

Temperatur erhielt und dies nach Erhöhung der Temperatur solange wiederholte, bis die Entzündung sofort, d. h. in wenigen Sekunden eintrat<sup>11)</sup>. Da aber die Schwierigkeiten nicht nur im verwendeten Apparat, sondern, wie erwähnt, im Sprengstoff selbst liegen, so hat man auch mit diesen Änderungen keine ganz befriedigenden Ergebnisse erzielt und hat sich daher allgemein auf die einfachste Methode geeinigt, die bei der behördlichen Untersuchung z. B. bei der Prüfung der Sprengstoffe für die Zulassung zum Eisenbahnverkehr vorgeschrieben ist. Sie besteht darin, daß man die Erhitzung in einem vorgeschriebenen Apparat von bestimmten Abmessungen unter genau denselben Bedingungen bei gleichmäßig steigender Temperatur vornimmt, und gleichzeitig einen Vergleichssprengstoff mitprüft. Man erhält dabei also keine absoluten, sondern nur relative Werte. In Wirklichkeit lassen sich auch keine absoluten, sondern nur Annäherungswerte an die gesuchte Temperatur erzielen, da die Verpuffungstemperatur in erster Linie von der Reaktionsgeschwindigkeit und damit von der Zeitdauer der Erhitzung abhängt. In welchem Grade dies der Fall ist, geht aus dem nachstehenden Diagramm hervor, in dem die Verpuffungskurven von drei einander ähnlichen Sprengstoffen, nämlich von Pikrinsäure, Trinitrotoluol und Trinitrotoluol 60/40, d. h. einer Mischung aus 60 Teilen Trinitrotoluol und 40 Teilen Ammonsalpeter, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der Erhitzungszeit eingetragen sind. Diese Versuche wurden im Jahre 1915 zur Beurteilung des damals neu eingeführten Sprengstoffs Trinitrotoluol 60/40 von mir angestellt. Später hat auch Wöhler<sup>12)</sup> auf diese Art der Beurteilung des Empfindlichkeitscharakters eines Sprengstoffs hingewiesen.

Man sieht, daß die Kurven der drei Sprengstoffe, wenn man die Temperaturen in Celsiusgraden auf der Abszissenachse, die Zeitdauer in Minuten auf der Ordinatenachse eines Koordinatensystems einträgt, bei wechselnden Mengen verschieden verlaufen, und daß sie sich der Abszissenachse asymptotisch nähern. Man kann somit nur angeben, daß bei Anwendung einer Sprengstoffmenge von 2 g und bei einer

	20	10	7	5	3	2	1	0,5 Min.
die Verpuffungstemperatur								
von Pikrinsäure	272°	282°	295°	302°	310°	315°	325°	330°
Trinitrotoluol	252°	270°	275°	285°	287°	310°	320°	330°
60/40	231°	241°	250°	260°	270°	290°	300°	310°

ist. Es ist daher wiederum auch nur ein Kompromiß, d. h. eine Annäherung an die praktischen Verhältnisse, wenn Wöhler und Martin in negativer Ausdrucksweise die Entzündungstemperatur als „diejenige Temperatur bezeichnen, unterhalb welcher eine genügende Menge Explosivstoff nach experimentell möglicher Zeit keine Verpuffung mehr zeigt“.

Es wäre nun aber ein verfehlter Standpunkt, wenn man die bei den kleinen Mengen beobachteten Erscheinungen auf große Mengen, wie sie bei der Fabrikation vorkommen, übertragen und annehmen wollte, daß bei Temperaturen unterhalb von 160° eine Explosion von Nitroglycerin oder allgemein ausgedrückt: unterhalb des experimentell ermittelten Verpuffungspunkts die Explosion eines Sprengstoffs nicht eintreten kann. Im Gegenteil zeigen die Erfahrungen, daß, wenn die Zersetzung einmal eingesetzt hat, auch sehr schnell eine Explosion erfolgt, und es ist daher auch vorgeschrieben, daß bei der Nitroglycerinfabrikation die Temperatur im Nitrierapparat 30° nicht überschreiten darf. Aus dem gleichen Grunde hat man die zulässigen Trockentemperaturen von Sprengstoffen weit unterhalb der experimentell nachweisbaren kritischen Temperatur festgelegt. Es spielen bei den großen Mengen geringe Temperaturerhöhungen wegen des kleineren Wärmeverlusts nach außen und die durch die entwickelten Gase stattfindende Drucksteigerung eine beträchtliche Rolle.

