

# Energiegeschichtliche Aspekte der Schwefelsäurefabrikation: Von der Vitriolbrennerei zum Wärmekraftwerk

Friedhelm Schmieding, Institut für Anorganische Chemie der  
Universität, Niederurseler Hang, 6000 Frankfurt am Main

Die Beschäftigung mit energetischen Aspekten der Geschichte der chemischen Industrie verspricht aus mindestens zwei Gründen für den Fall der Schwefelsäure lohnend zu sein. Zum einen spielte die Schwefelsäure von Beginn an innerhalb der chemischen Industrie eine zentrale Rolle: So wies etwa Justus Liebig in seinen *Chemischen Briefen* auf die enge Korrelation zwischen der Schwefelsäurekonsumtion und dem Entwicklungsstand der chemischen Industrie eines Landes hin.<sup>1</sup> Zum anderen sind die Reaktionen, die mit Schwefel oder Pyrit als Edukt Schwefelsäure bilden, stark exotherm und exergonisch. Diese thermochemische Ausnahmestellung der Schwefelsäure innerhalb der chemischen Industrie ermöglichte den Wandel der energieintensiven ersten Fabriken zu Wärmekraftwerken im Stoff- und Energieverbund moderner Chemiegroßbetriebe. Am Beispiel der Schwefelsäure wird im folgenden aufgezeigt, wie sich die Energiebilanz der Produktion einer Grundchemikalie der chemischen Industrie quantitativ veränderte und welche Zielsetzungen und verfahrenstechnischen Innovationen dieser Entwicklung in den letzten zwei Jahrhunderten zugrunde lagen.

## 1. Die Vitriolölbrennerei

Die Vitriolöl- oder Oleumbrennerei war das energetisch aufwendigste Verfahren, Schwefelsäure zu produzieren, gleichzeitig bis an das Ende des 19. Jahrhunderts das einzige, das hochkonzentrierte Säure und Oleum lieferte. Besonders interessant war das Produkt der Vitriolbrenner für die Wollfärber, konnten sie doch durch Auflösen des Indigos in konzentrierter Schwefelsäure den Farbstoff Sächsisch Blau erzeugen.<sup>2</sup>

Schwerpunkte der Oleumproduktion lagen am Ende des 18. Jahrhunderts im Harz sowie im sächsischen und böhmischen Erzgebirge.<sup>3</sup> Die dort betriebene Oleumbrennerei war ein umständlicher und zeitintensiver, für die durch Schwefel-

trioxid belästigten Arbeiter ein sicherlich auch gesundheitsgefährdender Vorgang.<sup>4</sup>

Der Rohstoff der Vitriolbrennerei, pyrithaltiger Vitriolschiefer, lagerte jahrelang im Freien auf einer Halde. Während dieser Zeit oxidierte der Luftsauerstoff den Pyrit, also das Eisensulfid  $\text{FeS}_2$ , zum Eisenvitriol,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Neben dem Schwefel wurde dabei zum Teil auch das Eisen - zur dreiwertigen Form - aufoxidiert. Die löslichen Bestandteile des verwitterten Haldenmaterials, darunter Eisensulfat, laugte man schließlich mit Wasser aus. Durch Kochen der Lauge und Calcinieren des Niederschlags aus "rohem Vitriolstein" wurde der sogenannte "calcinierte Vitriolstein" erhalten, der zum größten Teil aus Eisen(III)-sulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , bestand. Die endotherme Zersetzung des Vitriolsteins geschah in Galeerenöfen, die einige hundert tönernerne Retorten erhitzen. Produkte dieser Zersetzung waren Schwefeltrioxid und der Abbrand des Vitriolsteins, Eisen(III)-oxid, der als Pigment vermarktet wurde.<sup>5</sup> Das Schwefeltrioxid wurde in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und bildete Schwefelsäure beliebiger Konzentration.<sup>6</sup>

Während die erreichbare Säurekonzentration sehr erfreulich und dem Absatz förderlich war, bereitete der horrende Energieverbrauch den Brennern Kopfzerbrechen. Der Brennmaterialverbrauch betrug in Böhmen - etwa in den sechziger Jahren des 19. Jahrhunderts - ungefähr  $16.000 \text{ kJ/mol SO}_3$ .<sup>7</sup> Diese Angabe bezieht sich nur auf das Kernstück des Prozesses, die Pyrolyse des calcinierten Vitriolsteins. Hinzu kam der Energieverbrauch, den das Eindampfen der eisenvitriolhaltigen Haldenlauge sowie das Calcinieren des rohen Vitriolsteins erforderten. Alles in allem kann man zumindest für die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts mit einem Energiebedarf um  $20.000 \text{ kJ/mol SO}_3$  in der Oleumbrennerei rechnen (IX).<sup>8</sup>

