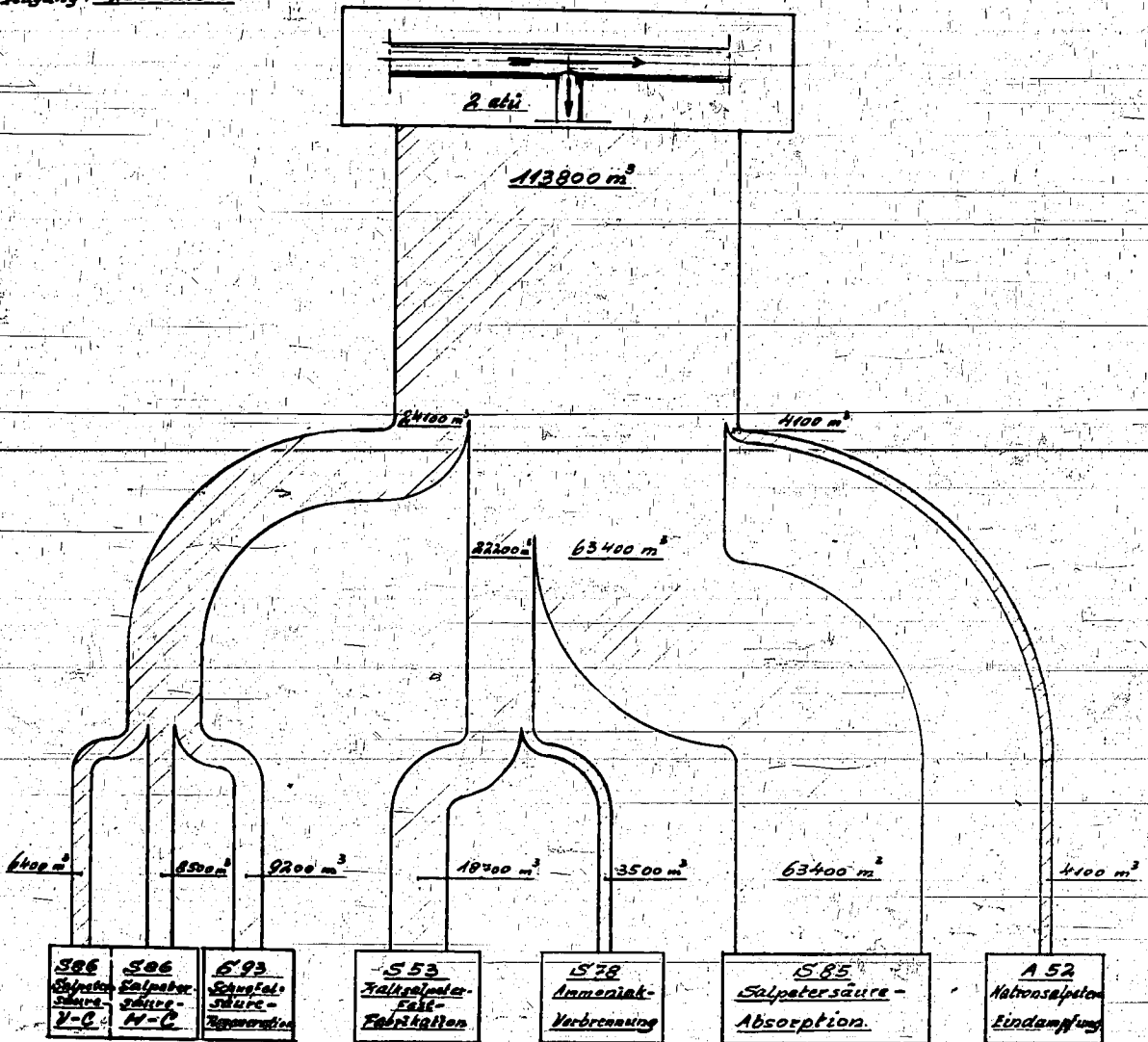
Wasserverbrauch der Stickstoffbetriebe.

Wasserverteilung:

$Q_{\text{Wass}} = 1000 \text{ m}^3/\text{Tag}$

Erzeugung: 155 Tonne N

Wassernetz



Figur 4a

| | | | | | |
|--|--|---|--|-------|--|
| | | 2 | | | |
| Benennung: 2. 10. 1944 Anzahl: | | | | | |
| Name: <i>W. K. 1920/1921</i> Ort: <i>Wald</i> Datum: | | | | | |
| WASSER- VERLEIHER | | | | 29945 | |
| (Small text at the bottom of the stamp) | | | | | |