Auf der anderen Seite ist es auffallend, daß selbst sehr große Mengen von Sprengstoffen abbrennen können, ohne zur Explosion zu führen, es findet aber dieser Umstand seine Erklärung darin, daß die meisten Sprengstoffe schlechte Wärmeleiter sind, und daß die an der Oberfläche beim Abbrennen entstehende Wärme nicht übertragen wird, namentlich wenn dabei durch Schmelzen Wärme verbraucht werden muß. Solange ein solches Schmelzen möglich ist, kann auch eine Überhitzung nicht eintreten, man gebraucht daher, wo dies irgend angängig ist, die Vorsichtsmaßnahme, daß man bei der Verarbeitung der Sprengstoffe, z. B. von Pikrinsäure durch Schmelzen, dafür sorgt, daß der geschmolzene Teil beständig abfließen kann und im Schmelzkessel stets fester Sprengstoff vorhanden ist.

[A. 117.]

## Synthetisches Ammoniak nach dem Claudeverfahren.

(Eingeg. 15.4. 1923.)

Die amerikanische Zeitschrift „Chemical and Metallurgical Engineering“ bringt in ihrer Ausgabe vom 14. März d. J. einen von J. S. Négru und S. D. Kirkpatrick aus Veröffentlichungen in den „Mémoires et Comptes Rendus de la Société des Ingénieurs Civils de France“ zusammengestellten Aufsatz, dem wir folgende Angaben über das Claudeverfahren entnehmen:

„Stähle und Legierungen sind jetzt erhältlich, aus denen sich Rohre herstellen lassen, die einem Druck von 1000 Atm. bei 600° C widerstehen, ja selbst von über 5000 Atm. für Kontaktrohre. Die Sicherheit wird daher mehr durch die Konstruktion als durch das Material bedingt.

Die von Claude benutzten Rohre sind aus einer als „B.T.G. von Imphy“ bekannten Legierung hergestellt, die nicht nur der Temperatur und dem Druck, sondern auch der Einwirkung der Gase vollkommen widersteht. Nach Léon Guillet besteht diese Legierung aus 0,44% C, 60,10% Ni, 8,70% Cr, 2,52% W, 1,80% Mn und 24,73% Fe.

Das Hauptfordernis ist, daß die Verbindungen dicht sind. Dies hängt mehr von ihrer Größe als von dem Druck, dem sie zu widerstehen haben, ab, und eine dichte Verbindungsstelle für 1000 Atm. ist bei derselben Gasmenge kleiner als eine solche für 100 Atm.

Die Erzeugung von Überdruck ist nicht besonders schwierig. Aus einem gewöhnlichen 5stufigen Kompressor für 300 Atm., dessen Zylinder-Volumen im Verhältnis von 300:100:30:10:3 stehen, wird durch das Hinzufügen eines sechsten Zylinders von der relativen Größe 1 ein Überkompressor, der einen Druck von 900 Atm. gibt. In der Anlage in Grande Paroisse für eine tägliche Erzeugung von 5 Tonnen Ammoniakgas komprimiert ein 8stufiger 300 Ps-Kompressor 700 cbm Gas stündlich auf 900 Atm.

Auch die zusätzlichen Kosten für die Erzeugung des Überdruckes sind verhältnismäßig gering, da die Arbeit hierfür nur mit dem log. des Druckes steigt, so daß die Kosten für die Erzeugung eines Druckes von 1000 und von 200 Atm. im Verhältnis von 3:2,3 stehen.

Nach Claude sind die Vorteile, die sein Überdruckverfahren gegenüber dem Haberverfahren besitzt, die folgenden:

Die Reaktion zwischen Sticksstoff und Wasserstoff wird unter Überdruck viel intensiver, so daß größere Mengen Ammoniak in kleinerem Volumen gebildet werden. Während bei dem Haberverfahren bei jedem Durchgang durch den Katalysator nur 6% Ammoniak gebildet werden, beträgt die Umsetzung bei dem Claudeverfahren bis zu 25%. Für Leistungen von 10 cbm Gas pro Stunde und für je ein Liter Kontaktsubstanz erzeugt Claude über 5 kg Ammoniak für je ein kg Katalysator stündlich gegenüber 0,5 kg beim Haberverfahren.

