

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 16.

20. April 1906.

---

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Bremen**, Obernstr. 16. **Breslau**, Schweidnitzerstr. 11. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (8 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## I N H A L T:

R. Heinz: Füllmaterial für Schwefelsäuretürme 705.

H. Rabe: Winkelkörper für Reaktionstürme (Berichtigung) 708.

A. Eichengrün: Umgehung des Wortschutzes für pharmazeutische Präparate in der Schweiz 708.

W. Grillo: Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses 712.

## Referate:

Agrikultur-Chemie 715; — Gärungsgewerbe 719; — Farbenchemie 720.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der Außenhandel Italiens; — Außenhandel Bulgariens im Jahre 1905; — Bergbau in Frankreich und Algerien 727; — Mineralienproduktion von Großbritannien im Jahre 1905; — Außenhandel der Schweiz im Jahre 1905 728; — Kupfererzeugung im Jahre 1905; — London; — Berlin; — Essen; — Handelsnotizen 729; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 731; — Bücherbesprechungen; — Patentlisten 732.

Hauptversammlung 1906 736.

## Füllmaterial für Schwefelsäuretürme.

Von RUDOLF HEINZ.

(Eingeg. d. 13./3. 1906.)

In dem Kampfe gegen das Kontaktverfahren hat die Erzeugung von Schwefelsäure in Kammern in jeder Hinsicht bedeutende Fortschritte gemacht; nur die wichtigsten Teile eines Kammerystems, die Glover- und Gay-Lussactürme, sind zurückgeblieben und die vielfach verwendeten Zwischentürme konnten nicht voll ausgenutzt werden, zum Teile entsprachen sie sogar nicht den Erwartungen.

Die Schuld daran liegt ausschließlich an dem Umstände, daß kein geeignetes Füllmaterial vorlag. Daß Koks nur geringe Ansprüche befriedigt, ist bekannt, und dennoch ist die Mehrzahl der Gay-Lussactürme damit gefüllt. Kurze Zylinder mit und ohne Querabteilungen, Tonkoks, Schalen, Querleisten und manche höchst komplizierte andere Konstruktion wurde schon verwendet, das Resultat blieb aber immer nur ein mittelmäßiges. Die meisten dieser Füllmaterialien bieten viel zu wenig Reibungs- und Berührungsfläche für die Gase und die Flüssigkeit, sie lassen zu viel freien Raum, wodurch die Gase rasch durchstreichen, und vor allem benötigen sie eine äußerst mühsame und sorgfältige Aufstellung, welche häufig an das Aufbauen von Kartenhäusern erinnert und doch sehr viel Geld kostet. Man hat nun wieder wenigstens auf teilweise Koksfüllung zurückgreifen müssen, um der Aufeinanderwirkung von Gasen und Flüssigkeit doch etwas mehr Zeit zu geben.

Nicht viel besser steht es mit den Zwischentürmen, bei denen aber noch ein anderes Füllmaterial, die Platten, in Betracht kommt. Letztere haben der Koksfüllung gegenüber ganz bedeutende

Vorteile, und deshalb sind auch viele Zwischentürme damit versehen worden. Damit aber diese Platten auch wirksam seien, müssen sie vollkommen horizontal eingelegt werden und dauernd so bleiben. Zu diesem Zwecke liegen sie auf Untersätzen, Querleisten, Riegeln usw. von genau gleicher Höhe und sorgfältigster Herstellung, und diese Nebenbestandteile kosten viel mehr als die Platten selbst. Das Ganze ist nur bis zu einer begrenzten Höhe sicher, und deshalb muß man solche Türme mehr breit als hoch machen. Der Natur der Sachen nach müssen zwischen den einzelnen Platten Zwischenräume bleiben, welche in den bisherigen Konstruktionen zwischen 100 und 300 mm betragen und wohl für die ungestörte Zirkulation der Gase nötig sind, aber nur in ganz geringem Maße für die Reaktion ausgenützt werden. Daher kommt es auch, daß derlei Türme in manchen Anlagen den Erwartungen nicht entsprachen, besonders da, wo eine Neuimleitung der vorher in Kammern abgeschwächten Reaktion verlangt wurde. Für Gay-Lussactürme konnten Platten kaum Verwendung finden, weil die gemischte Füllung doch zu umständlichen Konstruktionen führen müßte, und die ausschließliche Füllung mit Platten enorm kostspielig wäre. Für Glovertürme kam außer den obigen Nachteilen noch die darin herrschende hohe Temperatur in Betracht, welche ihre Verwendung geradezu ausschloß.

