

# Theorie des NO-Verfahrens zur Schwefelsäureherstellung

Von Dr. GERT PETERSEN, Berlin-Steglitz

## Die Entwicklung des NO-Verfahrens

Seit mehr als 200 Jahren machte man sich die sauerstoffübertragende Eigenschaft der Stickoxyde auf feuchte  $\text{SO}_3$ -haltige Gase zur technischen Herstellung von Schwefelsäure zunutze. Schon 1740 betrieb Ward in Richmond bei London eine aus mehreren Glasgefäßen bestehende Anlage. In diesen verbrannte er Schwefel mit Salpeter unter vorheriger Zugabe von etwas Wasser. Die Operation wurde unter mehrmaligem Entlüften so oft wiederholt, bis die Schwefelsäure die gewünschte Stärke erreicht hatte. Später nahm er Blei statt Glas, vergrößerte die Einheiten und nannte sie der äußeren Form wegen Bleihäuser. Alle vier Stunden wurde entlüftet, und anschließend wie bisher Schwefel mit Salpeter verbrannt. Das vorher eingelassene Wasser verwandelte sich im Laufe von Wochen in dünne Schwefelsäure, die abgezogen und konzentriert wurde. Allmählich lernte man dann durch kontinuierliches Einblasen von Luft Salpeter sparen. Aber erst Ende des 18. Jahrhunderts wurde gefunden, daß die  $\text{SO}_3$ -Oxydation auf Kosten des Luftsauerstoffes erfolgte, und daß somit die Stickoxyde nur die Rolle eines Sauerstoffüberträgers übernehmen. 1842 konnte Gay-Lussac seine bereits früher entwickelte Apparatur zur Wiedergewinnung der entweichenden Salpetergase durch Waschén mit Schwefelsäure in die Praxis einführen. Jahrzehntelang wurden die Stickoxyde aus der stärkeren Schwefelsäure durch Verdünnen derselben mit Wasser zurückhalten. Das Verfahren war kostspielig, da die Schwefelsäure anschließend wieder konzentriert werden mußte. Die Gay-Lussac-Türme konnten daher trotz geringerer Salpeter-Verluste erst nach der Erfindung des Denitrier- und Konzentrierturmes durch Glover im Jahre 1864 allgemeiner benutzt werden. Die Kammern selbst machten in ihrer Form und Größe verschiedene Wandlungen durch, bis sich gegen 1900 das sogenannte „klassische Kammersystem“ entwickelt hatte. Auf die Gaserzeugung und die Entstaubung der Röstgase, die schon bald von der eigentlichen Schwefelsäure-Erzeugung getrennt wurde, soll im Rahmen dieser Abhandlung nicht eingegangen werden.

Eine schematische Darstellung des aus einem Glover-Turm, drei Kammern und zwei Gay-Lussac-Türmen bestehenden klassischen Kammersystems ist in Bild 1 wiedergegeben. Die Arbeits-

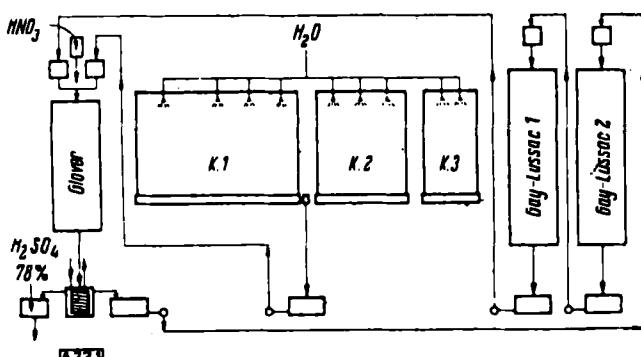


Bild 1  
Bleikammeranlage

weise ist folgende:

Die entstaubten Röstgase mit ca. 7 Vol.-%  $\text{SO}_3$  treten unten in den Glover mit einer Temperatur zwischen 300 und 450° ein, denitrieren und konzentrieren gleichzeitig das auf diesen Turm gegebene Säuregemisch von nitroser Schwefelsäure, verdünnter Kammeräsre und Salpetersäure. Nitrose Schwefelsäure oder auch Nitrose genannt, ist eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure  $\text{NO} \cdot \text{HSO}_4$  in Schwefelsäure, wie sie in den Gay-Lussac-Türmen durch Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Schwefelsäure gewonnen wird. Die Salpetersäure-Zugabe auf den Glover-Turm dient zur Deckung der bei dem Prozeß infolge nicht vollkommener Rückgewinnung entstehenden Stickoxyd-Verluste. Die aus dem Glover-Turm auslaufende Schwefelsäure ist nitrose-frei und wird nach Entnahme des produzierten Säureanteils auf die Gay-Lussac-Türme zurückgegeben.

Die den Glover-Turm verlassenden Gase enthalten Schwefeldioxid, Sauerstoff, Stickoxyde, sowie Wasserdampf und Stickstoff. Sie durchstreichen die leeren Kammern nacheinander, und hier findet die eigentliche Schwefelsäure-Bildung statt, die sich infolge der exothermen Wärmetönung nach außen hin durch Temperaturerhöhung der Gase bemerkbar macht. Mit der Aufarbeitung des  $\text{SO}_3$  fällt gegen Ende des Systems hin die Temperatur. Das für die Reak-

tion erforderliche Wasser wurde früher als Dampf zugegeben. Man fand aber bald, daß eine feine Wassergreindüsing Vorteile mit sich bringt. Die produzierte Schwefelsäure sammelt sich am Boden in dem Kammerschiff und kann von hier je nach Bedarf abgezogen, entweder direkt verwandt oder zwecks Konzentrierung und restlicher Denitrierung über den Glover gegeben werden.

Die beim Prozeß entstehende Reaktionswärme wird durch die Kammerwand auf die Außenluft übertragen. Infolgedessen ist auch die Temperaturverteilung im Innern einer Kammer ungleichmäßig, wodurch sich in der Kammer selbst eine bestimmte Gasbewegung herausbildet. In der Mitte steigen die Gase auf und fallen an den Kammerwänden infolge der Abkühlung herunter. Sie beschreiben eine doppelte Spirale, die unter der Bezeichnung „Abrahamsche Spirale“ bekannt ist.

Lange Zeit war man im Unklaren, wo die Schwefelsäure-Bildung eigentlich stattfindet, ob an den Kammerwänden, im eingedüsten Wasser oder im Gas selbst. Es konnte in späteren Jahren dann gezeigt werden, daß über 95% an den Kammerwänden und an der Oberfläche der den Boden bedeckenden Säure erfolgt und nur der geringe Rest an den im Gas schwelbenden Wassernebeln.

Die Beurteilung eines Systems geschieht nach der Leistung der im  $\text{m}^3$ -Raum produzierten Schwefelsäure-Menge und dem Salpetersäure-Verbrauch. Um die Jahrhundertwende herum lag die Belastung zwischen 3–6 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60° Bé/ $\text{m}^3$  24 h ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 78%) und der Salpetersäure-Verbrauch zwischen 0,8–1,4 kg  $\text{HNO}_3$ , 36° Bé für 100 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60° Bé.

Für die Steigerung der Belastung ergaben sich aus dem Betrieb heraus verschiedene verantwortliche Faktoren. Diese waren:

1. Erhöhung der Stickoxyd-Konzentration im Gas. Eine Verdoppelung derselben brachte auch eine annähernde Verdoppelung der Produktion.
2. Vergrößerung der in den Kammern vorhandenen Oberfläche durch Teilung der großen Kammern, Einbau von Zwischenwänden, Prallwänden usw.
3. Verstärkung der Gaszirkulation in den Kammern.

Aber erst von 1900 ab beginnt eine durchgreifende Umgestaltung des Verfahrens. Durch die Entwicklung des Kontaktsystems führte es einen erbitterten Daseinskampf, auf Grund dessen es seine Lebensberechtigung aber behalten hat, trotzdem um jene Zeit verschiedene Fachleute das baldige Ende des Kammersystems prophezelten und in späteren Jahren ihre Ansicht des öfteren wiederholten. Die Umwandlung, die das NO-System durchgemacht hat, ist so groß, daß selbst heute noch die Ansicht vertreten wird, daß es sich um vollkommen andere Verfahren handelt. Wie die neueren Erkenntnisse des Reaktionsablaufes ergeben haben, liegt ein Unterschied aber nicht vor. Das Bleikammerverfahren ist eben nur eine, und zwar die erste Ausführungsform des NO-Verfahrens.

Die Zeit von 1900–1930 ist durch das Entstehen einer Unzahl von Intensivierungseinrichtungen und von Verfahrensabwandlungen gekennzeichnet. Viele neue Ausführungen sind genau so plötzlich verschwunden wie sie erschienen sind. Im Nachfolgenden wird nur auf einige Typen zurückgegriffen und hierbei der Überblick halber von der geschichtlichen Entwicklung zum Teil abgegangen, wobei bei der Auswahl und der Reihenfolge theoretische Erwägungen leitend waren.

Zu den schon erwähnten drei Faktoren, die für die Erhöhung der Belastung in einem Kammersystem eine Rolle spielen, kommt dann noch eine weitere für die spätere Entwicklung des NO-Verfahrens ausschlaggebende Erkenntnis hinzu. H. Petersen fand 1902, daß eine Schwefelsäure zwischen 55–58° Bé mit einem hohen Nitrose-Gehalt  $\text{SO}_3$ -haltige Gase schnell, man kann fast sagen, „begierig“ verarbeitet. Die Verwendung derartiger Säuren außerhalb des Glover-Gay-Lussac-Ringes war damals unbekannt. Bis dahin diente die Nitrose als Transportmittel der Stickoxyde vom Ende des Systems zurück zum Anfang. Ihre Anwendung außerhalb des Glover-Gay-Lussac-Ringes erfolgte in einem Zwischen-Turm, der infolge seiner auf das gesamte System ausübenden regulierenden Tätigkeit die Bezeichnung „Kammerregulator“ führte. Er wurde mit einer derartigen Säure in sich beriesel, d. h. die ablaufende Säure kam nach Kühlung wieder auf den Turm zurück.

und hatte die Aufgabe vor Eintritt der Gase in die Gay-Lussac-Apparatur, das noch vorhandene  $\text{SO}_2$ , zu verarbeiten.