Der Hauptvorteil liegt jedoch in den geringeren Bau- und Betriebskosten. Bei einem Druck von 1000 Atm. beträgt der Dampfdruck des erzeugten Ammoniaks 250 Atm. Da der höchste Dampfdruck von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nur 7 Atm. ist, ist es für die Kondensation des beim Claudeverfahren gebildeten Ammoniaks nur erforderlich, die Reaktionsgase durch eine wassergekühlte Kühlslange zu leiten, um theoretisch (250-7):250 = 97,2% des erzeugten Ammoniaks zu verflüssigen. Andererseits stehen die nach dem Haberverfahren gebildeten 6% Ammoniak unter einem Dampfdruck von nur 12 Atm., gegenüber 250 Atm. beim Claudeverfahren und weniger als 50% des gebildeten Ammoniaks werden in einer wassergekühlten Schlange verflüssigt. Es ist beim Haberverfahren daher nötig, das Ammoniak durch Einspritzen von Wasser unter 200 Atm. Druck zu entfernen. Die wässrige Lösung muß zur Gewinnung des Ammoniaks destilliert werden. Die Bau- und Betriebskosten hierfür werden beim Claudeverfahren gespart, das sofort flüssiges Ammoniak liefert.

Ein anderer fundamentaler Unterschied zwischen den beiden Verfahren besteht darin, daß beim Haberverfahren die Gase wiederholt durch die Kontaktrohre geleitet werden müssen, wofür teure Pumpen und Zirkulationsrohre erforderlich sind. Beim Claudeverfahren gehen die Gase nur durch 3 oder 4 hintereinandergeschaltete und durch Wasserkübler verbundene Kontaktrohre hindurch. Das Verfahren erfordert daher nicht die teure Wärmeaustauschapparatur des Haberverfahrens.

Ein weiterer sehr wichtiger Vorteil des Claudeverfahrens liegt darin, daß für das Haberverfahren eine sehr weitgehende Reinigung der Gase, die eine sehr teure Apparatur erfordert, nötig ist, während beim Claudeverfahren Gase mit 4% Kohlenoxyd mit Sicherheit benutzt werden können. Zur Erzielung dieses Reinheitsgrades ist es ausreichend, die hochkomprimierten Gase bei 300-400° C durch ein einfaches Rohr zu drücken, das reduziertes Eisen enthält. In dem Rohr entsteht aus dem Sauerstoff Wasser und aus CO Wasser und

<sup>11)</sup> Vgl. Schönbein und Böttger, Dingl. polyt. J. 103, 217 [1847]; Hess, Mitt. Art. Gen. Wes. 6, Notizen S. 87 [1875]; 7, 101 [1876] und Dingl. polyt. J. 218, 227 [1875]; 221, 555 [1876]; Wöhler und Martin a. a. O., und Wöhler, Ztschr. f. angew. Chem. 35, 547 [1922].

<sup>12)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 35, 547 [1922].

Methan, welches für die Kontaktmasse harmlos ist. Das Wasser wird von Zeit zu Zeit abgezogen. Die Kontaktmasse soll beim Betrieb mit dem so gereinigten Gase bis zu 200 Stunden wirksam bleiben. Bei dem Haberverfahren werden die Gase bei 200 Atm durch Lösungen von ameisensaurem Kipfer, Natronlauge usw. gepumpt.

Eine der hauptsächlichen Schwierigkeiten bei dem Überdruckverfahren war die Absorption der großen Mengen Reaktionswärme. Beim Haberverfahren ist diese verhältnismäßig klein, da nur 11% der Gase miteinander reagieren, während beim Claudeverfahren 40% der Gase unter 1000 Atm. Druck in einem sehr kleinen Volumen in Reaktion treten. In einem Rohr von nur 10 cm Durchmesser und 2 m Länge werden stündlich 60000 Cal frei. Diese enorme Wärmemenge muß bei der günstigsten Temperatur entfernt werden, d. h. bei einer Temperatur, bei der die Rohre nicht einfrieren und bei der andererseits das chemische Gleichgewicht nicht gestört wird, da die Rohre hierunter ebenfalls leiden müssen. Diese günstigste Temperatur ist ungefähr 550°C, und die Gase sollten mit dieser Temperatur in die Kontaktrohre eintreten. Zu diesem Zwecke werden beim Haberverfahren die Eintrittsgase durch die Austrittsgase geheizt. Beim Claudeverfahren findet innerhalb der Kontaktrohre ein Wärmeaustausch zwischen dem Katalysator und den Eintrittsgasen statt, so daß sie mit der richtigen Temperatur in die Kontaktmasse eintreten. Hierfür ist das vertikale Kontaktrohr in ein äußeres starkwandiges Druckrohr und in ein inneres Rohr zerlegt, welches den Katalysator enthält. Die Gase treten in den ringförmigen Raum zwischen den beiden konzentrischen Rohren unten ein, steigen an dem inneren Rohr empor, wobei sie sich anwärmen, und gelangen schließlich durch seine obere Öffnung in die Kontaktmasse, aus der sie unten zentral austreten. Diese Anordnung der Kontaktrohre erlaubt auch ihre Auswechslung gegen frische Katalysatoren in ungefähr derselben Weise, in der Geschütze mit Geschossen geladen werden.