Schon zu Anfang, als die Guttmanischen Hohlkugeln aufkamen, war es klar, daß dieselben für alle derlei Verwendungsarten vorzüglich geeignet seien. Bisher war es aber notwendig, diese Kugeln einzeln durch recht mühsame Handarbeit zu erzeugen, wodurch ihr Preis ein ziemlich hoher war. Man konnte deshalb vorerst nur daran denken, sie bei solchen Operationen zu verwenden, wo infolge ihrer außerordentlichen Wirkung der hohe Preis in den Hintergrund trat, und da es sich hierbei darum

handelte, in möglichst niedrigen und engen Türmen so viel Berührungsfläche als möglich aufzuspeichern, so hatte es keinen Zweck, größere Kugeln als 70 mm Durchmesser zu machen, ja für die meisten Verwendungen wurden solche von 54 mm bis herab zu 30 mm genommen. Trotz dieser etwas beschränkten Anwendung sind doch schon über  $1\frac{3}{4}$  Mill. Kugeln, hauptsächlich für Salpetersäure- und Salzsäureanlagen, im Betrieb gekommen, und die größten chemischen Fabriken Deutschlands haben dieselben dauernd adoptiert.

In neuester Zeit ist es der deutschen Steinzeugwarenfabrik in Friedrichsfeld in Baden gelungen, diese Kugeln durch Maschinen zu erzeugen, wodurch sie einerseits von schöner, regelmäßiger Gestalt mit ganz gleichmäßiger Wandstärke, andererseits zu einem viel billigeren Preise hergestellt werden können. Damit war aber auch sofort die Möglichkeit geboten, Kugeln von 100 mm Durchmesser, mit 10 Löchern statt der bisherigen 6, zu erzeugen, und hierdurch erschließt sich wieder das ganze Verwendungsgebiet der Schwefelsäureindustrie für dieselben.

Es sei nur kurz darauf hingewiesen, welche großen Vorteile solche Kugeln als Turmfüllung bieten. Die Kugeln werden sowohl außen wie innen mit der Säure in ganz dünner Schicht benetzt. Die Verteilung der Säure bietet keinerlei Schwierigkeit, da jede Kugel selbst als Verteiler dient. Die Gase treten durch die Löcher der Kugeln mit einem gewissen Drucke ein, um in diesen sofort zu diffundieren und mit der benetzten Innenfläche in innige Berührung zu treten. Durch das natürliche Einanderlegen der einzelnen Kugeln findet auch auf ihren Außenflächen eine Ausbreitung der Gasmassen statt, und es kann ein direktes, kanalartiges Nachströmen nicht stattfinden, während doch allseitig genügend Zwischenraum bleibt, um kein Zughindernis entstehen zu lassen. Durch die Einbuchungen der Löcher bildet sich in jeder Kugel ein Flüssigkeitssack, in welcher Lage sich immer dieselbe befinden mag. Schließlich bedürfen Kugeltürme keinerlei Arbeit zur Aufstellung, die Kugeln werden einfach eingeschüttet, da sie in jeder Lage gleich wirksam sind, ein Senken oder ein Schiefwerden eines Turmes, das Senken der Kugeln selbst, beeinflussen die gute Wirkung in keiner Weise.