An der Entwicklung des Verfahrens läßt sich der Einfluß der vier genannten Faktoren einwandfrei verfolgen. Die Erhöhung der NO-Konzentration im Gas wurde von jedem in der Folgezeit entwickelten Typ benutzt. Es gelang allein durch Steigerung der Stickoxyd-Konzentration die Belastung des klassischen Kammer-systems bis auf 10 kg Schwefelsäure 60° Bé zu erhöhen. Eine Grenze war nur durch die erforderliche Abführung der Wärme durch die Kammerwände gesetzt. In Anlagen mit einer größeren Anzahl kleinerer Kammern konnte infolge der besseren Kühlung die Stickoxyd-Konzentration und damit die Belastung weiter gesteigert werden als dies in großen Kammern möglich war.

So bedienten sich *Mills-Packard* dieser Maßnahme bei der Durchbildung ihres Verfahrens. Zur verstärkten Abführung der durch die Reaktion entstehenden Wärme kühlen sie die Wände mit Wasser. Technische Gesichtspunkte brachten es mit sich, daß sie runde Kammern wählten, die außerdem wegen der Wasserberieselung nicht mehr senkrecht stehende, sondern geneigte Wände hatten. Die Form war somit die eines Kegelstumpfes. Ein derartiges System besteht aus dem Glover-Gay-Lussac-Ring, den eigentlichen Kammern aus im Durchschnitt neun Kegelstümpfen, die zwecks besserer Kühlung direkt ins Freie gestellt werden. Sie konnten, ohne daß die Gastemperatur zu hoch anstieg, höhere Stickoxyd-Konzentrationen anwenden und damit eine Belastung von 14–18 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60° Bé/m<sup>3</sup> · 24 h erreichen. Das Verfahren wurde vor allem in England, Frankreich, Belgien und Italien verbreitet.

Auch *Gaillard* benutzte bei der Entwicklung seines Verfahrens die erhöhte Stickoxyd-Konzentration zur Leistungssteigerung. Er führte die Wärme direkt durch Eindüsung von kalter Kammer-säure ab. In runden Kammern von 6 m Durchmesser und 15–20 Meter Höhe wird kalte Säure von 50–52° Bé durch Turbozerstäuber an die Wand geschleudert, wo sie herunterrieselt. Ein Teil der zerstäubten Säure fällt auch frei durch das Gas hindurch und erhöht die vorhandene Oberfläche, die für die Schwefelsäure-Bildung ebenfalls äußerst wichtig ist. Das System wurde später unter Mitwirkung von *Parish* weiter entwickelt und ist unter der Bezeichnung *Gaillard-Parish-System* bekannt geworden. Die Belastung beträgt 15–18 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60° Bé/m<sup>3</sup> · 24 h.

Die zweite Intensivierungsmaßnahme war die Vergrößerung der Oberfläche. Schon bei den erwähnten Systemen spielte neben der Erhöhung der Stickoxyd-Konzentration auch die Vergrößerung der Oberfläche eine Rolle. Dies wurde bereits früh erkannt. Man legte großen Wert auf die Unterteilung der Kammern und sah Prallflächen vor. *Lunge* schaltete einen Turm, den sogenannten Plattenturm zwischen die Kammern. In Weiterverfolgung dieser Erkenntnis entwickelte *Larson* 1917 in Amerika sein unter dem Namen „packed cell“ bekannt gewordenes Verfahren. Er füllte die Kammern mit Füllmaterial an und berieselte die Füllkörper mit einer Schwefelsäure von 50–52° Bé, denn nur befeuchtete Oberfläche bringt den Erfolg. Nach Kühlung der ablaufenden Säure wurde dieselbe wieder oben aufgegeben. Die Produktion in den Zellen beträgt 60–65 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60° Bé/m<sup>3</sup> · 24 h, die Belastung auf den gesamten Füllraum berechnet ist rund die Hälfte.

Der dritte Faktor, die verstärkte Gasbewegung, führte in den Tangentialkammern von *Meyer*, in den Hochkammern von *Falding*, *Barth* und *Renee Moritz*, sowie in dem Rohrkühlsystem von *Kaltenbach* zu einer erhöhten Belastung. *Meyer* benutzte Rundkammern, in welche er das Gas mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit tangential einführte, und erreichte somit eine Zirkulation der Gase. Der Erfolg lag aber nicht viel über den Belastungen des klassischen Kammer-systems.

Weit bessere Ergebnisse erzielten die Hochkammern. Durch eine größere Bauhöhe bis zu 25 m ergab sich eine verstärkte Gaszirkulation innerhalb der Kammern. Ein modernes Hochkammer-system besteht zum Beispiel aus 10 Kammern. Diese haben eine Breite von 6 m und sind nur 3 m lang, dagegen 15–20 m hoch. Vier bis fünf dieser Kammern stellt man zusammen in ein Säureschiff und verbindet sie unten durch einen Gaskanal. Die Belastung eines derartigen Systems konnte ohne zusätzliche andere Intensivierungsmaßnahme über 14 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60° Bé/m<sup>3</sup> · 24 h

gesteigert werden. Auch in diesem Fall spielt – wie bereits erwähnt – neben der erhöhten Gaszirkulation die Erhöhung der NO-Konzentration im Gas eine Rolle.

*Kaltenbach* schlug vor, wassergekühlte Gaskühler statt der Kammern zu benutzen. Es ist wohl aber nur eine derartige Anlage ausgeführt worden. Dagegen haben sich die Kühler zwischen den einzelnen Kammern und insbesondere nach der letzten Kammer gut bewährt.

Die Verwendung von nitroser Schwefelsäure für die  $\text{SO}_2$ -Verarbeitung brachte den größten Erfolg, und infolgedessen basieren hierauf unzählige Intensivierungsvorschläge und neue Verfahren. Bereits 1902 verarbeitete *H. Petersen* in einem Turmsystem, bestehend aus 3 in sich berieselten Türmen 2,0 Vol. proz.  $\text{SO}_2$ -haltige Abgase einer Kontaktanlage mit den 0,5 Vol. proz.  $\text{SO}_2$ -haltigen Gasen aus der letzten Kammer eines Kammer-systems. Die theoretischen Grundlagen eines Turmsystems für normale Gase legte er in einer Patentanmeldung im Jahre 1905 fest, führte es aber erst 1923 nach Entwicklung der Säurepumpen in die Praxis ein.

Zwischendurch baute 1908 *C. Opl* unter Ausschaltung aller Kammern sein Turmsystem. Es besteht im Prinzip aus 6 Türmen, und zwar einem Glover-Turm, zwei Produktionstürmen und drei Gay-Lussac-Türmen, die von den Gasen nacheinander durchstrichen werden. Die Türme sind zwecks inniger Berührung zwischen der auf dem Turm oben verteilten aufgegebenen nitrosen Säure und dem Gas mit Füllkörpern, bei *Opl* in der Hauptsache Koks, gefüllt. Die Säurezirkulation ist folgende. Die im letzten Turm VI gewonnene nitrose Säure wird auf Turm I aufgegeben und gelangt nach Kühlung wieder auf den letzten Turm zurück. Man sagt, Turm I und VI stellen den äußeren Säurering dar. Genau so liegt Turm II und V in einem Säurering und der Mittelring wird gebildet durch die Türme III und IV. In Bild 2 ist der Säure-

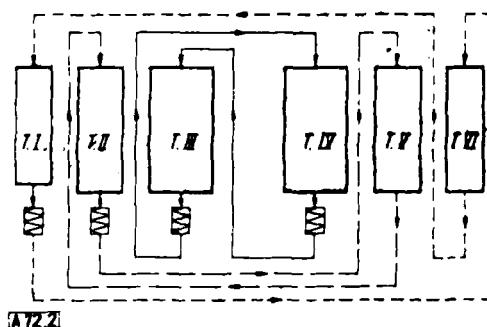


Bild 2  
Turmsystem „Opl“

kreislauf eines derartigen Turmsystems schematisch wiedergegeben. Das wesentlichste bei diesem System ist, daß die Hauptproduktion im mittleren Ring, d. h. genauer gesagt im Turm III stattfindet. Die Produktion der ersten drei Türme verhält sich ungefähr wie 20 : 30 : 50. Das Verfahren wurde später von *E. Opl* bei *Curtius & Co.*, Duisburg, weiter ausgebildet und vervollkommen. *Fr. A. Weber* ist es gelungen, die Leistung bis 70–75 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60° Bé/m<sup>3</sup> Füllraum zu steigern<sup>1)</sup>.

Das System von *Petersen* unterscheidet sich von dem *Oplschen* vor allen Dingen durch Verwendung hoher Stickoxyd-Konzentrationen im Gas. Dies wird erreicht, indem die Hauptproduktion im Gegensatz zu *Opl* in den Anfang des Systems verlegt wird. *Petersen* teilt aus diesem Grund den ersten Turm, führt die Gase parallel durch beide, läßt einen nitrose-haltigen Ablauf und führt starke Nitrose auf die ersten Türme. Infolge des Zusammentreffens von starker Nitrose mit Gasen von hohem  $\text{SO}_2$ -Gehalt entstehen sofort hohe Stickoxyd-Konzentrationen im Gas. Im nachfolgenden Produktionsturm ist das  $\text{SO}_2$  bereits aufgearbeitet. Zur Wiedergewinnung der Stickoxyde wurden noch 3 Gay-Lussac-Türme dahinter geschaltet.

Die Säureführung weicht von der *Oplschen* ab. Es sind keine getrennten Säureringe vorhanden. Die stärkste Nitrose, d. h. diejenige von T 3 wird auf die ersten Türme gebracht, siehe Bild 3. Vielfach findet man bei *Petersen* noch einen zwischengeschalteten Stabilisator. Dies ist ein Turm, der ähnlich wie der Kammerregulator in sich berieselte wird.

<sup>1)</sup> *Fr. A. Weber*, Chem.-metallurg. Z. No. 61, 1934.

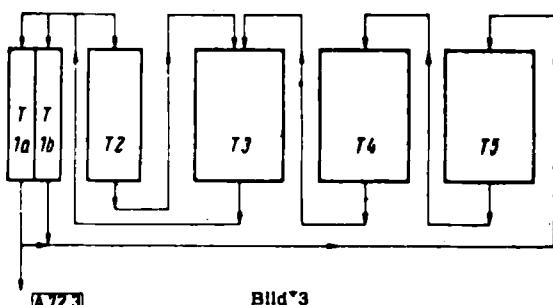


Bild 3  
Turmsystem „Petersen“.