Die Vitriolbrenner waren daher auf günstig gelegene Lagerstätten des Vitriolschiefers und billige Brennmaterialien angewiesen. In idealer Weise waren diese Bedingungen im industriearmen, doch holz- und kohlereichen Böhmen erfüllt,<sup>9</sup> wohin sich im Laufe des 19. Jahrhunderts der Schwerpunkt des Gewerbes verlagerte und wo die Firma des Johann David Starck (1770-1841) eine Monopolstellung auf dem Oleummakart aufbauen konnte. Die in die Firmenstruktur eingegliederten Kohlebergwerke lieferten Brennstoff im Überfluß.<sup>10</sup>

Die herausragende Bedeutung der Oleumbrennerei für die Herstellung rauchender Schwefelsäure wuchs weiter an, als in den siebziger Jahren die Teerfarbenindustrie auf den

begrenzten Oleummarkt drängte. Die für die expansiv orientierten Kunden des böhmischen Unternehmens bedrückende Monopolstellung ließ die Suche nach Alternativen zur Oleumbrennerei sehr attraktiv erscheinen.

Die Suche hatte Erfolg. Das Winklersche Verfahren und die großtechnische Kontaktkatalyse verdrängten bis zum Jahre 1900 die böhmische Oleumherstellung.<sup>11</sup> Vor einer näheren Betrachtung dieser kontaktkatalytischen Verfahren ist es jedoch nötig, auf die Bleikammertechnik einzugehen, im 19. Jahrhundert das Standardverfahren, Schwefelsäure industriell zu erzeugen.

## 2. Die ersten Bleikammern 1750-1830

Anders als im erzgebirgischen Raum verfeinerte man in England die Technik, Schwefelsäure durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter zu gewinnen.

Auf technologisches Neuland wagten sich dabei im Jahr 1746 in Birmingham John Roebuck (1718-94) und Samuel Garbett (1715-1803). Sie wandten sich vom bislang verwendeten Glas als Konstruktionsmaterial ab und dem ebenfalls gegen verdünnte Schwefelsäure resistenten Blei zu.<sup>12</sup> Von einem Holzrahmen getragen, nahmen die Abmessungen der Bleikammern im 19. Jahrhundert schnell zu: Große Schwefelsäurefabriken der zweiten Jahrhunderthälfte verfügten über mehrere mit Blei ausgekleidete Hallen. In mehreren Durchgängen wurde in der Bleikammer zuerst Schwefel mit Salpeter verbrannt und anschließend die Kammer belüftet. Das am Boden vorgelegte Wasser reicherte sich mit der gebildeten Schwefelsäure an, bis diese "Kammersäure" hinreichend stark erschien, ohne allzu großen Aufwand durch Eindampfen in Bleipfannen und Glasgeräten weiter konzentriert zu werden.

Das Bleikammerverfahren umfaßt, grob eingeteilt, zwei Schritte.<sup>13</sup> Zunächst wird Schwefel, alternativ im 19. Jahrhundert auch Pyrit, zu Schwefeldioxid verbrannt. Die anschließende Oxidation des Dioxids zu Schwefelsäure bedarf der katalytischen Beschleunigung, die durch nitrose Gase in schwefelsaurer Lösung bewerkstelligt wird.<sup>14</sup> Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Absorption des Schwefeldioxids durch die flüssige Phase. Der Bleikammerprozeß liefert nur verdünnte Säure bis zu einem Gehalt von 70%  $H_2SO_4$ , weil bei höheren Konzentrationen die Bildungsgeschwindigkeit stark abfällt.

In den Beschreibungen der frühen Bleikammertechnik des 18. und beginnenden 19. Jahrhunderts finden sich keine Angaben,

die auf eine äußere Wärmezufuhr hindeuten.<sup>15</sup> Man kann vielmehr annehmen, daß die ersten Bleikammern autotherm betrieben wurden.

Die Produktion von Schwefelsäure verbrauchte in der Zeit zwischen etwa 1750 und 1830 meist keine Primärenergieträger wie Holz oder Kohle. Die mit einem Gehalt von 30-35%  $H_2SO_4$  produzierte Säure wurde jedoch in der Regel auf 50-60% aufkonzentriert.<sup>16</sup> Der Energieverbrauch der Konzentrierung läßt sich auf etwa 1000-1750 kJ/mol  $H_2SO_4$  abschätzen (I).<sup>17</sup> Für die um 1800 einsetzende Anwendung in der Sodafabrikation, die zum Hauptabnehmer in der ersten Jahrhunderthälfte wurde, mußte im frühen 19. Jahrhundert die meist mit 40-55%  $H_2SO_4$  hergestellte Säure auf 60-70% konzentriert werden.<sup>18</sup> Schätzungsweise 500-1150 kJ/mol  $H_2SO_4$  wurden zu diesem Zweck aufgewendet (II).

