

Angefertigt 1 Exemplare

Abteilung: Stickstoff-Abteilung

Verteilt an Zentralarchiv 1 Expl.

Betreff: Kriegsbedingte Umstellungen in  
der Stickstoff-Verarbeitung.  
(Verwendung von Kokerei-Stickstoff)

insges. 1 Expl.

Patent Nr.

Bericht des Herrn Dr. Saenger

vom 13. Dezember 1944

Gesehen vom Abteilungsleiter Dir. Dr. Winnacker

„ „ Vorstand Prof. Dr. Lautenschläger

~~Geheim~~

BAG

Target

3413

22/19

Zirkuliert in nebenstehenden Abteilungen:

Empfänger	Empfangen	Weitergegeben	Unterschrift

Aufzubewahren im Zentralarchiv (Direktionsabtlg.) in Expl. eingeg. registr. u. Nr. 11332

„ „ Archiv der Abtlg. in Expl.

# Kriegsbedingte Umstellungen in der Stickstoff-Verarbeitung.

## (Verwendung von Kokerei-Stickstoff)

### A. Einleitung

Die in der Sprengstoff-Industrie zum Einsatz kommenden technischen Stickstoff-Verbindungen werden in normalen Zeiten ausnahmslos aus synth. Ammoniak hergestellt, soweit sie sich nicht unmittelbar von Calciumcyanamid ableiten, wie Nitroguanidin. Der derzeitige Mangel an synth. Ammoniak zwingt uns, auch andere Stickstoff-Quellen zu erschliessen, wie es bereits schon einmal im Weltkrieg der Fall war. Damals wurde Ammoniak aus Kokereigaswasser und durch Verseifung von Kalkstickstoff gewonnen. Das aus diesen Rohstoffen entwickelte Ammoniak ist nicht geeignet, unmittelbar auf Salpetersäure durch Verbrennung an Platinnetzen verarbeitet zu werden, da es Kontaktgifte enthält. Als besonders schädlich haben sich damals in dem Kalkstickstoff-NH<sub>3</sub> Phosphor-Wasserstoff und Acetylen erwiesen. Der Phosphorwasserstoff vergiftet in sehr kurzer Zeit den Platinkontakt derart, dass die Umsätze auf 30% und niedriger fallen und die Vergiftung nicht wieder rückgängig gemacht werden kann. Es ist in diesem Fall notwendig, das Netz durch Umschmelzen zu regenerieren. Die Verunreinigungen in dem aus Kokereigaswasser freigemachten Ammoniak vergiften auch den Kontakt, und zwar ist hier Schwefelwasserstoff der Übeltäter; im Gegensatz zur Vergiftung durch Phosphorwasserstoff ist aber die Vergiftung durch Schwefelwasserstoff reversibel, d.h. man kann die Kontaktwirkung des Platinnetzes wieder in der alten Höhe herstellen, wenn man chem. reines Ammoniak am Kontakt verbrennt. Die Zeitdauer der Regeneration richtet sich nach dem Grad der Vergiftung.