Dieses System wurde dann im Laufe der Zeit geändert, so konnte durch Einschaltung eines Regenerierungsraumes eine starke Verkleinerung der Gay-Lussac-Apparatur erreicht werden. Die anfängliche Belastung von 30 kg für den Gesamtfüllraum, stieg bis auf 100–130 kg  $H_2SO_4$  60° Bé/m³ · 24 h und für die Produktionszone berechnet auf 0,5 t/m³ · 24 h. Alle Änderungen, die Petersen einführte, wurden durch vier Gedankengänge beherrscht.

1. Die Stickoxydkonzentration im Gas ist möglichst stark zu halten.
2. Das NO ist im System so weit vorn wie irgend möglich zu entbinden. Je weiter vorn es entbunden wird, desto längere Zeit kann es beim Durchgang durch das System nutzbringend verwertet werden.
3. Durch Einbau von in sich berieselten Türmen wird eine Stabilisierung des Systems erreicht.
4. Durch richtige Regenerierung der Stickoxyde wird die Gay-Lussac-Apparatur verkleinert und dadurch der Salpetersäureverbrauch herabgesetzt.

Infolge der ersten drei Maßnahmen zeichnet sich das System durch eine große Stabilität aus und gestattet die Verarbeitung von schwankenden und schwachen Gasen. So erreichte es Petersen, daß alle diejenigen Abgase, die in ihrem  $SO_3$ -Gehalt und Gasmenge außerordentlich große Schwankungen aufwiesen, in Turmsystemen nutzbringend zu Schwefelsäure verarbeitet werden konnten. Selbst kalte Gase mit einem  $SO_3$ -Gehalt von 1,0–2,0 %  $SO_3$  wurden noch aufgearbeitet.

Die beim Turmsystem gesammelten Erfahrungen verwertete H. Petersen vornehmlich in den letzten 12 Jahren für die Weiterentwicklung der verschiedenen Kammersysteme. Durch Erstellung von Zwischentürmen konnten Produktionssteigerungen von über 100 % erreicht werden. Der entstandene Typ läßt sich am besten als Turm-Kammersystem bezeichnen.

Abschließend wäre dann noch eine Gruppe von Apparaturen zu erwähnen, die sich einer mechanischen Verteilung und Durcheinandermischung der Flüssigkeit mit den Gasen bedienen.

In Europa hatte sich am meisten das Walzenkastensystem von Schmiedel & Klenke verbreitet. In einem niedrigen wassergekühlten Kasten von etwa 14 m³ Inhalt werden drei geriffelte Walzen angeordnet. Bei Drehung derselben werden einerseits Gasbläschen in die Flüssigkeit hineingerissen und andererseits die Flüssigkeit in den Gasraum versprührt, was eine lebhafte Reaktion zwischen Gas und Flüssigkeit zur Folge hat. Von der ursprünglichen Absicht, ein System nur aus einer Anzahl von Walzenkästen zu errichten, ging man ab. Erfolge brachte dies Verfahren zeltweise durch Einschaltung zwischen Türmen und Bleikammern. Insbesondere stellte es sich heraus, daß die Walzenkästen gleich nach dem Gloverturm das System intensivierten, wenn man sie dort mit stark nitrosehaltiger Säure belegte. Wie diese Walzenkästen wiesen alle mechanischen Apparaturen bald große Korrosionsschäden auf und sind aus diesem Grunde heute fast vollkommen verschwunden.

Ein für Europa unbekanntes Verfahren soll in Südafrika mit Erfolg benutzt worden sein. Es ist das Verfahren von Quinan<sup>4)</sup>. Die eigentliche Produktionszone besteht aus sogenannten Bullertöpfen. Diese sind ins Große übertragene Waschflaschen. Die Gase werden in Töpfen von 2,75 m Durchmesser und 3 m Höhe durch nitrose-haltige Schwefelsäure gedrückt. Die Reaktion soll äußerst lebhaft sein und die erzielten Belastungen hoch liegen. Auch Opi hatte diese Methode der Schwefelsäure-Gewinnung vorgeschlagen, des großen Kraftverbrauches wegen aber nicht weiter verfolgt.

Welche Merkmale haben nun die verschiedenen Systeme gemeinsam, und in welche Bestandteile zerfallen sie? Zuerst einmal

<sup>4)</sup> De Jussieu: Evolution de la Fabrication de l'acide sulfurique, Paris.

benutzen alle zur Beschleunigung der  $SO_3$ -Oxydation Stickoxyde als Sauerstoff-Überträger. Weiterhin setzen sie sich aus folgenden Teilen zusammen:

1. Der Apparatur für die Denitrierung der beim Prozeß anfallenden Nitrose,
2. der Schwefelsäure-Produktionsvorrichtung mit gleicher bzw. anschließender Einrichtung für die Regenerierung der Stickoxyde,
3. der Einrichtung für die Absorption der Stickoxyde (Gay-Lussac-Türme).

Die Denitrriereinrichtung von Glover in Form eines Turmes eingeführt, ist die gleiche bis in die heutige Zeit geblieben. Nur ganz selten und dann auch nur für kurze Zeit hat man eine andere Vorrichtung an seine Stelle zu setzen versucht. Ähnlich ist es mit den Gay-Lussac-Türmen, auch sie haben sich bis in die heutige Zeit erhalten.

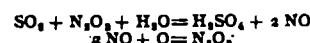
Dagegen hat der Reaktionsraum, in dem sich die eigentliche Schwefelsäure-Bildung vollzieht, große Abwandlungen durchgemacht. Zuerst waren es leere Kammern, dann vergrößerte man die Wandfläche, führte Oberflächen durch Zwischentürme ein, ersetzte alle leeren Kammern durch mit Füllkörpern ausgestattete und mit dünner Säure berieselte Kammern. Erfand Zwischentürme, die mit starker nitroser Schwefelsäure berieselten wurden. Zerstäubte in den Kammern selbst nitrose-haltige Schwefelsäure, ersetzte sämtliche Kammern durch Türme, benutzte mechanische Gaswäscher wie die Walzenkästen und die Kellerschen Sprühkreisel und drückte die Gase selbst durch die Säure hindurch. Die Ausgestaltung der eigentlichen Produktionszone gab dem Verfahren das Gesicht.

Man wird sich natürlich fragen, arbeiten alle diese Verfahren nach den gleichen chemischen Reaktionen, und warum gibt es gerade für die Produktionszone eine derartige Zahl von verschiedenen Möglichkeiten, und warum nur für die Produktionszone und nicht für die Gay-Lussac-Zone?

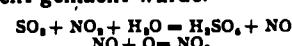
#### Die Theorie der Schwefelsäure-Bildung

Nachdem man bereits 60 Jahre lang Schwefelsäure aus Schweiß, Salpeter und Wasser technisch erzeugt hatte, entdeckte man erst um 1800, daß den Salpetersäuregasen die Fähigkeit zugesprochen werden konnte, den Luftsauerstoff auf das  $SO_3$  zu übertragen. Die für die  $SO_3$ -Oxydation erforderliche Sauerstoff-Menge braucht also nicht voll durch den Salpeter gedeckt zu werden. Die reduzierten Stickoxyde besitzen vielmehr die Fähigkeit, sich durch den Luftsauerstoff wieder zu oxydieren und weitere Teile  $SO_3$  in Schwefelsäure zu verwandeln.

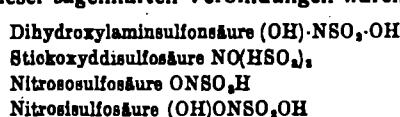
Als Zwischenprodukt stellte Davy 1812 die Nitrosylschwefelsäure fest. Berzelius fand, daß sie nur bei Wassermangel auftritt und erklärte die Schwefelsäurebildung durch folgenden Reaktionsablauf:



In späteren Jahren kam man dann zur Ansicht, daß NO, das Oxydationsmittel sei, obwohl ein strenger Unterschied zwischen  $N_2O_3$  und  $N_2O_4$  nicht gemacht wurde.



Nach längeren Untersuchungen an einer Bleikammeranlage stellte Lunge 1885 seine erste Theorie auf. Er griff dabei auf die Nitrosylschwefelsäure von Davy zurück und erklärte gleichzeitig, daß keine Theorie als richtig betrachtet werden kann, die auf der Reduktion der Salpetersäure bis zum NO basiert. Weitere Theorien folgten und desgleichen bis ins persönliche gehende Auseinandersetzungen mit Raschig, der auch seinerseits mit dem Erfinden und der Bekanntgabe neuer Zwischenprodukte nicht gelte. Einige dieser sagenhaften Verbindungen waren:



zu deren Erklärung selbst die Nitrosylschwefelsäure zu Nitrosulfosäure, einer Stickstoffschwefelsäure gemacht wurde. Für eine einigermaßen verständliche Erklärung aller aufgestellten Theorien werden 60–80 Seiten benötigt. Bruno Waeser hat in seinem "Handbuch der Schwefelsäurefabrikation" diese Theorie eingehend behandelt. Noch im Jahre 1918 schrieb Ost in seinem Lehrbuch der chemischen Technologie: „Alle diese und vielleicht noch andere Zwischenreaktionen führen zum stabilen Endprodukt Kammer-

säure, welche als Flüssigkeit niedergeschlagen, aus dem Gemisch der reagierenden Gase und Nebel stetig entfernt wird“.

Heute haben diese Theorien nur noch historischen Wert. Bei dem Ringen nach Aufklärung dieses Vorganges darf man aber nicht vergessen, daß selbst Vorgänge, wie die Oxydation des NO damals noch nicht einwandfrei geklärt waren.

Die Arbeiten an der theoretischen Aufklärung der Schwefelsäure-Bildung ruhten dann verschiedene Jahre bis in der Zeit von 1929–1933 Klarheit geschaffen wurde. Es seien vor allem die Namen *W. J. Müller, Szegö, Hantzsch, Berl und Manchot* genannt. Eine klare und umfassende Abhandlung über die chemischen Vorgänge bei der Schwefelsäure-Herstellung wurde von *H. Stevenius-Nielsen*<sup>4)</sup> gegeben. Die von ihm errechneten Oxydationszeiten des NO decken sich gut mit den aus der Praxis gefundenen Werten. Hier soll auf die Theorie, wie sie von *W. J. Müller*<sup>4,5,6)</sup>, *Szegö*<sup>7,8)</sup> und *H. Petersen*<sup>9)</sup> festgelegt wurde, nur soweit eingegangen werden, wie es zum Verständnis der  $\text{SO}_2$ -Absorptionstheorie erforderlich ist.

