

An das
Reichspatentamt,
Berlin SW 61
Gitschiner Str. 97-103

16. März 1944

Pat. Abt. 18/Sa.
R 574

Betrifft: Anmeldung R 116 596 IVB/122

Auf den Bescheid vom 11. Dezember 1943.

In der Anlage wird eine neue Fassung der Ansprüche eingereicht, in der die den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung bildenden Massnahmen scharf gegenüber dem als bekannt nachgewiesenen Stand der Technik abgegrenzt sind. Der Gegenstand der Erfindung wird namentlich in der Herstellung von Ammonitrat durch Neutralisation von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Gasen erblickt, wobei die Einführung der abzusättigenden Salpetersäure unter Vorlage der gesättigten Säure in unveränderter Form an einer Stelle, zweckmässig an der Spitze eines Reaktionsraumes, erfolgt und ihre praktische vollständige Absättigung allmählich und gleichmässig durch Zugabe von Ammoniak und ammoniakhaltigen Gas an mehreren in der Strömungsrichtung der Salpetersäure durch den Reaktionsraum hintereinander gelegenen Stellen durchgeführt wird.

In der deutschen Patentschrift 129 520, Seite 2, Zeile 82 bis 122, wird die Massnahme der Herstellung von Ammonitrat nach der amerikanischen Patentschrift 995 898 erachtet. Die Herstellung von Ammonitrat erfolgt hier in der Weise, dass die Säure umlaufen lässt und eine allmähliche Zugabe von Ammoniak durchführt. Diese Massnahme der Herstellung von Ammonitrat durch allmähliche Absättigung der unverändert in dem Reaktionsraum eingeführten Salpetersäure wird in der angegebenen Patentschrift 129 440 als völlig ungeschützt bezeichnet. Die gleiche Auffassung trifft auch in dem Bescheid der Bescheidungen der Schweizer Patentschriften 71 221 bis 193 335. Übereinstimmend wird daher in dem genannten deutschen Patentschriften eine grundsätzlich andere Beschreibung der Herstellung von Ammonitrat vorgezogen. Ein Verfahren dieser Artlicher Patentschriften ist gemeint, dass eine Ammoniaklösung vorgelegt wird, der an verschiedenen Stellen geringe

Durchschnitt

b.w.

1210A
Rührwerke
H. H. Schmid

Mengen von Säure bzw. Ammoniak zugeführt werden. Die Zugabe sowohl von Säure wie von Ammoniak erfolgt in jedem Falle derart, dass die Konzentration der Säure nach Zugabe in die unlaufende Ammonitratlösung eine ausserordentlich geringe ist und dass eine möglichst umgehende Abättigung der zugegebenen Säure erfolgt. Es kann auch umgekehrt so verfahren werden, dass der Ammonitratlauge zunächst Ammoniak zugegeben wird und dass unmittelbar nach der Zugabe des Ammoniaks seine Abättigung durch Salpetersäure erfolgt, die infolge der Zugabe zu einem grossen Überschuss von unlaufender Ammonitratlauge in starker Verdünnung vorhanden ist.

Es kann nach den Ausführungen sowohl des Schweizer Patentes 74 745 als auch des DRP 349 330 unterstellt werden, dass die Arbeitsweise nach den beiden Patentschriften keineswegs die unbedingte Gewähr für die restlose Verwertung der Neutralisationswärme zur Wasserverdampfung gibt. Dass bei der Herstellung von Ammonitrat nach dem Schweizer Patent 74 745 noch eine Kühlung für notwendig angesehen wird, ergibt sich aus Seite 2, rechte Spalte, Zeile 3 bis 6. Hier wird als besonderer Vorteil des Verfahrens angegeben, dass die Neutralisation der Flüssigkeiten als besondere Operation stattfindet, welche leicht unter Benutzung von Kühlung auszuführen ist. Auch im DRP 349 330 wird auf Seite 2, Zeile 26, die Anbringung von Kühlvorrichtungen als notwendig angesehen. Nach der besonderen Massnahme des Schweizer Patents 193 553 gelingt allerdings die Herstellung von Ammonitrat aus Ammoniak und Salpetersäure unter praktisch restloser Benützung der Neutralisationswärme zur Verdampfung des in die Reaktion eingeführten Wassers. Wesentlich ist aber, dass auch hier die Herstellung von Ammonitrat in einer in grossen Überschuss unlaufenden Ammonitratlösung als notwendig angesehen wird, in der die Reaktionskomponenten, Salpetersäure und Ammoniak, nach ihrer Zugabe in stark verdünntem Zustande vorliegen. Es sei schon hier kurz gestreift, dass auch das Verfahren von Habash die Abättigung von Salpetersäure und Ammoniak in stark verdünntem Zustande in einer in grossen Überschuss vorliegenden Ammonitratlauge als notwendig ansieht.