Ammoniak aus Kalkstickstoff steht z.Zt. nicht zur Verfügung, da die im Weltkrieg vorhandenen umfangreichen Verseifungsanlagen (für die Erzeugung von 20.000 tato N waren 130 Autoklaven notwendig) sämtlich verschrottet worden sind. Kokereistickstoff fällt jährlich in Mengen von rd. 150.000 t N an, und zwar 20.000 tato N als Gaswasserkonzentrat und 130.000 tato als Kokerei-Ammonsulfat. Da die Gewinnung von Ammoniak aus diesen Kokerei-Produkten mit Hilfe von Gasen zwecks Verbrennung beim Gaswasser einfacher ist, sind Massnahmen eingeleitet worden, um den Anfall von Gaswasserkonzentrat auf rd. 40.000 tato zunächst zu steigern. Es wäre unter den heutigen Gesichtspunkten wirtschaftlicher, das Kokerei-Ammoniak in den Kokereien bzw. an zentralen Stellen so zu reinigen, dass es ohne besondere Massnahmen am Platinkontakt verbrannt werden kann. In dieser Richtung arbeitet ein Verfahren von Herrn Dr. Baehr, Ludwigshafen, das aus Kokereigaswasser das Ammoniak in einer Reinheit von ca. 99% NH<sub>3</sub> gewinnt. Mit Rücksicht auf andere dringliche Vorhaben ist dieses Verfahren bisher noch nicht in grosstechnischem Massstab ausgeführt worden und kann auch bei dem augenblicklichen Mangel an Handwerkern und Material z.Zt. nicht als Grossanlage gebaut werden. Nach diesem Chemotrennverfahren von Baehr werden aus Gaswasser Ammoniak, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff abdestilliert, das Cyan als Ammonrhodanid oder Ferrocyanid in einer Füllkörperkolonne durch geeignete Umsetzung abgeschieden und anschliessend mit einem Xylenol-Kresol-Gemisch das Ammoniak herausgewaschen und der in den Abgasen neben Kohlendioxyd enthaltene Schwefelwasserstoff im Claus-Ofen auf S verbrannt. Das Ammoniak wird aus dem Xylenol-Kresol-Gemisch durch Erhitzen angetrieben und kann durch eine Nachwäsche mit Natronlauge von den Resten an CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S befreit werden, um dann zur Verbrennung zu gelangen. Das in dem Kokerei-Ammoniak enthaltene Pyridin scheidet sich zum Teil in dem Xylenol-Kresol-Gemisch (Sulfanol) ab und kann daraus zur Oxydation mit Schwefelsäure gewonnen werden. Der grössere Teil des Pyridins wird durch ein A-Kohle-Filter aus dem gereinigten Gas herausgenommen.

Im 1. Weltkrieg hat man aus Kokerei-Gaswasser das Ammoniak unter Verwendung von Kalkmilch abgetrieben. Da die hierfür notwendigen Apparaturen nicht in der notwendigen Anzahl bzw. überhaupt nicht (Kalklöschanlage) in Höchst vorhanden sind, haben wir uns auf das Abtreiben mit Natronlauge in der kurzen Zeit von 3 Wochen eingerichtet. Das Abtreiben mit Natronlauge ist wohl etwa dreimal so teuer wie das Abtreiben mit Kalkmilch, benötigt aber auch wegen der Möglichkeit des Arbeitens mit konzentrierten Lösungen nur 36% des Dampfes, der für die Abtreibung mit Kalkmilch erforderlich ist.

#### B. Verarbeitung von Gaswasser mit Natronlauge

Die Zusammensetzung des Kokerei-Gaswassers ist nicht einheitlich. Es enthält 17 - 20 Gewichtsprocente Ammoniak und daneben 12 - 16 Gew.-%  $\text{CO}_2$ , 3 - 5%  $\text{H}_2\text{S}$ , 0,1 - 0,3%  $\text{CN}$ , 0,1 - 0,3% Pyridin. Das im Gaswasser vorhandene  $\text{CO}_2$  stört bei der Verbrennung, weil es im Gemisch mit Ammoniak in den Rohrleitungen von der Destillation zu den Verbrennungselementen in Form von Ammoniumcarbonat auskristallisiert und hier zu Verstopfungen bzw. in den Gebläsen zur Zerstörung der Schaufeln führen kann. Es muss deshalb entfernt werden, wenn man nicht die kostspielige Heizung von Rohrleitungen und Gebläsen in Kauf nehmen will.