### 3. Wasserdampf und Abwärmenutzung 1820-1860

Im Zeitraum zwischen 1820 und 1860 verbesserten sich durch eine Reihe technologischer Innovationen die Produktionsleistung und die Ausbeute des Bleikammerprozesses erheblich, während die Konzentration der hergestellten Säure anstieg. Die Auswirkungen auf den spezifischen Energieverbrauch waren gleichfalls bedeutend.

Statt der am Boden der Kammern vorgelegten Wasserschicht wurde seit dem frühen 19. Jahrhundert Wasserdampf in die Kammern eingeblasen. Der Energieverbrauch erhöhte sich dadurch von 0 auf schätzungsweise 400-800 kJ/mol  $H_2SO_4$  (III).<sup>19</sup> Die dramatische Verschlechterung der Realenergiebilanz machte jedoch Sinn, da die Speisung der Kammern mit Dampf so reguliert werden konnte, daß 55-70%ige Schwefelsäure direkt anfiel, was für die hauptsächlichlichen Verwendungszwecke der Säure in der Chlor- und Soda-Industrie ausreichte.<sup>20</sup> Der nachträgliche Konzentrationsprozeß wurde daher überflüssig. Die Ausbeute und der Ausstoß der Kammern erhöhten sich gleichfalls. Bezieht man sich auf die gebrauchsfertig konzentrierte Schwefelsäure, stellt sich daher der Einsatz von Kohle in der frühen Bleikammertechnik tatsächlich als eine erste Energiesparmaßnahme in der Schwefelsäureindustrie dar.

Gegen die Jahrhundertmitte hin wurden die isoliert betriebenen Bleikammern zu einem kontinuierlich<sup>21</sup> geführten System<sup>22</sup> zusammengefaßt. Die Kontinuität der Prozeßführung erhöhte den Durchsatz und damit die Produktionsleistung. Die Reihenschaltung einzelner Kammern zu einem Bleikammersystem intensivierte die Vermischung der gasförmigen Reak-

tanden Schwefeldioxid, Sauerstoff und Stickoxide und den Kontakt dieser Gase mit der flüssigen Phase aus stickoxidhaltiger Schwefelsäure. Die Geschwindigkeit<sup>23</sup> und vermutlich auch die Ausbeute der Gesamtreaktion erhöhten sich dadurch.

In den gleichen Zeitabschnitt fallen auch die ersten Ansätze einer Dampferzeugung durch Nutzung der Abhitze des Schwefelofens. Weil die Kesselbleche zu stark angegriffen wurden und den Schwefelsäurefabrikanten die Dampferzeugung nicht regelmäßig genug erschien,<sup>24</sup> verschwand diese energiesparende Einrichtung - zunächst - wieder aus der chemischen Technik.

#### **4. Bleikammersysteme und Rückgewinnung der Stickoxide 1860-1920**

Für die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts sind Quellen über den realen Energieverbrauch vorhanden und belegen einen mittleren spezifischen Wert von rund 400 kJ/mol  $H_2SO_4$  für Anlagen ohne ein Recycling der Stickoxide (IV).<sup>25</sup> Seit den siebziger Jahren wurde allerdings der Verbund aus Gay-Lussac- und Gloverturn, der die Stickoxide im Kreis führte, immer häufiger installiert und gehörte in den neunziger Jahren zur Standardausrüstung der Bleikammeranlagen.<sup>26</sup> Der Verbrauch an Stickoxiden sank infolgedessen erheblich, weil diese aus den Abgasen der Kammern ausgewaschen und, mit frischen Röstgasen vermischt, wieder in das System eingebracht wurden.

Gleich drei positive Nebeneffekte verbanden sich mit dem Betrieb des Gloverturns:<sup>27</sup> Kammersäure mit nur etwa 60%  $H_2SO_4$  wurde ohne externen Energieaufwand durch die heißen Röstgase auf 80% aufkonzentriert. Das dabei verdampfte Wasser trat mit den Stickoxiden in das Kammersystem ein. Demzufolge reduzierte sich die unter Kohleverbrauch im Kessel zu erzeugende Dampfmenge. Schließlich erhöhte sich die Lebensdauer der Bleikammern, da sie durch die gekühlt einströmenden Röstgase thermisch geringer belastet wurden. Allerdings mußten große Säuremengen innerhalb der Anlage umgepumpt werden.