Nun wird wohl zu untersuchen sein, welche Vorteile solche Kugeltürme für die Schwefelsäureindustrie bieten können. Lunge, auf S. 510 seines Handbuchs der Schwefelsäurefabrikation, sagt vom Gay-Lussacturm: „Weil die Füllung absichtlich so eingerichtet sein muß, um den Gasstrom in möglichst viele einzelne, fortwährend in ihrem Wege abgelenkte Strahlen zu zerteilen und ihn einer möglichst großen Reibung an den mit Absorptionsflüssigkeit benetzten Oberflächen der Füllung auszusetzen“, ferner „je langsamer der Gasstrom ist, um so mehr Zeit wird für die Wirkung der Absorptionsflüssigkeit gegeben, und um so vollkommener wird diese sein“. Ebenso sagt er auf S. 421 „daß wir dem Gasstrom eine große Menge fester Oberflächen entgegenstellen müssen, und zwar in der Art, daß er fortwährend gegen sie anstoßt, in viele kleine Ströme zerteilt und immer wieder von neuem gemischt wird“.

Diese Ausführungen Lunge können heutzutage von niemand mehr widersprochen werden, und sie treffen für die Kugelfüllung in sehr viel größerem Maße zu, als für irgend eine andere. Im Gay-Lussacturm wird die Absorption infolge der vielen Berührungsflächen vollkommen, was in den vielen Salpetersäure- und Denitrationsanlagen bewiesen wurde. In Zwischentürmen wird die Reaktion mit Leichtigkeit wieder eingeleitet; es hat sich in der Salpetersäurefabrikation tatsächlich gezeigt, daß ein Kugelturm hinter einem anderen Turme aufgestellt, wieder produzierend wirkte, als bei dem anderen schon jede Wirkung aufhörte. Im obersten Teile eines Gloverturms, wo keine Staubansammlung mehr zu befürchten ist, werden selbst wenige Schichten von Kugeln schon eine ganz vollständige Denitrierung bewirken, so daß der Turm viel niedriger gehalten werden kann.

Um einen Vergleich der Wirkung der Kugelfüllung zu erhalten, muß man wohl die beste andere Füllung heranziehen, also die Platten. Nehmen wir einen Vor-Gay-Lussacturm an, wie er in Lunge's Handbuch auf S. 842 erwähnt ist, welcher 20 Lagen von je 16 Platten hat, wobei also der von Platten und Nebenteilen erfüllte Raum  $2,70 \text{ m} \times 2,70 \text{ m}$  Querschnitt, also  $7,29 \text{ qm}$  Oberfläche, und bei einem Plattenabstande von bloß 100 mm eine Höhe von 2,30 m, also  $16,77 \text{ cbm}$  Inhalt hat. Jede Platte hat eine Oberfläche von  $0,6 \times 0,6 = 0,36 \text{ qm}$ , also beide Flächen zusammen  $0,72 \text{ qm}$ , die gesamte Berührungsfläche der Platten ist also (mit Vernachlässigung der Plattenlöcher)  $20 \times 16 \times 0,72 = 230,40 \text{ qm}$ . Die Träger haben eine Fläche von  $320 \times 0,600 \times 4 \times 0,100 = 76,80 \text{ qm}$ . Der ganze Turm hat also eine Berührungsfläche von  $230,40 + 76,80 = 307,20 \text{ qm}$ .

Füllen wir nun einen solchen Turm mit Gunnischen Hohlkugeln von 100 mm Durchmesser. Jede dieser Kugeln hat (wieder mit Vernachlässigung der Löcher) eine Außenfläche von  $\pi \times 0,1^2 = 0,0314 \text{ qm}$  und eine Innenfläche von  $\pi \times 0,093^2 = 0,0272 \text{ qm}$ ; zusammen also  $0,0586 \text{ qm}$  Oberfläche. Um also dieselbe Berührungsfläche wie beim Plattenturm zu erhalten, braucht man  $\frac{307,20}{0,0586} = 5240$  Kugeln. Für die Berührungsfläche der Turmwände — welche beim Plattenturm die äußersten Träger sind — kommen etwa 200 Kugeln in Abzug, es sind also 5040 Kugeln nötig. Der von einer Kugel eingenommene Raum ist  $5,6568 \text{ r}^3 = 0,000707 \text{ cbm}$ , man benötigt also  $5040 \times 0,000707 = 3,563 \text{ cbm}$ , um sie unterzubringen, statt 16,77 cbm beim Plattenturm, oder mit anderen Worten, um ebenso wirksam zu sein, wie ein Kugelturm, muß der Plattenturm 4,7 mal soviel Kubikinhalt haben. Will man nun die gleiche Turmhöhe von 2,30 m beibehalten, — und Lunge sagt ja auf S. 509 so richtig, „es ergibt sich die von der Praxis vollauf bestätigte Folgerung, daß man gesättigte Absorptionsflüssigkeiten neben erschöpften Gasen nur durch eine ziemlich große Höhe der Türme erreichen könne“ — dann erhält der Turm eine Oberfläche von  $\frac{3,562}{2,30} = 1,55 \text{ qm}$  gegen  $7,29 \text{ qm}$  des Plattenturmes, was einem Turmquerschnitte von  $1,25 \cdot 1,25 \text{ m}$  gegen  $2,70 \cdot 2,70 \text{ m}$  des Plattenturmes entspricht.