Der Schwefelwasserstoff muss wegen der Vergiftung des Plantinkontaktes ausgeschieden werden, da bereits geringe Mengen im Ammoniakgas die Umsetzung von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}$  auf 80% und weniger herabsetzen. Durch Modellversuche haben wir uns davon überzeugen können, dass Pyridin die Verbrennung nicht stört; es verbrennt am Kontakt zu  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Abscheidung des Pyridins mittels eines Adsorptionsfilters ist aber zu empfehlen, d. andernfalls Pyridin die ganzen Rohrleitungen verschmutzt. Die Apparatur für die Aufarbeitung von Gaswasser besteht aus einer Abtreibekolonne, einem Natronlauge-Wäscher mit Umpump und einem Adsorptionsturm. Der Abtreiber besteht in Höchst aus einer Glockenkolonne von 2,2 m  $\varnothing$  und 15 Böden. Oben auf der Glockenbodenkolonne sitzt ein 2 m hoher Dephlegmator von 1 m  $\varnothing$ , der mit Raschigringen von 15 mm ausgestattet ist. Das Gaswasser tritt in diese Destillationskolonne auf dem obersten Glockenboden ein. Die Natronlauge kann man sowohl vor dem Eintritt in die Kolonne dem Gaswasser beimischen oder mit günstigerem Effekt auf den Dephlegmator (Füllkörperkolonne mit Raschigringen) des Abtreibers geben. In diesem Fall hat man den Vorteil, dass das abziehende Ammoniak mit Natronlauge gewaschen wird und so mitgeführte Anteile von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  absorbiert werden. Die notwendige Wärme wird durch Einblasen von Wasserdampf am Fuss der Kolonne eingebracht. Mit einer Temperatur von etwa 40° zieht das Ammoniak, mit Wasserdampf gesättigt, zu einem Natronlauge-Wäscher (Füllkörperkolonne), um hier peinlichst von den letzten Resten an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  befreit zu werden. Der Natronlauge-Wäscher wird mit einer 30%igen Natronlauge berieselt, die durch ständigen Zufluss erneuert wird, sodass keine Soda auskristallisieren kann. Der hierbei entstehende Überlauf fließt auf die Destillationskolonne und wird bei Zumessung der Natronlauge berücksichtigt. Gasgeschwindigkeit in der Kolonne 0,3 m/sec. Anschliessend passiert das Gas ein Adsorptionsfilter (Gasgeschwindigkeit kleiner als 0,1 m/sec.) und gelangt nun zur Verbrennung. Es ist Aufgabe des Adsorptionsfilters, die empyreumatischen Verbindungen, also insbesondere Pyridin und seine Homologen zurückzuhalten. Als Müllung des Adsorptionsfilters haben wir aufgrund unserer Erfahrung im Weltkrieg Gaskoks verwendet, der im Dauerbetrieb rd. 40% des im Gas enthaltenen Pyridin zurückhält. Besser als Gaskoks adsorbiert Holzkohle, die z.Zt. nur äusserst schwer zu beschaffen ist; nach den Laboratoriumsversuchen dürfte hier die Adsorption bei rd. 60% liegen. Nach kurzfristigen Laboratoriumsversuchen kann Aktivkohle etwa 80% des Pyridin aus dem Gas entfernen. Das Pyridin wird aus dem Adsorptionsmittel durch Erhitzen mit Dampf ausgetrieben. Bisher haben wir noch nicht die Möglichkeit gehabt, im Grossmaassstab das Pyridin aus dem Adsorptions-

3413 22/19

mittel Gaskoks herauszuholen.

Der Natronlauge-Bedarf für dieses Verfahren ist beträchtlich. Man rechnet auf 1 kg NH<sub>3</sub> rd. 2 kg NaOH bzw. auf 1 t N rd. 2,5 t NaOH. Die Natronlauge kann mit einer Konzentration von 25 - 50% eingesetzt werden; normalerweise arbeitet man mit einer Konzentration von 33% NaOH. Man könnte den Verbrauch an Natronlauge, der zu mehr als 2/3 durch den Gehalt an CO<sub>2</sub> bedingt ist, vermindern, wenn das CO<sub>2</sub> durch Entsäuern im Gaswasser vermindert wird. Die Kokereien werden von dem Produktionsausschuss Stickstoff angehalten, die vorhandenen Entsäuerungsanlagen besser auszunutzen bzw. neue aufzustellen. Es ist notwendig, das Entsäuern bereits auf den Kokereien vorzunehmen, da der Entsäuerungsprozess wirkungsvoller ist, wenn er bereits bei dem rohen Gaswasser zur Anwendung kommt.