Die vorliegende Anmeldung greift nun den Gedankengang der Herstellung von Ammonitrat unter allmählicher Abättigung der gesamten an einer Stelle in unverdünntem Zustand eingeführten Salpetersäure wieder auf. Sie stellt sich damit im bewussten Gegensatz zu sämtlichen entgegengehaltenen Veröffentlichungen, die die technische Herstellung von Ammonitrat aus Ammoniak und Salpetersäure nur dann als ausführbar betrachten, wenn in einer in grossen Überschuss vorliegenden Ammonitratlauge sowohl Salpetersäure wie Ammoniak in stark verdünntem Zustande umgesetzt werden. Sie erreicht dieses überraschende Ergebnis dadurch, dass die Einführung der abzuättigenden Salpetersäure unter Vorlage der gesamten Säure in unverdünnter Form an einer Stelle, zweckmässig an der Spitze eines Reaktionsraumes, erfolgt und ihre praktisch vollständige Abättigung allmählich und gleichmässig durch Zugabe von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Gasen zu mehreren in der Strömungsrichtung der Salpetersäure durch den Reaktionsraum hintereinander gelegenen Stellen durchgeführt wird. Es ergibt sich

das Reichspatentamt 16. März 1944

insbesondere aus dem mit den ursprünglichen Unterlagen eingereichten Beispiel und seiner zeichnerischen Erläuterung, dass bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens keine stufenweise Absättigung in der Art erfolgt, dass die Reaktion nur an einzelnen Stellen stattfindet, während andere Stellen völlig reaktionsfrei bleiben. Nach dem Beispiel erfolgt die Zgabe von ammoniakhaltigem Gas aus den Abzweigungen 7a bis 7c. Nachdem die an der Spitze des Reaktionssturmes 8 unverdünnt eintretende Salpetersäure zum Teil durch das aus der Abzweigung 7a austretende Ammoniak abgesättigt ist, rieselt die nunmehr bereits eine gewisse Ammoniakmenge enthaltende Säure durch den obersten Teil des Reaktionssturmes, wobei sie in dem Raum des zwischen den Abzweigungstellen 7a und 7b liegenden Abschnitts des Reaktionssturmes gleichmässig weiter abgesättigt wird. Die Absättigung weiterer Mengen der Salpetersäure erfolgt in den Abschnitten zwischen 7b und 7c sowie zwischen 7c und 7d und anschliessend in dem darunter befindlichen Teil des Reaktionssturmes 8, da es sich ja auch bei der Absättigung von Salpetersäure und Ammoniak um eine Reaktion handelt, für deren Ablauf immerhin eine gewisse Zeit erforderlich ist. Wesentlich ist jedoch, dass im Gegensatz zu den Massnahmen sämtlicher entgegengehaltenen nach dem erfindungsgemässen Verfahren die Gesamtmenge der Salpetersäure in unverdünnter Form in dem Reaktionsraum gelangt und dass über einen bedeutenden Teil des Reaktionsraumes Salpetersäure im Überschuss zum gebildeten Ammoniak vorliegt, während bei sämtlichen entgegengehaltenen Ammoniaktrömlange in sehr grossem Überschuss vorhanden ist und Ammoniak und Säure nur in sehr starker Verdünnung aufeinander einwirken. Es ergibt sich somit eine völlige Verschiedenheit der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens gegenüber den entgegengehaltenen. Die Möglichkeit der technischen Herstellung von Ammoniak in der erfindungsgemässen Weise muss gegenüber dem als bekannt nachgewiesenen Stand der Technik ausserordentlich überraschen; denn es gelingt mit dem erfindungsgemässen Verfahren unter Anwendung einer Arbeitsweise, die von den entgegengehaltenen drei Patentschriften als technische aussichtslos angesehen wird und für deren Ersatz grundsätzlich andere Arbeitsweisen vorgeschlagen werden, die technische Herstellung von Ammoniak selbstlos durchzuführen. Der technische Fortschritt gegenüber diesen Arbeitsweisen ergibt sich aus der gesteigerten Raum-Zeit-Ausbeute. Da nach sämtlichen entgegengehaltenen Verfahren in überschüssiger Ammoniaktrömlange gearbeitet wird, so ist es erforderlich, entweder die zur Vorlage gelangende Ammoniaktrömlange in besonderen Sättigern herzustellen oder einen Teil der bereits hergestellten Ammoniaktrömlange wieder zu verdünnen. Im letzten Fall wird für die Konzentration der verdünnten Ammoniaktrömlange von neuem Reaktionswärme benötigt. Das Ergebnis ist in beiden Fällen, dass gegenüber dem erfindungsgemässen Verfahren eine Verminderung der Raum-Zeit-Ausbeute erhalten wird.