Insgesamt ergab sich im betrachteten Zeitraum für Anlagen mit einer Stickoxidrückführung ein spezifischer Energieverbrauch zwischen etwa 330 und 690 kJ/mol  $H_2SO_4$  (VI).<sup>28</sup> Sollte in einer Anlage ohne Gloverturn 80%ige Schwefelsäure erzeugt werden, mußte zusätzlich zum Energiebedarf der Bleikammeranlage Primärenergie in die Konzentrierung inve-

stiert werden, so daß der gesamte Energieverbrauch auf 700-1000 kJ/mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anstieg (V).<sup>29</sup>

## 5. Die Intensivsysteme 1910-1950

Die Konkurrenz des kontaktkatalytischen Prozesses nötigte den Betreibern der konventionellen Bleikammeranlagen um die Wende zum 20. Jahrhundert eine rationellere Nutzung des Reaktionsraumes ab. Maßnahmen zu einer solchen Intensivierung waren u.a. eine erhöhte Stickoxidkonzentration und der Einsatz von Ventilatoren, die den Gasstrom in den Kammern beschleunigten;<sup>30</sup> schließlich ersetzten in den "Turmsystemen" mit Schwefelsäure berieselte Füllkörpertürme die bis dahin allein gebräuchlichen leeren Kammern.<sup>31</sup>

Die auf den Kammerraum bezogene spezifische Schwefelsäureproduktion erhöhte sich dadurch um das dreißigfache.<sup>32</sup> Die Reaktionswärme wurde dementsprechend auf deutlich verkleinertem Raum frei und mußte abgeführt werden. Der zu Beginn des 19. Jahrhunderts erstmals in den Bleikammern eingesetzte Wasserdampf wurde unter den intensivierten Prozeßbedingungen entbehrlich: Fein zerstäubtes Wasser ersetzte den Dampf und kühlte die Reaktionsräume.<sup>33</sup> Der Energieverbrauch je Produktionseinheit sank infolgedessen rapide und pendelte sich zwischen 50 und 100 kJ/mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein (VIII).<sup>34</sup>

## 6. Das Winkler-Verfahren 1880-1890

Der steigende Bedarf an hochkonzentrierter Schwefelsäure forcierte gegen Ende des 19. Jahrhunderts die Suche nach Alternativen zur Vitriolölbrennerei.

1875 beschrieb Clemens Winkler (1838-1904) ein Verfahren, Schwefelsäure über eine heterogene Katalyse am Platinkontakt zu synthetisieren.<sup>35</sup> Winkler setzte ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen  $\text{SO}_2$  und Sauerstoff ein, um eine weitgehende Umsetzung der gasförmigen Reaktanden zu erzielen. Um dieses Eduktgemisch zu erhalten, wurde konzentrierte Säure thermisch zu Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser zerlegt und anschließend das Wasser entfernt.

Inbesondere die Säurespaltung machte das Winkler-Verfahren sehr energieaufwendig. Alles in allem waren etwa 6000 kJ/mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu veranschlagen, sollte aus Schwefel oder Pyrit nach dem Umweg über aufkonzentrierte Kammerensäure schließlich Oleum nach dem Winkler-Verfahren entstehen (X).<sup>36</sup> Zwar wirkt dieser Aufwand enorm im Vergleich zu den

Werten, die im Bleikammerverfahren üblich waren, doch nimmt er sich noch bescheiden gegen den Energieverbrauch aus, mit dem man in Böhmen in der Oleumbrennerei rechnete.

Als Folge der Anwendung des Winkler-Verfahrens sank bereits Ende der siebziger Jahre der Preis für Oleum auf etwa den dritten Teil des noch 1875 zu Zeiten des böhmischen Monopols üblichen.<sup>37</sup>

## 7. Das Kontaktverfahren 1890-1990

In den achtziger Jahren des 19. Jahrhunderts hatten Forschungen bei der BASF und den Farbwerken Hoechst zum Ziel, Schwefelsäure direkt aus Pyrit kontaktkatalytisch herzustellen.<sup>38</sup> Bei der Umsetzung in den technischen Maßstab erwies sich die Verschmutzung und Vergiftung der Platinkatalysatoren als das Hauptproblem. Eine intensive Reinigung der Röstgase von Flugstaub und insbesondere von Arsen beseitigte dieses Hindernis, so daß um 1890 die ersten Kontaktanlagen Oleum ohne den Umweg über das Kammerverfahren produzierten.<sup>39</sup>

Im Kontaktverfahren<sup>40</sup> wurden Röstgase über fein verteiltes Platin geleitet, das die Oxidation des Schwefeldioxids katalysiert. Zur Beschleunigung der Reaktion waren die Kontaktöfen, in denen das Dioxid mit Platin in Berührung kam, beheizbar. Konzentrierte Schwefelsäure absorbierte das gebildete Schwefeltrioxid.