Aus dem Boden der Kolonne läuft ein Abwasser mit rd. 100° ab, das das 2,5-fache Volumen des eingebrachten Gaswassers hat. Es besteht zum grössten Teil aus einer Soda-Lösung, und zwar hat es

13,7	Gew.%	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,3	Gew.%	NaCN
3,5	"	Na <sub>2</sub> S	0,11	"	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa
0,15	"	NaCN	0,08	"	Pyridin

Dieses Abwasser wird in Höchst ohne besondere Massnahmen in den Main gelassen. Bei Fabriken, die über ungünstigere Abwasser-Verhältnisse als Höchst verfügen, muss eine Aufarbeitung des Abwassers in-s Auge gefasst werden, insbesondere mit Rücksicht auf den Gehalt an Na<sub>2</sub>S und NaCN.

Gaswasser korrodiert Schmiedeeisen stark. Es ist daher für die Abtriebskolonne Gusseisen zu wählen, das sich als beständig herausgestellt hat. Die Gemische von Natronlauge und Gaswasser greifen S Schmiedeeisen wesentlich weniger an, z.B. nur in der Grössenordnung von ca. 2 g/qm und Tag. Dort, wo keine Natronlauge auftritt, kann auch Aluminium als Werkstoff eingesetzt werden. Das gereinigte Ammoniak kann in schmiedeeisernen Leitungen weitergeleitet werden.

C. Einarbeitung von Kokerei - Ammonsulfat

Die Verarbeitung von Kokerei-Ammonsulfat geschieht in Höchst in gleicher Weise wie die von Gaswasser, nachdem man zunächst das Ammonsulfat gelöst hat. Bei normaler Temperatur kann man bequeme Lösungen von 40% Ammoniumsulfat herstellen. Wir haben zunächst mit 30% Ammonsulfat-Lösung unsere Arbeiten begonnen und mussten hierbei feststellen, dass wir erhebliche Schwierigkeiten in der Kolonne durch Ausscheidung von Natriumsulfat haben, wenn die Mischung von Natronlauge und Ammonsulfat-Lösung in der Kolonne unmittelbar bzw. bei niedriger Temperatur vorgenommen wird. Bei der Herstellung von Ammonsulfat-Lösung kühlt sich die Mischung um 3 - 4° ab, sodass bei der jetzigen kalten Jahreszeit Lösungen von 0 - 5° entstehen. Mit Rücksicht auf den starken Angriff von Schmiedeeisen durch Ammonsulfat-Lösung (es werden bei 20° und 30% Ammonsulfat-Lösung rd. 8 g Fe/qm und Tag gelöst) ist eine niedrige Temperatur der Ammonsulfat-Lösung in schmiedeeisernen Vorratsbehältern erwünscht. Durch Zufügung von geringen Mengen (Grössenordnung 1%) Ammoniak oder Natronlauge kann man die Korrosion auf Schmiedeeisen auf 1/10 des obigen Wertes, also rd. 0,5 g/qm und Tag herabsetzen. Die Ammonsulfat-Lösung muss vor dem Eintritt in die Vorratsbehälter gereinigt werden, was in Höchst durch Vorschaltung eines Siebtopfes und eines Phönix-Filteres geschieht.

Bei der Umsetzung im Abtreiber bildet sich aus Natronlauge und Ammonsulfat Natriumsulfat und Ammoniak. Das Natriumsulfat kristallisiert bei Verwendung 33%ig. Natronlauge unterhalb 27° aus, sodass man die Temperatur in der Kolonne im Oberteil mindestens auf 30° in der Flüssigkeit halten muss. Hierfür ist es notwendig, dass man die Ammonsulfat-Lösung etwa 30° warm einbringt, wozu wir in Höchst die Wärmeaustauscher schicken, der mit dem heissen Kolonnen-Ablauf gespeist wird. Das gasförmige Ammoniak passiert in Höchst auch den Natronlaugewäscher und das Adsorptionsfilter. In den bisher von uns untersuchten Proben von Ammonsulfat konnten wir kein H<sub>2</sub>S feststellen, sodass sich eine besondere Nachreinigung mit Natronlauge und Adsorptionsfilter in diesen Fällen erübrigt. Jedoch kann es möglich sein, dass von uns nicht untersuchte Ammonsulfat-Sorten von Kokereien mit einem gewissen Gehalt an H<sub>2</sub>S geliefert werden. In diesem Fall ist die Nachschaltung eines Natronlaugewäschers notwendig. Der Pyridin-Gehalt des Ammonsulfats ist mit 0,03% (0,15 Teile Pyridin auf 100 Teile N) etwa nur 1/10 so hoch wie im Kokerei-Gaswasser (1,2 Teile Pyridin auf 100 Teile N).