Für den wirtschaftlichen Erfolg der Ammoniaksynthese ist der Preis des Wasserstoffs ausschlaggebend. Während bei dem Haberverfahren die Wasserstoffanlagen nur in größtem Maßstabe betrieben werden können, kann das Claudeverfahren auch dort eingerichtet werden, wo Wasserstoff in kleineren Mengen als Nebenprodukt entfällt. So können z. B. die an allen Industriezentren vorhandenen Kokeofengase als eine ausnahmsweise billige Wasserstoffquelle benutzt werden. Der Wasserstoff in diesen Gasen ist verunreinigt mit Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthan, Butan, Äthylen, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff usw. Claude's Reinigungsverfahren beruht auf dem Prinzip der Gasverflüssigung und der Tatsache, daß sich Wasserstoff am schwersten verflüssigen läßt. Ein bei der Benthune Coal Co. in Nordfrankreich aufgestellter Apparat liefert 800 cbm reinen Wasserstoff stündlich aus Kokeofengasen, und eine Anlage, um daraus 3 Tonnen Ammoniak täglich herzustellen, ist jetzt im Bau.

Als Nebenprodukte der Gasreinigung erwartet Claude das gesamte in den Gasen enthaltene Benzol und Äthylen zu gewinnen.

Claude schätzt für Anlagen nach seinem Verfahren die Baukosten, auf die Tonne Ammoniak bezogen, auf weniger als die Hälfte der Baukosten für gleichgroße Anlagen nach dem Haberverfahren. (Solange die Besitzer der Haber- und der Claude-Patente, die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und die Société Air Liquide, ihre Bau- und Betriebskosten geheimhalten, ist es natürlich für den Außenstehenden unmöglich, sich ein Bild von der Überlegenheit des einen oder des anderen Verfahrens zu machen. Es scheint mir, daß sich beide Verfahren in glücklicher Weise ergänzen. Während das Haberverfahren wohl nur für Anlagen allergrößten Stils in Frage kommt, kann das Claudeverfahren, dessen größte Einheit anscheinend nur 5000 kg Ammoniak täglich erzeugt, überall dort ausgeübt werden, wo kleinere Mengen Wasserstoff billig zur Verfügung stehen, wie z. B. bei Kokerien und Wisserkraftwerken mit ungleichmäßiger Belastung. Über die Wirtschaftlichkeit dieser kleinen Ammoniakanlagen liegen m. W. noch keine Angaben vor, während das Haberverfahren seine Wirtschaftlichkeit in den Riesenanlagen in Oppau und bei Merseburg seit Jahren bewiesen hat.

Dr. F. Meyer. [A. 81.]

## Ein Vorschlag zur Kohlenersparnis und zur Herstellung von Zement.

VON ERNST NATHO, beratender Chemiker, Essen-Bredeney.

(Eingeg. 20/4. 1923.)

Viel Brennstoff geht noch durch die Kesselschlacken und Aschen verloren.

Eine große Verbesserung ist hier schon durch die Schlacken-separation geschafft und hierdurch sind recht gute Erfolge erzielt worden. Jedoch kommen diese Verfahren hauptsächlich für Steinkohlenaschen und -Schlacken in Betracht. Bei Braunkohlenaschen

ist die Sachlage eine andere. Da dieselbe ziemlich fein ist, läßt sich eine Separation mit den bei Steinkohle üblichen Vorrichtungen kaum vornehmen. Gerade aber die Braunkohlenaschen, wie sie den bei Dampfkesseln meist angewandten Treppenrostfeuerungen entfällt, entfällt nach meinen Feststellungen noch häufig bis 50% Brennstoff. Dasselbe gilt auch für Generatoren.

Hier erhebt sich nun die Frage, ob diese Brennstoffmengen, die bisher nutzlos auf die Halde gefahren wurden, sich für unser Wirtschaftsleben nicht nutzbringend verwenden lassen. — An Versuchen, Braunkohlenaschen zu verwerten, hat es in neuerer Zeit nicht gefehlt. So hat Dr. Ing. Luftsitz, Dresden, versucht, diese Braunkohlenaschen, soweit sie basisch sind, zu Zementen und hydraulischen Bindemitteln zu verarbeiten, bei sauren Aschen setzt er Kalk zu.

Im ersten Falle hat er, wenn er Zement herstellen will, den Vorteil gegenüber der Portlandzement-Herstellung, die Rohaufbereitung und den Brennstoff zum Brennen des Klinkers zu sparen. — Im zweiten Falle bietet allerdings das Verfahren keinen wirtschaftlichen Nutzen gegenüber der Portlandzement-Herstellung, da Kalkstein bezogen werden muß.