Der laufende Betrieb der Anlage erforderte Energie. Mechanische Arbeit war notwendig, um Pumpen und Gebläse für den Transport von flüssiger Säure und von Gasen zu betreiben. In einigen Röstöfen wurde das Röstgut mechanisch bewegt. Die Röstgase wurden gekühlt und naß gereinigt sowie nach 1910 auch durch Elektrofiltration von Flugstaub befreit.<sup>41</sup> Die Kontaktöfen wurden beheizt. Der Anteil dieser Heizkosten am gesamten Energieverbrauch des Verfahrens betrug um 1900 ein Drittel, also etwa 200 kJ/mol  $H_2SO_4$ .<sup>42</sup>

Die Wärme der exothermen Reaktionen wurde an verschiedenen Stellen der Anlage freigesetzt. Das Verbrennen des Schwefels oder das Rösten des Pyrits setzte Abhitze frei, die zum Teil mit den Röstgasen abgeführt wurde. Die Reaktionswärme der katalytischen Oxidation zu Schwefeltrioxid erhitze die Kontakte und das gasförmige Produkt. Die Absorption des Schwefeltrioxids in konzentrierter Schwefelsäure setzte weitere Energie in Form von Wärme frei. Im Laufe der wärmetechnischen Entwicklung des Kontaktverfahrens im 20. Jahrhundert wurden diese Abhitze potentiale sukzessive nutz-

bar gemacht. Schon in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts bediente man sich der heißen Röstgase und der gasförmigen Produkte der Katalyse, um die kalt gereinigten Röstgase auf die Betriebstemperatur der Kontakttöfen zu erhitzen: Durch eine "zielbewusste Entfernung der überschüssigen und schädlichen Reaktionswärme"<sup>43</sup> konnte die Temperatur des Kontaktes in einem für die Produktionsleistung und die Ausbeute optimalen Bereich gehalten werden. Eine Zusatzheizung war allerdings auch im ersten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts noch unverzichtbar.<sup>44</sup>

Der Einsatz von Pyrit als Edukt anstelle der konzentrierten Säure brachte energetisch im Vergleich zum Winkler-Verfahren einen großen Fortschritt: Um 1900 wurden etwa 500-700 kJ/mol  $H_2SO_4$  in Form von Primärenergie eingesetzt (XI).<sup>45</sup> Damit war in den Kontakthanlagen des beginnenden 20. Jahrhunderts die reale Energiebilanz zwar schlechter als in den Bleikammeranlagen. Dies gilt jedoch nicht dann, wenn man den zusätzlichen Energieaufwand für eine Konzentration der Kammerensäure auf 80%  $H_2SO_4$  oder höher berücksichtigt: In diesem Fall waren, wie weiter oben erwähnt, mindestens 700-1000 kJ/mol  $H_2SO_4$  aufzubringen.

Spätestens in den dreißiger Jahren gehörte die Dampferzeugung durch die Abwärme der Schwefelbrenner zum Standard moderner Schwefelsäurefabriken. Der Wärmehaushalt der Kontakttöfen war so weit stabilisiert, daß ein zusätzlicher "Erhitzer" für das Eduktgemisch nur bei Inbetriebsetzung der Anlage benötigt wurde. Der spezifische Energiebedarf sank infolgedessen drastisch. Für Kontakthanlagen auf Schwefelbasis verschwand er annähernd, weil der erzeugte Dampf den Energiebedarf der mechanischen Hilfsaggregate deckte.<sup>46</sup> Gegen Ende der vierziger Jahre wandelten sich Schwefelsäurebetriebe zu energieliefernden Einrichtungen, falls sie Schwefel als Rohstoff heranzogen (XII).<sup>47</sup>

Anlagen auf Pyritbasis arbeiteten dagegen energetisch ungünstiger. Die Konstruktion der Röstöfen stand in der ersten Jahrhunderthälfte einer Dampferzeugung aus Abhitze wie im Fall der Schwefelbrenner noch entgegen. In den fünfziger Jahren setzten neue Röstöfen nach dem Prinzip der Wirbelschichttechnik die Energie der Pyritverbrennung auf kleinerem Raum frei, was deren Verwertung zur Erzeugung von Wasserdampf ermöglichte.<sup>48</sup> Das neue Röstverfahren fand rasch viele Anwender.<sup>49</sup> Kontakthanlagen übernahmen in den folgenden Jahren innerhalb der chemische Werke zunehmend die Funktion von Wärmekraftwerken.<sup>50</sup>

Bis in die siebziger Jahre beschränkte sich die Verwertung der Abwärme auf die Verbrennung von Schwefel oder Pyrit und die Oxidation zum Trioxid. Berücksichtigt man den Eigenver-

brauch der Anlagen, wurde ein Überschuß von etwa 230-280 kJ/mol  $H_2SO_4$  als Hochdruckdampf an andere Prozesse abgegeben oder zur Stromerzeugung eingesetzt.<sup>51</sup> Seit Ende der siebziger Jahre wurde auch die Absorptionswärme des Schwefeltrioxids in konzentrierter Schwefelsäure zur Energierückgewinnung herangezogen, so daß bis zu 360 kJ/mol  $H_2SO_4$  nutzbar wurden (XIII).<sup>52</sup>