Das Abwasser enthält hauptsächlich Natriumsulfat, und zwar insgesamt 19%. Bereits bei einer Temperatur von 22° scheidet sich aus dem Abwasser Natriumsulfat als Glaubersalz ab. Muss aus irgendwelchen Gründen der Gehalt an Glaubersalz vermindert werden, so kann man durch eine Abkühlung auf 10° auf 100 kg N eine Menge von 287 kg Glaubersalz gewinnen, d.h. rd. 57% des insgesamt gebildeten Natriumsulfates.

Der Dampfverbrauch bei der Gewinnung von Ammoniak aus Kokereistickstoff nach den beiden beschriebenen Verfahren ist erheblich grösser als bei der Einarbeitung von synth. Ammoniakwasser. Bei letzterer werden auf 100 kg N 180 kg Dampf verbraucht und man erhält als Kolonnenablauf rd. 500 kg Wasser von 100°, das man ohne besondere Reinigung als Kesselspeisewasser verwenden kann. Den Kolonnen-Ablauf bei der Verarbeitung von Kokereigaswasser bzw. Kokerei-Ammonsulfat kann man natürlich nicht als Kesselspeisewasser verwenden, sodass man hierfür sich einen Ersatz schaffen und die verlorengelassene Wärme durch Aufwendung von Frischdampf ersetzen muss. Es werden benötigt:

Für 100 kg N aus synth.	für Abtreibg.	f. Speisew.
Ammoniakwasser:	110 kg	70 kg = 180 kg
Gaswasser	280 kg	70 kg = 350 kg
Ammonsulfat	370 kg	70 kg = 440 kg

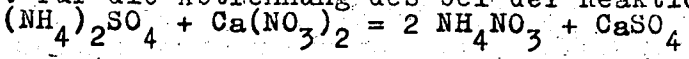
Gegenüber der Verarbeitung von synth. Ammoniakwasser haben wir also einen Mehrverbrauch von Dampf

bei Kokereigaswasser um 170 kg  
bei Ammonsulfat um 260 kg

Der Bedarf an Natronlauge beträgt 3 kg NaOH auf 1 kg N.

D. Ammonsalpeter durch doppelte Umsetzung von Ammonsulfat und Calciumnitrat.

Das aus Gaswasser bzw. Kokerei-Ammonsulfat entwickelte NH<sub>3</sub> kann auch zur Neutralisation verwandt werden, z. B. zur Herstellung von Ammoniumnitrat. Billiger kommt man zu Ammoniumnitrat, wenn man Kokerei-Ammonsulfat mit Calciumnitrat bzw. Kalksalpeter umsetzt, wie dies vom Produktionsausschuss Stickstoff vorgeschlagen wurde. Die Durchführung dieser doppelten Umsetzung wurde neben Höchst auch von Leuna, Piesteritz und Wolfen im Laboratorium untersucht. Höchst hat die Reaktion auch im Versuchsbetrieb unter Verwendung eines Drehfilters von 6 qm studiert. Für die Abtrennung des bei der Reaktion