Hiernach löst sich das  $\text{SO}_2$  in der Schwefelsäure und wird in der Grenzschicht oder in der flüssigen Phase, hierüber gehen die Ansichten noch auseinander, durch die salpetrige Säure zu Schwefelsäure oxydiert. Das entweichende NO oxydiert sich mit Hilfe des Luftsauerstoffes in der Gasphase zu  $\text{N}_2\text{O}_3$ , und wird von der Schwefelsäure anschließend wieder absorbiert. Unter  $\text{N}_2\text{O}_3$  ist in der Regel das stöchiometrische Gemisch  $\text{NO} + \text{NO}_2$  zu verstehen. Im Grunde genommen hatte also *Berzelius* Anfang des 19. Jahrhunderts mit seiner Theorie vollkommen den Kern getroffen, wenn er auch infolge des überaus schnellen Ablaufes der Oxydation von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  mit  $\text{HNO}_3$  diese nicht erfassen konnte.

In der Weiterentwicklung des Reaktionsablaufes, insbesondere vom reaktionskinetischen Standpunkt aus, ist eine genaue Kenntnis der allgemeinen Absorptionsvorgänge erforderlich.

### Die $\text{SO}_2$ -Absorptionstheorie

Vier verschiedene Vorgänge bestimmen in ihrem Zusammenwirken die Absorptionsgeschwindigkeit, wovon der am langsamsten verlaufende die ausschlaggebenden Faktoren für die Gesamtgeschwindigkeit liefert. Diese sind:

1. Der Herantransport der zu absorbierenden Molekel aus dem Gasraum an die Flüssigkeitsoberfläche. Die Geschwindigkeit wird bestimmt durch die Diffusionsgeschwindigkeit der zu absorbierenden Molekel und hängt darüber hinaus von der Durchmischung und somit von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase ab. Die erhöhte Kondensation bei großer Gasgeschwindigkeit, wie zum Beispiel die Reifbildung ist seit langem bekannt. Dies gilt natürlich auch für Absorptionen; erhöhte Gasgeschwindigkeit bringt verstärkte Absorption. Beim entgegengesetzten Vorgang der Verdunstung entscheiden dieselben Faktoren in ähnlicher Weise.

2. Die Vorgänge an der Grenzschicht zwischen Gas- und Flüssigkeit. In der Regel ist anzunehmen, daß sich hier momentan der Gleichgewichtszustand zwischen Gas- und Flüssigkeitphase einstellt. Er bestimmt die erreichbare Grenze der Auswaschung.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtslage bei gegebenenfalls vorkommenden chemischen Reaktionen zwischen dem Sorbenten und dem Sorbens oder zwischen dem Sorbenten und einem gelösten Stoff.

4. Der Abtransport der absorbierten Molekel oder der durch die chemischen Reaktionen entstehenden neuen Verbindungen von der Oberfläche in die Flüssigkeit hinein. Reaktionskinetisch bestimmt wird dieser Vorgang wie 1. durch die Diffusions- und Strömungsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit.

Für die Bemessung von Absorptionsanlagen ist eine Theorie entwickelt worden, die unter dem Namen „Zweifilmhypothese“<sup>10)</sup> bekannt wurde. Hiernach wird angenommen, daß der Diffusionswiderstand im Gas und in der Flüssigkeit durch einen Gas- und Flüssigkeitsfilm bedingt wird, ähnlich der *Prandtl'schen* Grenzschicht beim Wärmeübergang, und daß sich an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit das Gleichgewicht mit ungewöhnlich großer Geschwindigkeit einstellt.

Die Absorptionsgeschwindigkeit hat man sich also in Abhängigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit und der Dicke der Grenzschicht auf der Gas- und Flüssigkeitsseite zu denken. Die Diffu-

<sup>4)</sup> Stevenius-Nielsen, Kemiisk Maanedbsl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 1943 No. 12.  
<sup>5)</sup> W. J. Müller, diese Ztschr. 44, 821 [1931].  
<sup>6)</sup> Ebdenda 45, 782 [1932].  
<sup>7)</sup> W. J. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 218, 307 [1933].  
<sup>8)</sup> Szegö, Götting. Chim. Ind. appl. 14, 12 und 492 [1932].  
<sup>9)</sup> Ebdenda 15, 109 [1933].  
<sup>10)</sup> H. Petersen, Vorträge auf dem 9. und 10. internationalen Kongreß in Madrid (1934) und Rom (1938).  
<sup>11)</sup> E. Berl: Chemische Ingenieur-Technik, 3. Bd., S. 489.

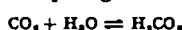
sionsgeschwindigkeit ihrerseits wird durch die Konzentrationsunterschiede in dem betreffendem Film und die Filmdicke durch die Strömungsgeschwindigkeit im Gas bzw. in der Flüssigkeit bestimmt. Es sind nun verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem, ob der Widerstand im Gas oder im Flüssigkeitsfilm größer ist. Ist der Widerstand im Flüssigkeitsfilm praktisch gleich null, so bestimmen die Vorgänge im Gasfilm die Geschwindigkeit. Dies ist der Grenzfall 1. Hierunter fallen alle Absorptionen, die als begierig bezeichnet werden, z. B. die Absorption von  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NH}_3$  in Schwefelsäure,  $\text{CO}_2$  in Laugen usw. Es wurde gefunden und bewiesen, daß dieser Vorgang dem Wärmeübergang gleich, und daß die Substanzübergangszahl wie die Wärmeübergangszahl mit ungefähr der 0,8ten Potenz der Gasströmungsgeschwindigkeit steigt. Bedingt wird diese Abhängigkeit durch den direkten Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Dicke des Gasfilms d. h. auf die Länge des Diffusionsweges.

Bei der doppelten Gasgeschwindigkeit ist die Wärmeübergangszahl also 20,8 das heißt das 1,74fache. Diese Tatsache ist bereits in der Technik überall bekannt, und bei Nennung der Wärmeübergangszahl wird auch in der Regel die Gasgeschwindigkeit mit angegeben. Dagegen ist es bei Absorptionsanlagen nicht allgemein üblich. Findet man z. B., daß für die Absorption von 1 tato  $\text{SO}_2$  100 m<sup>2</sup> Oberfläche bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Gases zwischen den Füllkörpern von 1 m/sec. ausreichen, so muß man dagegen feststellen, daß die gleiche Oberfläche bei 0,5 m Strömungsgeschwindigkeit zu gering ist. Das Verhältnis vom Turmdurchmesser zur Höhe spielt bei begierig verlaufenden Absorptionen eine entscheidende Rolle. In berieselten Füllkörpersäulen wird bei erhöhter Gasgeschwindigkeit die relative Benetzung durch Stauung der Flüssigkeit noch eine größere, und somit wächst die Austauschfläche darüber hinaus. An Hand von Versuchen konnte gezeigt werden<sup>11)</sup>, daß in bestimmten Gebieten der Strömungsgeschwindigkeit der Stoffaustausch stärker als mit der einfachen Potenz steigt, d. h. verdoppelt man die Gasmenge, so wird trotz gleicher Oberfläche die Absorption eine vollkommenere.

Der zweite Grenzfall der Zweifilmhypothese tritt ein, wenn der Widerstand im Gasfilm gegenüber dem im Flüssigkeitsfilm gering ist, d. h. also, vor allem bei Absorptionen hochprozentiger Gase und bei reinen physikalischen Lösungen, wie z. B. bei Absorption von Sauerstoff in Wasser. In diesem Falle beherrschen die Vorgänge im Flüssigkeitsfilm die Absorptionsgeschwindigkeit. Hier ist vor allem die Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche sowie die Diffusionsgeschwindigkeit im Flüssigkeitsfilm ausschlaggebend.

Sind nun der Widerstand im Gasfilm und der Widerstand im Flüssigkeitsfilm für die Absorptionsgeschwindigkeit verantwortlich, so können diese vereinfachten Betrachtungen der beiden Grenzfälle nicht angewandt werden. Je nach den vorliegenden Voraussetzungen kann einmal der Widerstand im Gasfilm, das andere Mal der im Flüssigkeitsfilm vorherrschend sein. Als Beispiel hierfür wäre zu nennen die Absorption von  $\text{SO}_2$  in Wasser. Für die Schwefelsäure-Gewinnung nach dem NO-Verfahren gelten also nicht die vereinfachten Gesichtspunkte der beiden Grenzfälle.

Betrachtet man nun einmal die Absorptionen, die unter Grenzfall 1 fallen, näher, so findet man, daß fast ausschließlich durch eintretende chemische Reaktionen die physikalisch gelöste Komponente weiterreagiert. Die Geschwindigkeit dieser chemischen Reaktion ist fast immer so groß, daß sie bei der Betrachtung der Absorptionsgeschwindigkeit nicht in Erscheinung tritt. Z. B. löst sich  $\text{SO}_2$  zuerst physikalisch in Schwefelsäure. Ein Gleichgewichtszustand zwischen dem  $\text{SO}_2$ -Partialdruck im Gas und in der Flüssigkeit kann aber nie eintreten, da das physikalisch gelöste  $\text{SO}_2$  mit dem Verdünnungswasser der Schwefelsäure selbst sofort zu Schwefelsäure reagiert. Ähnlich ist es bei der Lösung von  $\text{CO}_2$ . Das physikalisch gelöste  $\text{CO}_2$  reagiert mit dem Wasser nach



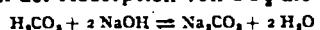
Da die Gleichgewichtslage dieser Reaktion ein weitgehendes Verschwinden des physikalisch gelösten  $\text{CO}_2$ , aber nicht zuläßt, genügt diese Reaktion nicht, um die Absorption begierig zu gestalten. Anders liegt der Fall dagegen bei Gegenwart von Natronlauge.

Die Lehren dieser Absorptionsvorgänge haben mich dazu geführt, die Schwefelsäure-Bildung nach dem NO-Verfahren als

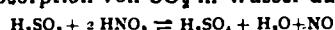
<sup>11)</sup> Merkel: VD J-Forschungsh. 275, 16 [1925].

einen reinen Absorptionsvorgang des  $\text{SO}_2$  aufzufassen. Diese Deutung ermöglicht es, die aus der Praxis gefundenen geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren theoretisch zu erklären und darüberhinaus auf die praktische Weiterbildung des Verfahrens befriedigend einzuwirken.

Ahnlich wie bei der Absorption von  $\text{CO}_2$  die Reaktion



aus der trügen Absorption von  $\text{CO}_2$  in Wasser eine begierige macht, wird auch die Absorption von  $\text{SO}_2$  in Wasser durch die Reaktion



begieriger gestaltet und erhöht somit die Absorptionsgeschwindigkeit.