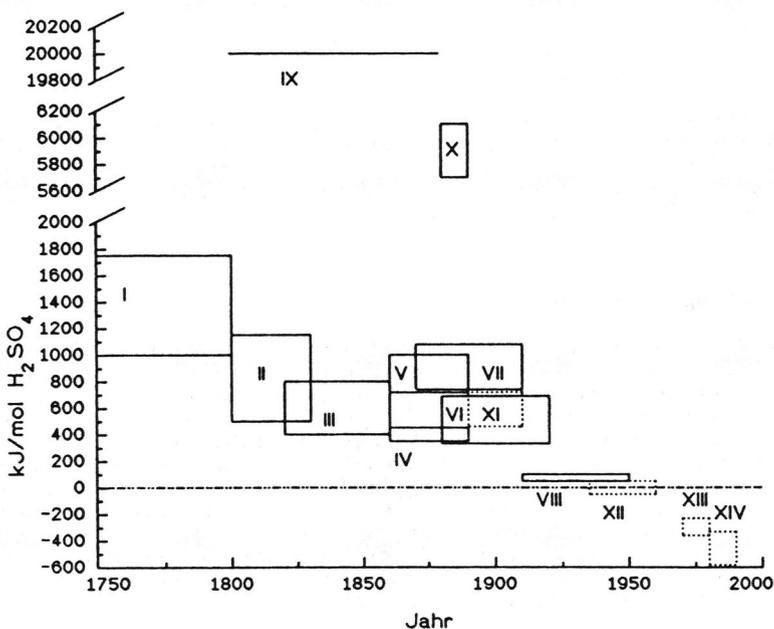
Moderne Kontakthanlagen der neunziger Jahre verwerten bis zu 95% der im Gesamtprozeß freigesetzten Wärme, um Hoch- und Niederdruckdampf zu erzeugen.<sup>53</sup> Der Energiegewinn nach Abzug der eingebrachten Primärenergie beträgt etwa 500-600 kJ/mol  $H_2SO_4$  (XIV).

## 8. Schlußbetrachtung

Die Betrachtung produktspezifischer Energiebilanzen in der Geschichte der chemischen Industrie darf nicht allein auf die Verfahrensstufen gerichtet bleiben, an deren Ende das zur Frage stehende Produkt erstmals vorliegt. Die in der Vergangenheit von modernen Normen abweichende Beschaffenheit des Produktes ist zu berücksichtigen. Als Grundlage für den Vergleich historischer mit modernen Verfahren bieten sich die Reinheiten oder Konzentrationen an, in denen der Stoff jeweils überwiegend verbraucht wurde. In der vorliegenden Untersuchung ist daher auch die Aufbereitung der hergestellten Verbindung zu einer handelsüblichen Chemikalie in die Energiebilanz einbezogen worden.

Über die Jahrzehnte hinweg läßt sich ein Sinken des spezifischen Energieverbrauchs beobachten, der nach 1950 einem Energiegewinn wich. Jedoch waren die erreichten Energieeinsparungen keineswegs immer erstes Ziel der technischen Innovationen. Der Gloverturm hatte mindestens gleichrangig neben der Reduzierung des Energieverbrauchs weitere Funktionen zu erfüllen. Die Intensivsysteme als Antwort auf die drohende Konkurrenz der Kontakthanlagen waren in erster Linie auf eine rationellere Raumausnutzung ausgelegt und führten erst mittelbar zu erheblichen Energieeinsparungen. Die Reaktionswärme der Kontaktkatalyse galt um die Jahrhundertwende primär als schädlich, weil sie die Ausbeute minderte, und mußte aus diesem Grund entfernt werden, was durch Wärmetausch mit den kalten Röstgasen gelang. Auch in den fünfziger Jahren standen bei der Einführung der Wirbelschichtrüstung nicht die Energieeinsparung, sondern Flexibilität, hohe spezifische Röstleistung und geringe Investitionskosten im Vordergrund.<sup>54</sup>

## Spezifischer Energieverbrauch der Schwefelsäureproduktion



- I Bleikammern und zusätzliche Konzentrierung, 50-60%
- II Bleikammern und zusätzliche Konzentrierung, 60-70%
- III Speisung der Bleikammern mit Wasserdampf, 60-70%
- IV Bleikammersysteme ohne NO<sub>x</sub>-Recycling, 60-70%
- V wie IV, zusätzlich Konzentrierung auf 80%
- VI Anlagen mit Gay-Lussac- und Gloverturn, 80%
- VII Kammerensäure einschließlich Konzentrierung auf 93%
- VIII Intensivsysteme, 80%
- IX Vitriolbrennerei
- X Winkler-Verfahren
- XI erste Kontaktanlagen
- XII Kontaktanlagen werden energetisch autark
- XIII Kontaktanlagen als Wärmekraftwerke
- XIV Kontaktanlagen mit Nutzung der Absorptionswärme

Am Ende der Zeilen sind die Gewichtsprozentage der nach dem Nitrose-Verfahren hergestellten Schwefelsäure angegeben. Durchbrochene Linien beziehen sich auf Kontaktanlagen.