In § 6. Absatz des Beschlusses vom 11. Dezember 1943 wird darauf verwiesen, dass für die Herstellung von Ammoniak unter Verwendung von Abtreibedämpfen aus einem aus Kohlenwasserstoffen

erhaltenen Ammoniakwasser der Vorschlag gemacht wurde, das Ammoniakwasser mit einem Teil der im Verfahren anfallenden Kohlensäure von seinem Schwefelgehalt zu befreiem und mit Hilfe von Wasserdampf abzutreiben, worauf das aus dem Abtreiber fortgehende Gemisch aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf der Neutralisation mit Salpetersäure zugeführt wird, vgl. Dr. H. Umbach, Chemische Fabrik 1940, Seite 233 bis 236. Es wurde bereits darauf verwiesen, dass das Verfahren von Umbach auch unter Vorlage von Ammonitratlauge arbeitet. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist durch die Tatsache gegeben, dass die aus dem Sättiger bei Umbach fortgehende Kohlensäure einzig für die Abtreibung von Schwefelwasserstoff aus dem rohen Ammoniakwasser dient. Bei dem vorliegenden Verfahren wird dagegen das aus dem Abtreiber fortgehende Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf unterteilt und nur zu einem Teil zur Abtreibung des Schwefelwasserstoffs benutzt, während der grössere Teil zur Unterstützung der Abtreibung des Ammoniaks aus dem schwefelfrei gemachten Ammoniakwasser dient. Hierdurch wird einerseits die Abtreibung des Ammoniaks erleichtert. Andererseits wird die technische Durchführung der Absättigung des Ammoniaks im Reaktionsraum wesentlich erleichtert.

Bei Versuchen, die Absättigung von Gemischen von Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf, wie sie nach Umbach erhalten werden, unter Vorlage von Ammonitratlauge in normalen Ammonitratsättigern durchzuführen, musste die Belastung ganz erheblich gesenkt werden. So konnten die Sättiger mit etwa 3 m l. Ø, die normalerweise mit einer Gesamtstickstoffmenge von ca. 1600 kg N/h gefahren werden, beim Verarbeiten der Kohlensäurehaltigen Ammoniakabtreibedämpfe nur zu etwa 40% der Normlast belastet werden. Für die Absättigung der im Beispiel der ursprünglichen Unterlagen angegebenen Durchsatzmenge von 1920 kg NH₃/h würden somit statt einer Einheit, wie sie in dem mitgegebenen Beispiel vorgesehen ist, 4 bis 5 Neutralisationsgefässe von je etwa 3 m Ø und 5 m Höhe aufzustellen sein. Der nach dem mitgereichten Beispiel verwendete Reaktionsraum hat bei einem Durchmesser von 1,40 m eine Höhe von etwa 9 m. Selbst wenn der Rauminhalt der unter dem Reaktionsraum 8 befindlichen Vorlage, der ungefähr der gleiche wie der des Reaktionsraumes ist, zum Reaktionsraum geschlagen wird, so ergibt sich durch die von uns gewählte Ausführungsweise eine Raumersparnis gegenüber der Umbachschen Arbeitsweise nur etwa 1/6. Es wird also gegenüber der Umbachschen Arbeitsweise ein ganz ausserordentlicher technischer Fortschritt erhalten, der keineswegs vorausgesehen werden konnte.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Vorteile ergeben sich des weiteren aus einem kurzen Vergleich mit dem Verfahren nach der schweizerischen Patentschrift 193 333. Nach Seite 3, rechte Spalte, Absatz 3, dieser Patentschrift beträgt die Leistung der dort verwandten Anlage bei einem Durchmesser des Verdampfers von beispielsweise etwa 1,40 m etwa 120 t Ammonitrat pro Tag. Das ist eine Stundenleistung, bezogen auf das Quadratmeter und auf eingesetzten Gesamtstickstoff von

$$\frac{120 \times 28}{24 \times 60 \times 1,55} = 1,13 \text{ t N/m}^2 \text{ h.}$$