Ich halte aber auch diesen Weg zur Verwertung der Braunkohlenaschen in der jetzigen Zeit für praktisch ungangbar wegen seiner Kostspieligkeit und wegen eines anderen Punktes, der gleich Erwähnung finden wird.

Der Entfall einer guten Braunkohlenasche, die 40% Unverbranntes enthält, beträgt ca. 2%, wovon 0,8% Unverbranntes ist, 1,2% brennstofffreie Asche d. h. 10 Doppelwaggon Braunkohle würden 1,2 Tonnen Zement ergeben.

Um nun aber Rohstoffe für eine Anlage von 3000 Doppelwaggon Zement jährlich zu haben, müßten pro Jahr 2500:10 Doppelwaggon, d. h. täglich 833 Doppelwaggon auf einer Stelle verfeuert werden. Aus diesen Ausführungen geht klar hervor, daß Dr. Luftsitz die generelle Verwertung der Braunkohlenaschen nicht erreicht hat, sondern nur in ganz vereinzelten Fällen unter Aufwendung ganz erheblicher Kosten, die die Verwertung im großen und ganzen zum Scheitern bringen dürften. Bei diesen Betrachtungen ist eine Rohbraunkohle vorgesehen, die erhebliche Mengen Wasser enthält.

Dieser Weg bietet, wie schon gesagt, kleineren Anlagen keine Lösung des Problems der restlosen Ausnutzung.

Jedoch ist dasselbe in verhältnismäßig einfacher Weise zu lösen durch die Kohlenstaubfeuerung. Hiergegen könnte man einwenden, daß durch den Umbau von Kesselfeuerungsanlagen, abgesehen von den Betriebsstörungen, auch recht wesentliche Kapitalien verschlungen werden. — Es gibt nun aber einen verhältnismäßig einfachen Weg, das Ziel der restlosen Brennstoffausnutzung zu erreichen. Es ist nämlich nur erforderlich, z. B. bei einer Batterie von 10 Kesseln einen einzigen mit einer Kohlenstaubfeuerung zu versehen. Dieser wird aber nicht mit Braunkohle, sondern mit trocken gelagerter Asche beheizt. Voraussetzung ist natürlich, daß dieselbe mindestens 40% Brennstoffe enthält, anderenfalls muß sie durch Frischbrennstoff belebt werden. Ich selbst habe bei der Maschinenfabrik Walther, A. G., Köln-Dellbrück, Versuchen beigewohnt, wo eine derartige Asche mit bestem Erfolge verfeuert wurde. Die Temperatur wurde optisch mit 1700° gemessen und es wurde mit 18,5% Kohlendioxyd gefahren. Die Mahlfähigkeit der Asche war vorzüglich, da sie ein schwarzes Pulver mit größeren Partikelchen darstellte. Der Kraftverbrauch war für das Mahlen wesentlich niedriger als bei Steinkohlen oder Brikettabrieb. Die Kohlenstaubfeuerung gibt nach dem Ergebnis der Versuche eine Möglichkeit, die an anderen Stellen angesammelten Aschenhalden zu verwerten, vorausgesetzt, daß der Gehalt an Brennstoff genügt.

Diese Arbeitsweise habe ich aber noch rentabler gemacht dadurch, daß ich den Feuerungsraum der Kohlenstaubfeuerung als Zementofen, resp. Calcinerofen benutzte. Es erübrigts sich dadurch gegenüber dem Luftsitz'schen Verfahren der Bau von Öfen und Brikettierungsanlagen. Das Natho'sche Verfahren (D.R.P. a.) kann auch für kleine Betriebe mit Erfolg angewandt werden.

Durch diese Anwendung der Kohlenstaubfeuerung zum Verfeuern von Braunkohlenaschen unter gleichzeitiger Gewinnung eines geschmolzenen Zementklinkers ist die Möglichkeit gegeben, einen beträchtlichen Teil der erheblichen Steinkohlenmengen einzusparen, die heute für die Fabrikation des Portlandzementes verwandt werden.

Aber nicht allein die restlose Brennstoffausnutzung dürfte das Ideal sein, sondern die Arbeitsweise wird erst, wie schon erwähnt, rationell, wenn man wertvolle Abfallprodukte gewinnt unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf.

Die Schlacken gestalten nun, je nach ihrer Zusammensetzung, eine verschiedene Verarbeitung:

A. Basische Aschen, resp. Schlacken, schwefelarm, können zu geschmolzenem Zementklinker oder Traß verarbeitet werden.