sich bildenden Calciumsulfats ist es wesentlich, in welcher Kristallform es anfällt; Form und Grösse der Kristalle sind eine Funktion der Fälltemperatur, der Konzentration der gebildeten Ammoniumnitrat-Lösung und der Vorgänge in der Zeit zwischen Fällung und Abtrennung. Fällt man z.B. bei einer Temperatur unterhalb  $70^{\circ}$  - z.B. bei  $40^{\circ}$  - so entstehen feine Kristallnadeln, die sich nur langsam abfiltrieren lassen und dabei einen Filterkuchen mit tixotropen Eigenschaften ergeben. Ebenso wie Leuna fanden wir, dass man am günstigsten bei einer Temperatur von  $90^{\circ}$  fällt, da sich hierbei zunächst in feinen Kristallen das Anhydrid  $\text{CaSO}_4$  bildet, das nach entsprechender Verweilzeit bei geringer Abkühlung sich mit anderen Kristallen zusammenlagert und zu groberen monoklinen Kristallen von  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  umwandelt, die sich ausserordentlich gut filtrieren lassen. Diese Kristalle sind etwa 10- bis 100-fach grösser als die ursprünglich bei  $90^{\circ}$  gebildeten Anhydrid-Kristalle. Form und Grösse der Kristalle sind auch von der Konzentration abhängig, und zwar muss für eine optimale Filterleistung eine Konzentration eingehalten werden, die eine Lösung von 35%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Filtrat ergibt. mindestens

Man trennt den Gips von der Ammoniumnitrat-Lösung am günstigsten durch Zentrifugieren ab und kann hierbei die Stickstoff-Verluste auf 1% herabdrücken. Der Bedarf an Deckwasser beträgt nur 3% des Filtrats. Das Werk Piesteritz hat in seinen Betrieben für Nitrophoska alle Einrichtungen, die man für die Gewinnung von Ammoniumnitrat durch die besprochene doppelte Umsetzung benötigt, insbesondere auch geeignete Zentrifugen, sodass unter den gegebenen Umständen Piesteritz für diese Art der Einarbeitung von Kokerei-Stickstoff die günstigsten Voraussetzungen bietet. In Höchst stehen für die doppelte Umsetzung nur Drehfilter zur Verfügung. Nach unseren Versuchen kann man von Drehfiltern den Filterkuchen nur durch Schaber oder durch Schnürenabnahme entfernen. Man gelangt zu einer 35%ig. Ammoniumnitrat-Lösung, wenn man eine  $90^{\circ}$  heisse 45%ig. Ammoniumsulfat-Lösung mit einer  $70^{\circ}$  heissen 50%ig. Calciumnitrat-Lösung versetzt und nach 24 Stunden bei  $70^{\circ}$  filtriert. Der Stickstoff-Verlust beträgt hierbei rd. 2,0% und es werden auf 1 cbm Filtrat 0,25 cbm = 25% Waschwasser mit 16%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  erhalten.

Im Filtrat ist neben Ammonium<sup>nitrat</sup> auch noch Calciumsulfat gelöst, und zwar ist die Löslichkeit des Calciumsulfates umso höher, je geringer der Gehalt der Lösung an Ammoniumnitrat ist. Auf 100 Teile  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (100%ig) werden z.B. in 10%iger Ammoniumnitrat-Lösung 7,0 Teile  $\text{CaSO}_4$  gelöst, während in 90%iger Lösung nur noch etwa der zehnte Teil, nämlich 0,7 Teile  $\text{CaSO}_4$  auf 100 Teile  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  entfallen. Es ist damit zu rechnen, dass das aus Ammoniumsulfat gewonnene Ammoniumnitrat noch 0,7 - 2,0%  $\text{CaSO}_4$  enthält.

Nähere Einzelheiten über die nur kurz beschriebenen Verfahren zur Einarbeitung von Kokerei-Stickstoff können aus den Berichten der Scharbeiter entnommen werden. Die Gewinnung von Ammoniak aus Gaswasser und Kokerei-Ammoniumsulfat haben bei uns Herr Dr. Haider und die doppelte Umsetzung die Herren Dr. O. Schmidt und Dr. Voigt bearbeitet.

Ffm.-Höchst, den 13.12.44  
Dr. Sae/Hö.

Ø Herr Dr. v. Nagel  
Zentralarchiv  
Stickstoff-Abt.

BAG Target

3413 22/19