Im einzelnen sind die Vorgänge bei der Schwefelsäure-Bildung folgende:

1.  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$
2.  $2 \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$
3.  $2 \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
4.  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3$

Die salpetrige Säure entsteht durch Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure



Während in 100 proz. Schwefelsäure die Nitrosylschwefelsäure rein physikalisch gelöst ist, ist sie in einer 57-proz. Säure fast vollkommen in salpetriger Säure hydrolysiert<sup>12)</sup>. Es konnte nun nachgewiesen werden, daß nur die Konzentration der salpetrigen Säure für die Oxydationsgeschwindigkeit des  $\text{SO}_2$  maßgebend ist. Die Stärke der Nitrose sagt somit, sofern nicht gleichzeitig die Schwefelsäure-Konzentration angegeben wird, überhaupt nichts über ihre Wirksamkeit aus. Es wurde von mir deshalb die Bezeichnung „aktive Nitrose“ eingeführt. Hierunter ist nur der in salpetriger Säure hydrolysierte Anteil zu verstehen, so z. B. ist die aktive Nitrose einer Säure von 57° Bé mit 3% Gesamt-nitrose ungefähr gleich einer 4-proz. Nitrose bei einer Schwefelsäure-Konzentration von 60° Bé. Aber nicht nur die Nitrose allein bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure-Bildung. Sie wird vielmehr durch die am langsamsten verlaufenden Vorgänge beherrscht. Dies sind die Diffusionsgeschwindigkeiten der Molekeln durch den Gas- und Flüssigkeitsfilm, wobei letztere wie bei allen Absorptionen vor allem entscheidend ist. Im einzelnen sind folgende Faktoren maßgebend.

1. Aus dem Widerstand im Gasfilm ergibt sich von der  $\text{SO}_2$ -Konzentration abgesehen eine Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit. Erhöhung derselben verringert die Dicke der Grenzschicht und vermindert damit den Diffusionswiderstand. Der Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit verstärkt sich mit kleiner werdendem Widerstand im Flüssigkeitsfilm. Würde es gelingen, den Widerstand im Flüssigkeitsfilm zu beseitigen, Grenzfall 1 der Zweifilmhypothese, so würde die Absorptionsgeschwindigkeit mit der 0,8ten Potenz der Gasströmungsgeschwindigkeit steigen.

2. Mit fallendem Widerstand im Gasfilm treten die Faktoren, die sich aus dem Widerstand im Flüssigkeitsfilm ergeben, in steigendem Maße als geschwindigkeitsbestimmend hervor. Eine Abhängigkeit ist gegeben von

- a) der Erneuerung der Oberfläche. Eine heftige Säurezirkulation verkleinert die Dicke der Grenzschicht im Flüssigkeitsfilm und damit den Diffusionswiderstand. Analoge Vorgänge findet man bei der Auflösung von festen Körpern in Flüssigkeiten. Umrühren der Flüssigkeit erhöht stark die Lösungsgeschwindigkeit.
- b) der Höhe der aktiven Nitrose, denn durch die Oxydation der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  verarmt die Flüssigkeitsoberfläche an  $\text{HNO}_3$ . Das Konzentrationsgefälle und damit die Konzentration der salpetrigen Säure in der Flüssigkeit bestimmt die Diffusionsgeschwindigkeit derselben im Flüssigkeitsfilm. Die aktive Nitrose hingegen hängt, wie bereits bemerkt, von der Gesamt-nitrose und der Schwefelsäure-Konzentration ab.
- c) der  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Konzentration im Gas. Die gleichzeitige Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_4$  aus dem Gas unterstützt die Diffusion von  $\text{HNO}_3$  durch den Flüssigkeitsfilm und verstärkt somit die Absorptionsgeschwindigkeit von  $\text{SO}_2$ .
- d) der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im Gas. Durch die Schwefelsäure-Bildung auf der Oberfläche der Flüssigkeit steigt die Konzentration der Säure an, was bei gleichbleibender Gesamt-nitrose einem Fallen der aktiven Nitrose gleichkommt. Es muß also Wasser durch den Flüssigkeitsfilm hindurch diffundieren, um einen Ausgleich durch die Schwefelsäure-Bildung herbeizuführen. Eine Absorption von Wasser aus dem Gas unterstützt wesentlich die Diffusion. Dieser Vorgang wurde bisher vollkommen außer acht gelassen.

Eine bildliche Darstellung der 5 Vorgänge und der Faktoren, die die Absorptionsgeschwindigkeit von  $\text{SO}_2$  beeinflussen, sind in Bild 4 dargestellt. Weiterhin kommen dann noch die  $\text{SO}_2$ -Kon-

<sup>12)</sup> Hantzsch u. Berger, Z. anorg. allg. Chem. 190, 321 [1930].

zentrationen, die Größe der vorhandenen Oberfläche und die Konzentration der benutzten Schwefelsäure, welche die Höhe der aktiven Nitrose regelt, hinzu.

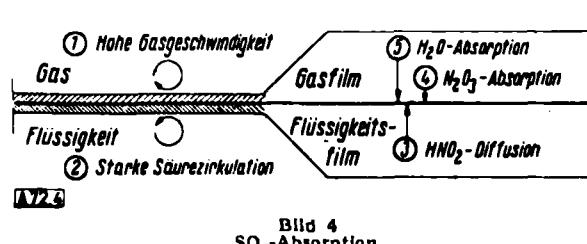


Bild 4  
 $\text{SO}_2$ -Absorption

Läßt man die  $\text{SO}_2$ -Konzentration aus der Betrachtung heraus, so sind es immer noch 7 Vorgänge, die auf die Absorptionsgeschwindigkeit einen Einfluß haben, und diese liefern auch gleichzeitig die Faktoren, die im praktischen Betrieb die Schwefelsäure-Bildung beeinflussen. Ihre große Zahl ist der Grund warum die Produktionszone beim Stickoxyd-Verfahren eine so mannigfache Entwicklung aufgewiesen hat. Die wirksamste Intensivierungsmethode richtet sich danach, welcher Vorgang der langsamste ist. Dieselbe Maßnahme bei verschiedenen Systemen angewandt, gibt infolgedessen nicht immer den gleich guten Erfolg. Ganz allgemein kann man sagen, daß jeder Vorgang, der die Oxydation der  $\text{H}_2\text{SO}_3$  direkt in die Flüssigkeitsoberfläche hinein verschiebt, und damit die langsam verlaufende Diffusion der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch den Flüssigkeitsfilm vermeidet, beschleunigend auf die  $\text{SO}_2$ -Absorption einwirkt.

Bisher unerörtert gelassen wurde die Desorption des  $\text{NO}$ . Durch die günstige Lage des Gleichgewichtes der  $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Oxydation und durch die Löslichkeit von  $\text{NO}$  in Nitrosylschwefelsäure unter Bildung einer Additionsverbindung, der blauen Säure, kann eine Verzögerung der  $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Oxydation nicht eintreten. Sie kann aber hierdurch die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure unter Verringerung der aktiven Nitrose beeinflussen. Bei den gewöhnlich im Betrieb vorkommenden Temperaturverhältnissen ist infolge der nicht allzu großen Löslichkeit der Einfluß aber gering.

#### Das $\text{NO}$ -Verfahren im Lichte der neuen Theorie

Betrachtet man daraufhin die Vorgänge in einer Bleikammer. Die Wasserzugabe geschieht durch Eindüsen. Die Wassernebel schweben mit dem Gas mit, und es beginnt, wenn auch nur trüge, die  $\text{SO}_2$ -Absorption. Entgegen früheren Annahmen findet die Hauptschwefelsäure-Bildung nun aber nicht an den Nebelteilchen statt, sondern zu 95% an den Kammerwänden. In späteren Jahren wurde noch einmal versucht, durch Verdünnung von nitroser Säure, die Schwefelsäure-Erzeugung zu beschleunigen. Auch bei anderen Absorptionsprozessen hoffte man, durch feine Verdünnung der Flüssigkeit und durch die hiermit verbundene Vergrößerung der Reaktionsoberfläche eine verstärkte Absorption herbeizuführen zu können. Die längere Verweilzeit der kleinen Nebelteilchen im Gas bedingt durch die geringe Fallgeschwindigkeit wurde als günstig angesehen. Der gewünschte Erfolg blieb aber vollkommen aus. Als Ursache wurde der bei kleinen Nebelteilchen erhöhte Dampfdruck betrachtet, der sich für die Absorption ungünstig auswirken sollte. Diese Auslegung dürfte aber nicht zu treffen. Durch die feine Verdünnung und Verkleinerung des Flüssigkeitströpfchens wird vielmehr in Wirklichkeit die Strömungsgeschwindigkeit des Gases am Flüssigkeitströpfchen vorbei, so verringert, daß der Diffusionswiderstand in der Gasphase und auch zugleich durch die Stabilität der Flüssigkeitsoberfläche der Diffusionswiderstand in der Flüssigkeit stark erhöht werden. Nicht der erhöhte Dampfdruck, sondern die großen Widerstände in den beiden Filmen sind die Ursache für die geringe Absorptionsgeschwindigkeit. Nur die für die Erzeugung der Nebel bedingte große Anfangsgeschwindigkeit wie z. B. bei den Sprühkreiseln ist für die Absorption von Wert. Infolge der relativ geringen Masse zur Reibung erzeugenden Oberfläche wird die große Anfangsgeschwindigkeit aber schnell vermindert.

Zu verstärkter Absorption läßt sich Vernebelung also nur vorteilhaft verwenden, wenn

1. Durch Fehlen von Inertgas (Gasphase bestehend nur aus dem zu absorbierten Komponenten) der Diffusionswiderstand in der Gasphase vermieden wird, und wenn

2. durch die Absorption auf der Flüssigkeitsoberfläche keinerlei Konzentrationsänderung eintritt, wie es z. B. bei der reinen Kondensation der Fall ist oder bei der gleichzeitigen Absorption des Sorbenten und Kondensation des Absorbens oder, wenn das Gas außerst begierig absorbiert wird, wie z. B. Ammoniak in Säuren.

Verfolgt man nun die Entwicklung des NO-Verfahrens auf Grund der oben entwickelten Theorie, so kann man feststellen, daß alle Faktoren, die einen Einfluß auf die Schwefelsäure-Bildung haben, teils bewußt teils unbewußt auf die Ausbildung des Verfahrens eingewirkt haben. Auf alle einzelnen Punkte hier einzugehen, würde zu weit führen. Es soll deshalb nur eine kurze Übersicht über die Entwicklung gegeben werden.