Nun wäre zu untersuchen, ob bei einem 4,7 mal kleineren Querschnitte des Turmes kein Zughindernis entsteht. Angenommen, die Löcher der Platten hätten 8 mm Durchmesser in einem Mittelabstande von 24 mm, so entfallen auf jede Platte von  $600 \times 600$  mm im ganzen 625 Löcher.

Es gibt also in einer Plattenlage  $16 \times 625 \times 50,2655 = 502\,655$  qmm = 0,503 qm Löcher. Jeder Tropfen hat aber etwa 4 mm Durchmesser, so daß also durch die 10 000 Tropfen einer Plattenlage 125 664 qmm der Löcher erfüllt sind, und demnach  $0,503 - 0,126 = 0,377$  qm freier Gasquerschnitt bleibt.

Beim Kugelturm stellt sich die Rechnung wie folgt:  $\frac{5040 \times 0,0816}{2,30} = 178$  Kugeln sind in einer

Querschnittslage. Von den 10 Löchern von je 15 mm Durchmesser kommen nur die unteren 5 in Betracht, und von denen ist im schlechtesten Falle ein Loch ganz oder teilweise durch eine darunter liegende Kugel verdeckt, es seien also nur 4 als frei angenommen. Das gibt  $178 \times 4 \times 176,71 = 125\,817$  qmm. Jeder Kugel entspricht ein Drittel der sechs Zwischenräume zwischen den nächstliegenden Kugeln, also (siehe diese Z. 14, 132 u. 197 [1901])

$$\frac{(2,5981 \times 100^2) (50^2 \pi \times 3)}{3} = 806 \text{ qmm}$$

also 178 Kugeln haben an Zwischenraum  $178 \times 806 = 143\,468$  qmm, zusammen also 269 285 qmm oder 0,269 qm freien Gasquerschnitt. Dies würde allerdings etwa 29% weniger Gasquerschnitt sein, wenn man aber bedenkt, daß in einem Schwefelsäuresysteme gewöhnlich bloß 2—3 mm Zug oder Druck herrscht, so bedeutet der ganze Unterschied nicht mehr als 0,60—0,90 mm Wassersäule an Zughemmnis. Übrigens sagt auch L u n g e auf S. 428, daß „heutzutage.... ist der Einwurf eines Zughemmnisses als ganz überwunden anzusehen. Man vergesse auch nicht, daß ein Zughemmnis gerade zur besseren Reaktion.... führen muß“.

Will man jedoch denselben freien Gasquerschnitt wie beim Plattenturme haben, dann muß man einen Querschnitt von

$$\frac{376\,991}{806 + (176,71 \times 4)} = 250 \text{ Kugeln nehmen,}$$

was 2,165 qm entspricht, so daß die Dimensionen eines solchen Kugelturmes  $1,48 \times 1,48$  m bei 1,65 m Höhe sein werden, was noch ganz zweckentsprechend ist.