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass synthetisches Ammoniak

das Reichspatentamt

16. März 1944

verwandt wurde. Wie unsere Betriebserfahrungen zeigen, kann die Apparatur wegen des Schäumens bei Verarbeitung kohlenstoffhaltiger Ammoniak-Abtreibedämpfe nur wesentlich geringer belastet werden, was auch für die Apparatur der Staatsmijnen gilt. Bis von uns beispielsweise angewandte Durchsatzmenge von stündlich 1920 kg NH₃ wird in einem Neutralisationsturm mit einem Durchmesser von etwa 1,40 m erreicht. Dem entspricht eine Flächenbelastung im Turn, bezogen auf eingesetzten Gesamtstickstoff, in einer Höhe von

$$\frac{2 \times 1,92 \times 14}{17 \times 1,55} = 2,05 \text{ t N/m}^2 \text{h.}$$

Es wird also das überraschende Ergebnis erhalten, dass es unter Anwendung des vorliegenden Verfahrens gelingt, selbst die Durchsatzmenge noch zu überschreiten, die unter Verwendung des Verfahrens der Staatsmijnen nur bei der Verarbeitung von synthetischem Ammoniak erreicht wird. Würde dagegen das Verfahren der Staatsmijnen unter Verwendung von Abtreibegemischen, die aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf bestehen, durchgeführt, so würde der Durchsatz nur

$$0,4 \times 1,13 \text{ t} = 0,452 \text{ N/m}^2 \text{h}$$

betragen. Unter Anwendung des vorliegenden Verfahrens gelingt es also auch, den Durchsatz auf das 5fache zu steigern. Damit dürfte die Patentfähigkeit des erfindungsgemässen Verfahrens eindeutig nachgewiesen sein.

Es wird noch darauf verwiesen, dass die Ausbeuteangabe in dem mit den ursprünglichen Unterlagen eingereichten Beispiel, die sich in der letzten Zeile auf Seite 4 der Beschreibung findet und die mit 5600 kg angegeben ist, durch den Wert 12 600 kg zu ersetzen ist. Da eine praktisch restlose Absättigung des eingeführten Ammoniaks erhalten wird, so entstehen aus 1920 kg NH₃ etwa 9200 kg NH₄NO₃. Dies entspricht jedoch einer Menge von rund 12 600 kg 69 bis 71 % iger Ammonitratlauge.

Es wird gebeten, die in der Anlage mitgereichten neue Fassung der Patentansprüche der weiteren Prüfung zugrunde zu legen. Sollte diese oder eine ähnliche Fassung die Billigung der Prüfungsstelle finden, so wird eine neue abgeänderte Beschreibung vorgelegt werden, in der der durch das erfindungsgemässe Verfahren erreichte technische Fortschritt gegenüber dem als bekannt nachgewiesenen Stand der Technik erläutert wird.

Aushilfswise wird um mündliche Verhandlung gebeten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

ppa. Kofler

Dr. J. J. J. J.

2011376. März 44

Betrifft: Anmeldung R 416 696 IVb/127

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Ammonitrat durch Neutralisation von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Gasen mit Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, dass die Einführung der abzusättigenden Salpetersäure unter Vorlage der gesamten Säure in unverdünnter Form an einer Stelle, zweckmässig an der Spitze eines Reaktionsturmes, erfolgt und ihre praktisch vollständige Absättigung allmählich und gleichmässig durch Zugabe von Ammoniak bzw. ammoniakhaltigen Gas an mehreren in der Strömungsrichtung der Salpetersäure durch den Reaktionsraum hintereinander gelegenen Stellen durchgeführt wird.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 unter Verwendung von Abtreibedämpfen ausser aus Kokereigasen erhaltenen Ammoniakwasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtreibung des Ammoniakwassers, das mit einem Teil der im Verfahren anfallenden Kohlensäure in an sich bekannte Weise von seinem Schwefelgehalt befreit ist, mit Hilfe eines im Kreislauf geführten, unter geringem Überdruck stehenden Gemisches von Kohlensäure und Wasserdampf, das laufend in Neutralisationsgefäss anfällt, vorgenommen wird, wozuf mit dem aus dem Abtreiber fortgehenden Gemisch aus Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf durch Einleitung an mehreren in der Strömungsrichtung der Salpetersäure durch den Reaktionsraum hintereinander befindlichen Stellen die allmähliche und gleichmässige Absättigung der an einer Stelle des Reaktionsraums in unverdünntem Zustande zugeführten Salpetersäure erfolgt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

ppa. Kol.

K. W. Fiedler

Durchschrift