- 1 Justus von Liebig, *Chemische Briefe*, 6. Aufl. (Leipzig und Heidelberg 1878 ; unveränderter Nachdruck Hildesheim 1967), S.95.
- 2 Archibald und Nan L. Clow, "Die Schwefelsäure in der industriellen Revolution", *Wissenschaft, Technik und Wirtschaftswachstum im 18. Jahrhundert*, Hg. A.E. Musson (Frankfurt am Main 1977), S.165-183, hier S.168; John G. Smith 1979, *The Origins and Early Development of the Heavy Chemical Industry in France* (Oxford 1979), S.6. Sächsisch Blau ist Indigo-5-5'-disulfonsäure, es entsteht durch Einwirkung von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Oleum auf das Indigo-Grundgerüst. Siehe bei Fritz Ullmann (Hg.), *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 1. Aufl. (Berlin und Wien 1914-1923), Bd.VI (1919), S.504 und Fritz Mayer, *Chemie der organischen Farbstoffe*, 3. Aufl. (Berlin 1934-35), Bd.I. S.226.
- 3 Georg Lunge, *Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige*, 2. Aufl. (Braunschweig 1893-1896), Bd.I, S.766; A. Wrany, *Geschichte der Chemie und der auf chemischer Grundlage beruhenden Betriebe in Böhmen* (Prag 1902), S.296, 298, 302; Claus Priesner, "Johann Christian Bernhardt und die Vitriolsäure", *Chemie in unserer Zeit* 16 (1982), 149-159, hier S.153.
- 4 Johann Georg Krünitz [u.a.], *Ökonomisch-technologische Encyclopädie oder allgemeines System der Staats-, Stadt-, Haus- und Landwirtschaft* (Berlin 1773-1858), Bd.CL (1829), S.625-28; F[riedrich K.A.] Stohmann und Carl Engler, *Handbuch der technischen Chemie* (Stuttgart 1872), Bd.I, S.288 f.; Egid V. Jahn, "Darstellung des Vitriolöles in Böhmen", *Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie* 1873, 220-29, hier insbesondere S.222-227; Lunge, *Handbuch*, I, S.769-75.
- 5 Jahn, "Darstellung des Vitriolöles", 228 f.
- 6 Die Reaktionsgleichung des gesamten Prozesses ist  $2 \text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 13 \text{H}_2\text{O}$ . Die Standard-Reaktionsenthalpie beträgt  $\Delta H^\circ = +108 \text{ kJ/mol SO}_3$ . Als Edukt tritt das durch die Lagerung des Pyrits erzeugte Eisenvitriol auf; als Produkt ist Dischwefelsäure angenommen, die einem Oleum mit 45% überschüssigem SO<sub>3</sub> entspricht. Die Standard-Bildungsenthalpien sind hier wie auch im folgenden entnommen aus Robert C. Weast und Melvin J. Astle (Hg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 63. Aufl. (Boca Raton, Florida 1982-83).
- 7 Die Zahl ist berechnet aus Angaben in Stohmann und Engler, *Handbuch*, I, S.289 f. sowie Ellinor Drösser, *Die technische Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation und ihre volkswirtschaftliche Bedeutung*, Technisch-volkswirtschaftliche Monographien 4 (Leipzig 1908), S.116 f.