Beim Bleikammerverfahren lag zuerst einmal der Widerstand im Gasfilm. Die Beseitigung dieses Widerstandes dadurch, daß man die Zirkulation der Gase in den Kammern verbesserte, brachten einen gewissen Erfolg. Die Mayerschen Tangentialkammern und die Hochkammern bedienen sich dieser Methode. Die Beseitigung des Widerstandes im Gasfilm wurde dann durch Einbau von Prallwänden und durch den Lungenischen Platten-turm noch weitergetrieben. In den „packed cell“ von Larson ist der Widerstand im Gasfilm weitgehend beseitigt und eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase kaum mehr gegeben. Nebenher wurde durch die Verringerung des Widerstandes im Flüssigkeitsfilm durch die erwähnten Intensivierungsmaßnahmen, wie z. B. Erhöhung der Stickoxyd-Konzentration der Gase, Erhöhung der aktiven Nitrose, Erhöhung des Wasserdampfgehaltes der Gase usw. im steigenden Maße auf die Absorptionsgeschwindigkeit eingewirkt. Durch diese Maßnahmen gelang es dann, den Widerstand im Flüssigkeitsfilm soweit zurückzudrängen, daß in einem Turmsystem wieder die Faktoren, die sich aus dem Widerstand im Gasfilm ergeben, einflußreich wurden. Eine erhöhte Gasströmungsgeschwindigkeit brachte auf einmal eine erhöhte Absorption. Während die Strömungsgeschwindigkeit in einem mit Kammersäure und mit verhältnismäßig niedrigen Stickoxyd-Konzentrationen im Gasgefahrenen Turm fast ohne Einfluß bleibt, ist sie bei einem mit Nitrose beaufschlagten Turm und bei hochprozentigen stickoxyd-haltigen Gasen von entscheidender Wichtigkeit. Ebenso ist es z. B. mit mechanischen Flüssigkeitszerstäubern. Stellt man sie an das Ende eines Systems, so sind sie fast wertlos, während sie bei hochprozentigen Gasen und mit starker Nitrose eine gute Schwefelsäure-Bildung aufweisen. Im ersten Fall sind die Diffusionsvorgänge im Gas die am langsamst verlaufenden, und sie liefern damit die ausschlaggebenden Faktoren. Ein Walzenkasten kann in diesem Fall keinen Erfolg bringen, denn der Widerstand im Gasfilm kann er nur beschränkt beseitigen. Bei Verarbeitung hochprozentiger Gase dagegen wirkt sich eine ständige Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche, wie sie im Walzenkasten stattfindet, günstig auf den Gang des Systems aus.

Der umgekehrte Fall liegt bei der Absorption in Türmen vor. Durch große Gasgeschwindigkeit kann hier der Widerstand im Gasfilm vermieden werden, so daß die auf den Flüssigkeitsfilm einwirkenden Faktoren die Schwefelsäure-Bildung stark beeinflussen. Ein und derselbe Turm mit derselben Nitrose-Menge und Stärke beaufschlagt, zeigte bei 6-proz. SO<sub>2</sub>-haltigem Gas und schwacher N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Konzentration nur die halbe Leistung gegenüber 1,5-proz. SO<sub>2</sub> und starker N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gaskonzentration. Aus dem 1,5-proz. Gas wurde also nur durch die gleichzeitige N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Absorption doppelt soviel SO<sub>2</sub> absorbiert wie aus dem 6-prozentigen. Die bisherige Auffassung der Schwefelsäure-Bildung als eine homogene Katalyse ist somit verständlich, wenn auch im strengen Sinne nicht zutreffend. Eine den neueren Erkenntnissen gerechte Definition müßte lauten:

Beim NO-Verfahren wird die träge SO<sub>2</sub>-Absorption durch die Verringerung des Widerstandes im Flüssigkeitsfilm mit Hilfe der oxydierenden Wirkung der in der flüssigen Phase vorhandenen und gleichzeitig absorbierten HNO<sub>3</sub> beschleunigt. Das hierbei entstehende NO reoxydert sich in der Gasphase.

Das Wesentlichste ist, jeweils die richtige Intensivierungsmaßnahme herauszufinden. Hierfür wieder muß man zuerst einmal wissen, wo der größere Widerstand liegt, d. h. also, welcher Teilvorgang hemmend oder verzögernd wirkt.

Woran erkennt man nun, ob der Widerstand im Flüssigkeits-

oder Gasfilm größer ist? Sobald man über genügend Erfahrungsmaterial verfügt, ist die Beantwortung nicht allzu schwer. Ganz allgemein kann man sagen, daß überall dort, wo eine starke Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Temperatur der Flüssigkeit vorliegt, der Widerstand im Flüssigkeitsfilm ausschlaggebend ist. Vergleicht man so z. B. die Absorptionsgeschwindigkeit von CO<sub>2</sub> in Wasser einerseits und in Natronlauge andererseits, oder aber von NO<sub>2</sub> in Wasser oder N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Schwefelsäure, so läßt sich folgendes ausführen:

Bei der Absorption von NO<sub>2</sub> zu Salpetersäure muß man, wie bei allen physikalischen Absorptionen, auf die Einhaltung der Flüssigkeitstemperaturen sehr bedacht sein, während dies bei der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und SO<sub>2</sub>-Absorption in konzentrierter Schwefelsäure nicht wesentlich ist. Bei reinen physikalischen Absorptionen ist der Widerstand im Flüssigkeitsfilm durch die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Komponenten von der Oberfläche in die Flüssigkeit hinein gegeben. Eine starke Durchmischung der Flüssigkeit verkleinert die Dicke des Films und wirkt somit ebenfalls beschleunigend auf die Diffusion. Läßt man letzteres aber einmal außer Betracht, so entscheidet das Konzentrationsgefälle im Flüssigkeitsfilm. Die Löslichkeit des zu absorbierenden Gases bestimmt also die Diffusionsgeschwindigkeit und infolge ihrer Temperaturabhängigkeit wiederum in erster Linie die Temperatur der Flüssigkeit. Treten dagegen chemische Reaktionen hinzu, so ist die Temperatur der Flüssigkeit für den Widerstand im Flüssigkeitsfilm und damit für die Absorptionsgeschwindigkeit nicht mehr von so großer Wichtigkeit.

Eine mathematische Formulierung der SO<sub>2</sub>-Absorptionstheorie ist größtenteils möglich, aber eine nutzbringende Anwendung in dieser Form für die Praxis ist infolge der großen Zahl der Faktoren so gut wie wertlos. Gefundene betriebliche Ergebnisse lassen sich aber auf Grund der Lehre vergleichen, und sofern man über genügende Betriebsergebnisse verfügt, gibt sie die Möglichkeit der rechnerischen Erfassung der verschiedenen Apparaturen je nach den Betriebsverhältnissen. Insbesondere für Neukonstruktionen ist sie in starkem Maße richtungweisend. Aus den von der Praxis her auftretenden Fragen sollen nachstehend drei elementare kurz behandelt werden.

1. Es ist zu klären, wie man in einem Kammersystem einen mit Nitrose beaufschlagten Turm und einen Sprühkreisel schaltet. Stellt man den Sprühkreisel hinter den Turm oder vor denselben, oder stellt man den Sprühkreisel noch vor die Kammern?

Ein mit Füllkörpern ausgestatteter Turm vermindert infolge der höheren Gasströmungsgeschwindigkeit den Diffusionswiderstand im Gasfilm. Man wird ihn von diesem Gesichtspunkt aus, immer dann benutzen, wenn es sich um Absorptionen von schwächerem Gas handelt, denn hier ist gerade die Diffusionsgeschwindigkeit im Gas außerst gering.

Die Gassirkulation in den Kammern ist von der Gartemperatur abhängig. Hohe Temperatur, also hoher SO<sub>2</sub>-Gehalt, verstärkt die Gasumwälzung. In den letzten Kammern, in denen der SO<sub>2</sub>-Gehalt niedrig ist, ist auch die Strömungsgeschwindigkeit der Gase gering. Dies wirkt sich für die SO<sub>2</sub>-Verarbeitung nachteilig aus, denn bei schwachem SO<sub>2</sub>-haltigem Gas wird zur Herabsetzung des in diesem Falle relativ höheren Widerstandes im Gasfilm gerade hier stärkere Gassirkulation, d. h. Verminderung des Widerstandes im Gasfilm gewünscht. Man wird den Turm also nach den Kammern einschalten.

Ein Sprühkreisel bringt vor allen Dingen eine Herabsetzung des Widerstandes im Flüssigkeitsfilm mit sich. Er wird also zweckmäßig für Absorptionen von hochprozentigen Gasen dienlich sein, dann gerade in diesem Fall müssen Absorptionsverfahren gewählt werden, die eine Hemmung der Absorptionsgeschwindigkeit durch den Flüssigkeitsfilm beseitigen. Man wird also derartige Apparaturen zu Anfang einer Bleikammeranlage, d. h., nach Möglichkeit noch vor oder zwischen die Kammern stellen. Die Betriebsergebnisse bestätigen dies.

2. Ist es erforderlich, einen mit starker Nitrose beaufschlagten Walzenkasten mit kalter Säure zu fahren?

Die Antwort lautet nein, denn bei starker Nitrose und bei ständiger Oberflächenerneuerung ist der Widerstand im Flüssigkeitsfilm, zumal wenn im Gas eine hohe NO-Konzentration herrscht, gering. Die SO<sub>2</sub>-Oxydation ist stark in die Oberfläche hinein verschoben und die Löslichkeit und damit die Flüssigkeitstemperatur tritt nicht so sehr für die Absorptionsgeschwindigkeit in den Vordergrund.

3. Man hat für den Betrieb einer Schwefelsäureanlage Walzenkästen und Türme zur Verfügung. Nimmt man nun die Türme als Gay-Lussac-Apparatur und die Walzenkästen als Produktionszone oder umgekehrt?