Da hiermit nachgewiesen ist, daß der Kugelturm ungefähr viermal wirksamer sein muß als der Plattenturm, so bleibt nur noch zu erwägen, wie sich die Kosten beider Türme unter gleichen Umständen vergleichen. Die Füllung mit Platten kostet gegenwärtig einschließlich aller Träger und Riegel und mit der Packung ca. 16,50 M pro Platte, die Turmfüllung kostet also  $320 \times 16,50 = 5280$  M. Dagegen kosten 5040 Kugeln von 100 mm Durchmesser mit Packung ab Fabrik 20 M = 1008 M, also  $5\frac{1}{4}$  mal weniger. Das ist aber keineswegs alles. Der Plattenturm wird ohne Vorratsgefäß, Dach usw. ca. 2000 M kosten, der Kugelturm höchstens 1000 M, der Unterschied im Preise des Turms genügt also, um für die Füllung mit Kugeln zu bezahlen. Selbst wenn man aber den vorhandenen

Plattenturm ganz mit Kugeln füllen wollte, so benötigt man 25 778 Kugeln, die zum Preise von 20 M nur 5155,60 M kosten, während der Preis der Plattenfüllung 5280 M beträgt. Man hat dann für dieselben Kosten etwa fünfmal soviel Nutzeffekt.

Nun nur noch einige Worte über die Art der Verwendung der Kugeltürme. Zwischentürme können natürlich in jeder beliebigen Form und Größe gemacht werden, doch dürfte die beste Regel sein, daß man die Höhe des von Kugeln erfüllten Teiles mindestens gleich dem Durchmesser des Turmes mache; sofern der freie Gasquerschnitt genügend ist, macht man den Turm am besten so hoch wie möglich. Gay-Lussactürme werden nun mit viel kleinerem Querschnitte und viel geringerer Höhe aufgestellt werden können, höher als 9 m wird man nie zu gehen haben. Der Querschnitt kann so berechnet werden, daß der Kubikinhalt der Turmfüllung höchstens ein Fünftel desjenigen eines Koksturmes betrage. Es wird also z. B. ein Gay-Lussac von  $2,40 \times 2,40$  und 12 m Höhe (9,50 m Füllraum) auf  $1,48 \times 1,48$  und 7,50 m Höhe (5,00 m Füllraum) zu reduzieren sein, wozu dann etwa 15 475 Kugeln im Kostenbetrage von 3095 M erforderlich sind. Die Koksfüllung kostet nur etwa 1500 M, dagegen kostet aber der Turm selbst für die Koksfüllung 5500 M, für die Kugelfüllung 1600 M, der ganze Turm nebst Füllung also für Koks 7000 M für Kugeln 4700 M. Der Koksturm ist also viel teurer, trotzdem für den Kugelturm die Maximalgröße angenommen wurde, bei welcher er wahrscheinlich doppelt so leistungsfähig sein wird, wie ein Koksturm.

Glovertürme werden außer bei Schwefelöfen niemals in ihrem unteren Teile mit Kugeln gefüllt werden dürfen, weil sich diese durch den Flugstaub mit Schlamme füllen können. Dagegen wird es sich unbedingt empfehlen, in der Denitrationszone, also etwa im oberen Drittel, Kugeln zu verwenden. Die Erfahrung mit denselben bei Denitrationsapparaten ist ausgezeichnet, wegen der guten Verteilung der Flüssigkeit ist viel Zeit und Raum gegeben, und die Gestalt der Kugeln gestattet eine beträchtlich hohe Temperatur zu erreichen. Deshalb wird man auch mit wenig Kugeln auskommen.

Die Vorteile des Kugelturmes für die Schwefelsäurefabrikation lassen sich sonach folgend zusammenfassen :

Er kann für alle Turmarten (Gay - Lussac, Glover, Zwischenturm) dienen.

Bei gleicher Größe bietet ein Kugelturm 4,7 mal mehr Berührungsfläche und leistet ebensoviel mehr, als die beste Füllung anderer Art; bei gleicher Leistung ist der Kugelturm 4,7 mal kleiner.

Der freie Gasquerschnitt kann beliebig groß gemacht werden, es findet also kein Zughindernis statt.

Bei gleicher Leistung kostet die Kugelfüllung  $5\frac{1}{4}$  mal weniger als die Füllung mit Platten, und die Ersparnis in den Kosten der Turmkonstruktion allein deckt die Kosten der Kugeln.

Ein mit Koks gefüllter Gay-Lussacturm kostet etwa 50% mehr als ein Kugelturm von doppelter Leistung.