Diese Frage läßt sich nach Beantwortung der Frage 1 leicht klären. Die N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Absorption ist eine, infolge der Bildung von Nitrosylschwefelsäure, be-

gierige Absorption, während die  $\text{SO}_2$ -Absorption erst durch die oben erwähnten verschiedenen Absorptionen und Diffusionsvorgänge begieriger gestaltet werden kann. Man wird also für die Gay-Lussac-Apparatur diejenige Absorptionsmethode wählen, die den Widerstand im Gasfilm beseitigt, während man für die Produktionszone diejenige nehmen wird, die vor allen Dingen den Widerstand im Flüssigkeitsfilm aufhebt. Das heißt also, die Walzenkästen sind für die Produktionszone und die Türme für die Gay-Lussac-Zone zu nehmen. So erklärt es sich auch, daß das von Gay-Lussac eingeführte Absorptionsverfahren keinerlei prinzipielle Abwandlung durchgemacht hat und auch heute noch in Türmen durchgeführt wird.

Die aus der Praxis stammenden und oft sich scheinbar widersprechenden Ergebnisse finden somit ihre Erklärung. Je nach den vorliegenden Bedingungen kann einmal die Säuretemperatur, das andere Mal die Gasströmungsgeschwindigkeit usw. von ausschlaggebender Bedeutung sein. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß immer dann, wenn der größere Widerstand im Flüssigkeitsfilm liegt, mechanische Flüssigkeitszerstörer von Erfolg und im anderen Fall Absorptionsverfahren wie Türme für die Beseitigung des Widerstandes im Gasfilm zweckdienlich sind.

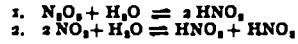
Absorption in Türmen ist also anzuwenden, wenn a) der Widerstand im Flüssigkeitsfilm relativ zum Gasfilm gering ist (begierige Absorption), bzw. wenn b) der Widerstand im Gasfilm relativ groß ist (niederprozentiges Gas).

Mechanische Flüssigkeitszerstörer wie z.B. die Ströder-Wäscher, Sprühkreisel usw. sind zu benutzen, wenn a) der Widerstand im Flüssigkeitsfilm größer ist, oder b) der Widerstand im Gasfilm infolge Absorption hochprozentiger Gase relativ niedrig liegt.

Durchdrücken der Gase durch die Flüssigkeit ist zweckmäßig, wenn der Widerstand ausgesprochen im Flüssigkeitsfilm liegt, wie es z. B. bei der Absorption von fast unverdünnten Gasen der Fall ist.

Verdünnung der Flüssigkeit hat nur dann einen Wert, wenn a) der Widerstand im Flüssigkeitsfilm und gleichzeitig b) der Widerstand im Gasfilm gering sind.

Bei der Wahl eines Verfahrens spielen neben diesen theoretischen Überlegungen selbstverständlich auch noch die technischen Gesichtspunkte eine Rolle und können die Entscheidung beeinflussen. In welcher Weise eine chemische Reaktion die Absorptionsgeschwindigkeit beeinflussen kann, ersieht man aus der Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_3$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ). Es sind folgende Teilvorgänge möglich:



Absorbiert man  $\text{N}_2\text{O}_3$  in konzentrierter Schwefelsäure, so wird Reaktion 1 durch Bildung von Nitrosylschwefelsäure stark beschleunigt und herrscht vor. Es entsteht kaum Salpetersäure. Ihr prozentualer Anteil steigt aber mit zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure. Nimmt man dagegen Natronlauge als Absorptionsflüssigkeit, so wird auch gleichzeitig Absorption 2 begierig, so daß neben Nitrit auch Nitrat entsteht. Aus dem zu absorbierenden Gas bleibt NO zum Schluß übrig. Die Kinetik der Reaktionen bestimmen also die anfallenden Produkte oder genauer gesagt das Verhältnis zueinander. Es ist sogar möglich, durch Änderung der physikalischen Absorptionsbedingungen auf das Verhältnis der entstehenden Substanzen einzuwirken.

In diesem Zusammenhang möchte ich nur kurz die geringe Bildung von Salpetersäure in Gay-Lussac-Türmen streifen. Das Verhältnis von Salpetersäure zur gebildeten Nitrosylschwefelsäure ist bei den verschiedenen Anlagen in der Hauptsache nicht so sehr von dem Oxydationsgrad der Stickoxide abhängig, sondern wird durch die Größe des Widerstandes im Gasfilm entschieden. Je größer er ist, desto mehr Salpetersäure entsteht. Ganz allgemein kann man sagen, je begieriger eine Absorption ist, desto stärker ist die Absorptionsgeschwindigkeit von der Gasströmungsgeschwindigkeit abhängig. Bei verschieden begierig verlaufenden Absorptionen ändert sich also auch das Verhältnis der Absorptionsgeschwindigkeiten mit der Gasströmungsgeschwindigkeit, oder bei verschiedenen Absorptionsmethoden mit dem Widerstand im Gasfilm.

Für den Fall, daß der Widerstand im Flüssigkeitsfilm liegt, wie also insbesondere bei allen physikalischen Absorptionen, ist es günstig, zwecks Herabsetzung desselben auf der Flüssigkeitsoberfläche die Absorptionsflüssigkeit gleichzeitig zu kondensieren, denn hierdurch wird das Hineindiffundieren der zu absorbierenden Komponenten in die Flüssigkeit unterstützt. Diese Dif-

fusion kann vollkommen außer Betracht gelassen werden, wenn der Sorbent und das Absorbens genau in dem gewünschten Verhältnis absorbiert, oder besser gesagt, kondensiert werden.

Umgekehrt liegt der Fall dagegen, wenn ein Gas zur Waschung mit Wasser in Berührung gebracht wird. Hier werden durch eine eventuelle Wasserkondensation die wasserlöslichen Gaskomponenten stärker herausgewaschen, was oft unerwünscht ist.

### Abhängigkeit der NO-Regenerierung von der $\text{SO}_2$ -Absorption

Neben der  $\text{SO}_2$ -Absorption muß sich das bei der Reaktion freiwerdende NO bevor es zu Nitrosylschwefelsäure absorbiert werden kann, mit Hilfe des Luftsauerstoffes oxydieren. Bei Kammeranlagen trat diese Regenerierung des NO im Hohlräum der Kammern gleichzeitig neben der  $\text{SO}_2$ -Absorption ein. Ähnlich ist es auch bei den verschiedenen Ausführungsformen des Verfahrens. Beim Turmverfahren wurde die Notwendigkeit der Einschaltung eines leeren Raumes erst später erforderlich und erkannt.

Wie bereits erwähnt, spielt neben der Belastung eines Systems der Salpetersäure-Verbrauch eine ausschlaggebende Rolle. Er ist beim Vergleich der verschiedenen Verfahren in keiner Weise abhängig oder proportional der Belastung, sondern bei Voraussetzung eines genügenden Gay-Lussac-Raumes einzig und allein abhängig von der richtigen Regenerierung. Bei stärkerer Belastung steigen die Schwankungen im System, und man muß deshalb für eine Regulierung der Regenerierung Sorge tragen. Ein Vorschlag geht dahin, nur einen Teil der Gase durch den Regenerierungsraum und den anderen Teil direkt zu führen. Durch Variation der Menge des direkt geführten Gasteiles kann man die Gesamt-oxydation regeln. Die Einstellung kann von Hand oder automatisch nach der Farbe der Endgase oder der Gastemperaturen erfolgen.

Diese Regulierung bringt gewisse Erfolge, doch sie faßt das Übel nicht an der Wurzel, denn es wird zwar die Oxydation des NO geregelt, aber nicht die Schwankungen in der  $\text{SO}_2$ -Aufarbeitung, durch die letzten Endes erst die Schwankungen in dem NO-Gehalt bedingt werden. Es ist auf jeden Fall günstiger durch Einbau von Stabilisatoren die  $\text{SO}_2$ -Aufarbeitung zu regulieren, womit dann gleichzeitig die Regenerierung geregelt wird. Derartige Stabilisatoren lassen sich in ihrem Ursprung bis auf den Kammerregulator zurückführen, wenn dieser auch einige Gesichtspunkte, wie gerade die Regenerierung nicht beachtete.

Dadurch, daß die  $\text{SO}_2$ -Verarbeitung in gewissem Bereich direkt proportional der NO-Konzentration ist, während die Oxydation des NO quadratisch steigt, ergeben sich in der Führung einer Anlage Schwierigkeiten. Liegen bei einer bestimmten Anlage alle 7 Veränderlichen für die  $\text{SO}_2$ -Absorption fest, und ändert man nun die Produktionshöhe durch Veränderung der NO-Konzentration, so tritt ein Mißverhältnis zwischen der  $\text{SO}_2$ -Aufarbeitung und der Regenerierung ein. Versucht man z. B. in einer Kammeranlage durch große Steigerung der NO-Konzentration die Produktion über ein bestimmtes Maß zu steigern, so ist entweder bei vollkommener Aufarbeitung des  $\text{SO}_2$  das NO über das stöchiometrische Gemisch  $\text{NO} \times \text{NO}_2$  hinaus oxydiert, oder bei richtiger Regenerierung das  $\text{SO}_2$  noch nicht aufgearbeitet. Der Praktiker weiß sich in der Regel zu helfen. Er schafft Oberfläche, sorgt für stärkere Gasdurchwirbelung, die sich in den Kammern teilweise selbst einstellt, verstärkt die Turmberieselung usw. Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich, daß bei Festliegen der 6 Veränderlichen nur eine bestimmte NO-Konzentration richtig sein kann. Verändert man sie, muß man auch eine der übrigen Varianten ändern. Dies ist der Kernpunkt aller das NO-Verfahren berührenden Fragen. Der Praktiker hat sie bisher auf Grund seiner Erfahrungen lösen können, eine Begründung konnten alle bisher bekannten Theorien nicht geben. Sie hatten deshalb auch auf die Entwicklung des Verfahrens keinen direkten Einfluß nehmen können.

Zu erwähnen wäre in diesem Zusammenhang noch, die von mir für die Beurteilung von Füllkörpern eingeführte Verhältniszahl der Oberfläche zum leeren Hohlräum zwischen den Füllkörpern, d. h. also, die je Liter Hohlräum vorhandene  $\text{m}^2$  Oberfläche. Die Oberfläche ist für die  $\text{SO}_2$ -Aufarbeitung und der Hohlräum für die NO-Regenerierung verantwortlich. Je größer die Oberfläche pro Liter Hohlräum ist, desto stärker wird die

$\text{SO}_2$ -Absorption gefördert, und desto schwächer ist die Regenerierung und damit auch die Wiederabsorption des  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Die Konzentration der Stickoxyde im Gas steigt somit. Die Verhältniszahl ist ein Maßstab für die höchst erreichbare NO-Konzentration im Gas. Ähnlich der Oberfläche sind natürlich auch noch die Gasströmungsgeschwindigkeit usw. zu berücksichtigen.

Das Verhältnis von Oberfläche zu Hohlraum ist nicht nur für Füllkörper, sondern auch für alle anderen Apparaturen von Einfluß, sofern Oberflächenreaktionen und homogene Gasreaktionen parallel laufen. In dieser Hinsicht sei auf die Wasserdampfkondensation aus den  $\text{NH}_3$ -Verbrennungsgasen von Salpetersäureanlagen verwiesen. Das überschüssige Wasser muß unter Vermeidung von  $\text{HNO}_3$ -Kondensation durch Abschrecken aus den Gasen entfernt werden, was in Gaskühlern mit großer Geschwindigkeit erfolgreich durchgeführt wird. Auch bei diesen Kühlern ist die Verhältniszahl von Oberfläche zu Hohlraum groß. Die Wasserdampfkondensation entspricht hier der  $\text{SO}_2$ -Absorption. Ihre Begünstigung durch die Beseitigung des Widerstandes im Gasfilm hat zur Folge, daß das Wasser niedergeschlagen wird, bevor sich das NO zu  $\text{NO}_2$  oxydieren und damit  $\text{HNO}_3$  bilden kann.

### Die Fortschritte des NO-Verfahrens

Die Zeit, die die Gase zur Verarbeitung in den verschiedenen Systemen verbleiben, gibt ein ungefähres Bild. Sie konnte von einigen Stunden auf 3–5 min heruntergesetzt werden. Ein anderer Vergleichsmaßstab ist die pro  $\text{m}^3$  nutzbaren Raumes erzielte Schwefelsäure-Menge. Läßt man die ersten Anlagen außer Betracht, so findet man eine Steigerung von 6 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60° Bé pro  $\text{m}^3$  in 24 Stunden beim klassischen Kammersystem um 1900 auf 100 kg beim modernen Turmsystem. Die Erfolge sind also recht beachtlich. Die erwähnten Maßnahmen haben aus der physikalischen Absorption von  $\text{SO}_2$  in Wasser eine begierige Reaktion gemacht. Die auf das NO-Verfahren angewandte Mühe hat es so ermöglicht, dieses alte Verfahren immer wieder weiter zu entwickeln, so daß es sich dem Kontaktverfahren gegenüber behaupten konnte. Durch die neueren Erkenntnisse wird nun auch Licht auf die kinetische Seite der einzelnen Vorgänge geworfen, wodurch weitere Entwicklungsmöglichkeiten entstehen. Bei dem modernen NO-Verfahren

ist die NO-Konzentration im Gas und der Nitrose-Umlauf mit den übrigen die  $\text{SO}_2$ -Absorption bestimmenden Faktoren, wie die Oberfläche usw. abgestimmt. Die Entwicklung des modernen NO-Verfahrens, mit stark intensivierter  $\text{SO}_2$ -Absorption unter gleichzeitiger geregelter NO-Regenerierung, d. h. mit erhöhter Belastung unter Senkung des Salpetersäure-Verbrauches, wird in den kommenden Jahren dem Kontaktverfahren wieder eine schärfere Konkurrenz bereiten. Es kommt noch hinzu, daß durch die Beendigung des Krieges die Wirtschaftlichkeit wieder in weitaus größerem Maße eine Rolle spielen wird. Das Verhältnis der erzeugten Säure nach den beiden Verfahren wird sich somit nicht nur in Deutschland, sondern auch in der übrigen Welt zu Gunsten des NO-Verfahrens verschieben, zumal das Turmverfahren für die Verarbeitung von Gasen von 1,5–2,5 Vol.-%  $\text{SO}_2$  und von in der  $\text{SO}_2$ -Konzentration und Gasmenge stark schwankenden Gasen konkurrenzlos ist, und vielfach erst die Aufarbeitung von Abgasen möglich macht.

### Zusammenfassung

1. Es wird ein kurzer Überblick über die Entwicklung des NO-Verfahrens gegeben und gezeigt, wie die aus der Praxis gefundenen reaktionskinetisch bestimmenden Faktoren auf die Ausgestaltung des Verfahrens Einfluß genommen haben.

2. Die bisherigen Theorien reichten für die Erklärung der aus der Praxis gefundenen Ergebnisse nicht aus. Unter Benutzung der „Zweifilmhypothese“ wird eine neue  $\text{SO}_2$ -Absorptionstheorie entwickelt, nach der alle Diffusions- und Absorptionsvorgänge, die die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Oxydation in die Flüssigkeitsoberfläche hinein verschieben, reaktionsbeschleunigend auf die  $\text{SO}_2$ -Absorption einwirken. Die große Zahl der bestimmenden Faktoren sind die Ursache für die mannigfachen Erscheinungsformen des NO-Verfahrens.

3. Es werden sämtliche Absorptionsverfahren besprochen. Man findet sie in den verschiedenen Verfahrensabwandlungen des NO-Verfahrens wieder. Die zweckdienlichste Anwendung der verschiedenen Absorptionsverfahren wird erörtert, und eine kurze Verwendung der Lehren für das NO-Verfahren gegeben.

4. Neben der  $\text{SO}_2$ -Absorption spielt für die Wiedergewinnung der Stickoxyde ihre Regenerierung eine wesentliche Rolle. Die Zusammenhänge zwischen diesen beiden Vorgängen werden geklärt. Die  $\text{SO}_2$ -Absorption ist in einem anderen Grade von der NO-Konzentration als die Regenerierung abhängig. Es können sich Mißverhältnisse zwischen den beiden Vorgängen ausbilden, die sich in einem erhöhten Salpetersäure-Verbrauch ausdrücken.

Eintrag am 20. März 1947. [A 72]

## Geschichte der technischen Indigosynthese in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik

Von Dr. K. HOLZACH, Neckargemünd b. Heidelberg

Im Jahre 1897 waren die Arbeiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur technischen Indigosynthese soweit abgeschlossen und die Fabrikationen aufgebaut, daß zur Ausgabe des Indigo BASF geschritten werden konnte. Es sind also 50 Jahre seit diesem für die chemische Großindustrie so wichtigen Ereignis vergangen und es erscheint angezeigt, die Arbeiten, die in diesem Zeitraum geleistet worden sind, im Zusammenhang darzustellen und dabei der Männer dankbar zu gedenken, welche diese gewaltige Arbeit geleistet haben.

Zu Beginn der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts hatte Adolf Baeyer durch seine berühmten Forschungen die Konstitution des Indigos, des damals wichtigsten aller Textilfarbstoffe, festgestellt und eine Anzahl schöner Synthesen aufgefunden. Zwei dieser Aufbaumethoden sind längere Zeit in Ludwigshafen eingehend bearbeitet worden, um zu versuchen, sie für die Großfabrikation einzuführen<sup>1)</sup>.

Das erste Verfahren geht vom Zimtsäureäthylester aus, welcher mit konz. Salpetersäure nitriert wird, wobei sich o- und p-Nitrozimtsäureester bilden, die mit Hilfe von Alkohol getrennt werden. Der o-Ester wird verseift und durch Bromierung in die Dibrom-Verbindung verwandelt, aus der durch Behandlung mit Natronlauge die o-Nitrophenylpropionsäure entsteht. Durch Einwirkung milder Reduktionsmittel in Gegenwart von Alkali geht diese in Indigo über. In Ludwigshafen wurde die Nitrophenylpropionsäure am Ende der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts eine Zeitlang dargestellt und zur Verwendung im Zeugdruck empfohlen. Hierzu wurde sie mit xanthogensaurem Natrium und Borax oder mit Traubenzucker und Alkali gemischt, auf Baumwollstoff aufgedrückt und der Indigo durch Dämpfen entwickelt. Das Verfahren wurde nur kurze Zeit (von 1889–93) benutzt und zwar bei der elsässischen Zeugdruckerei von Koecklin Frères.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 2254 [1880].

Der aus der o-Nitrophenylpropionsäure erhältliche Indigo war zu teuer, um als Wettbewerber mit natürlichem Indigo auftreten zu können.

Die weitere Synthese von Indigo, bei der der Versuch, sie in die Technik einzuführen, gemacht worden ist, ist die von v. Baeyer und Drewsen; sie geht von o-Nitrobenzaldehyd aus, der mit Aceton zum o-Nitrophenylmischsäuremethylketon kondensiert wird, welches in Gegenwart von Alkali weiter in Indigo übergeht<sup>2)</sup>. Während die Ausbeuten bei dem Nitrophenylpropionsäure-Verfahren gering sind, kann man bei der eben genannten Methode hohe Ausbeuten erreichen, aber der o-Nitrobenzaldehyd ist ein zu teures Vorratssprodukt. In den verschiedensten Fabrikatorien, so auch in denen von Höchst und Ludwigshafen wurde lange und eifrig daran gearbeitet, für o-Nitrobenzaldehyd ein befriedigendes technisches Verfahren zu erhalten. Für die Herstellung von mit Natur-Indigo wettbewerbsfähigem synthetischen Indigo war sie also nicht geeignet, aber für Sonderzwecke wurde eine Zeitlang die Bisulfit-Verbindung des o-Nitro-phenylmischsäuremethylketons verwendet, welche auf Kattun aufgedrückt durch Dämpfen in Indigo übergeht<sup>3)</sup>.

1890 zeigte Karl Heumann, daß Indigo entsteht, wenn man Phenylglycin, welches leicht aus Chloressigsäure und Anilin erhältlich ist, mit Ätzalkali verschmilzt<sup>4)</sup>. Die entsprechenden Patente wurden auf die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und die Höchster Farbwerke übertragen. Da die Ausbeute zunächst nur etwa 4% betrug und auch durch weitere intensive Bearbeitung mit den damaligen Mitteln nicht auf über 10% d. Th. gesteigert werden konnte, mußte ein anderer Weg zum Indigo gefunden werden, den die Werksleitung in der zweiten Heumannschen Synthese sah, die von Phenylglycin-o-carbonsäure

<sup>2)</sup> DRP. 19768, Friedländer, Fortschr. 1, 140; DRP. 48722, Friedländer, Fortschr. 2, 98; A. v. Baeyer u. V. Drewsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 2856 [1882]; 16, 2205 [1883].  
<sup>3)</sup> Eugen Fischer u. Oppermann 1892, DRP. 73377, Friedländer, Fortschr. 3, 286.  
<sup>4)</sup> DRP. 54626, Friedländer, Fortschr. 2, 100.