- 8 Römische Zahlen beziehen sich auf die Abbildung am Ende des Textes.
- 9 Jahn, "Darstellung des Vitriolöles", 221.
- 10 A(lbert) Prochaska, *Die Firma Joh. Dav. Starck und ihre Berg-, Mineral-Werke und Fabriken* (Pilsen 1873), S.8, 9, 19-21.
- 11 Drösser, *Entwicklung*, S.130.
- 12 Oscar Guttman, "The Early Manufacture of Sulphuric and Nitric Acid", *The Journal of the Society of Chemical Industry* 20 (1901), 5-8.; Clow, "Schwefelsäure", 165; Smith, *Origins*, S.5; Ludwig Fritz Haber, *The Chemical Industry during the Nineteenth Century: A Study of the Economic Aspect of Applied Chemistry in Europe and North America*, 2. Aufl. (Oxford 1969), S.4. Haber bezeichnet die 1749 von Roebuck und Garbett bei Edinburgh gegründete Prestonpans Vitriol Co. als erstes wirklich chemisches Unternehmen der Welt.
- 13 *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl. (München und Berlin 1951-1970), Bd.XV (1964), S.432 f.; *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl. (Weinheim, Deerfield Beach [u.a.] 1972-1984), Bd.XXI (1982), S.146.
- 14 Reaktionsgleichung für Schwefel als Edukt:  
 $S + 1,5 O_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$ ; thermodynamische Reaktionsdaten:  $\Delta H^\circ = -528 \text{ kJ/mol } H_2SO_4$ ,  $\Delta G^\circ = -453 \text{ kJ/mol } H_2SO_4$ . Entsprechend für Pyrit:  
 $2 FeS_2 + 7,5 O_2 + 4 H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 + 4 H_2SO_4$ ;  
 $\Delta H^\circ = -645 \text{ kJ/mol } H_2SO_4$ ,  $\Delta G^\circ = -555 \text{ kJ/mol } H_2SO_4$ .
- 15 J[ean] A[ntoine] Chaptal, *Die Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Handwerke*, Ubs. S[igismund] Fr[iedrich] Hermbstädt (Berlin 1808), Bd.II, S.24-27; Johann Josef Prechtl, *Grundlehren der Chemie in technischer Beziehung* (Wien 1817), Bd.I, S.228; Krünitz, *Encyclopädie*, CL, S.632; James Mactear, "Opening Address to the Chemical Section". *Proceedings of the Royal Philosophical Society* 13 (1881), 409-425, hier S.420; Guttman, "Early Manufacture"; Smith, *Origins*, S.54. In einer Anmerkung weist Hermbstädt in Chaptal, S.26, darauf hin, daß in Deutschland die Kammern mit Wasser in Dampfform versorgt werden. Prechtl und Krünitz beschreiben alternativ auch die Versorgung der Kammern mit Wasserdampf.
- 16 Mactear, "Opening Address", 420 f., 424; Guttman, "Early Manufacture", 6; Haber, *Chemical Industry*, S.4. Vgl. für das frühe 19. Jahrhundert auch Prechtl, *Grundlehren*, I, S.229 und J[öns] J[acob] [von] Berzelius, *Lehrbuch der Chemie*, Ubs. F[riedrich] Wöhler, 3. bzw. 4. Aufl. (Dresden und Leipzig 1835-40), Bd.II (1835), S.15.
- 17 Theoretisch ist für die Hydratationsenergie, die Verdampfung des Wassers und die Aufheizung der Säure und des Dampfes ein Energiebetrag von etwa 320-350 kJ/mol

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufzuwenden. Der Wirkungsgrad der frühindustriellen Feuerungsanlagen kann nur grob geschätzt werden und lag vermutlich in einem Bereich, der den realen Energieverbrauch auf etwa 1000-1750 kJ/mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> brachte. Diese und die folgenden Abschätzungen zum realen Energieverbrauch der Konzentrierung sind konservativ. Daher ist es möglich, daß auch der obere Schätzwert in der Praxis des 18. und frühen 19. Jahrhunderts deutlich überschritten wurde.

- 18 Smith, *Origins*, S.80.
- 19 Für das klassische Bleikammerverfahren errechnet sich aus 19 Einzeldaten für die Zeit zwischen 1867 und 1903 ein Mittelwert von 430±30 kJ/mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einer Standardabweichung von 130 kJ/mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Für die erste Jahrhunderthälfte scheint daher ein Intervall von 400-800 kJ/mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> realistisch zu sein; quantitative Belege aus dieser Zeit fehlen.
- 20 Smith, *Origins*, S.80.
- 21 Smith, *Origins*, S.78-82.
- 22 Smith, *Origins*, S.79. Siehe auch Berzelius, *Lehrbuch*, II, S.14; Krünitz, *Encyklopädie*, CCXXVI (1855), S.204 f.
- 23 Zur Auswirkung der Kammersysteme auf die Leistung siehe Lunge, *Handbuch*, I, S.336 f., 565-67.
- 24 [James] S. Muspratt, *Theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe: Encyklopädie der technischen Chemie*, frei bearb. von F. Stohmann, 2. Aufl. (Braunschweig 1856-1862). Bd. III, S.1584; Friedrich Knapp, *Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbststudium*, 3. Aufl. (Braunschweig 1865-66), Bd.I, S.302.
- 25 Errechnet aus Angaben in Stohmann und Engler, *Handbuch*, I, S.287; Lunge, *Handbuch*, I, S.699, 704; Drösser, *Entwicklung*, S.69. Die Rohdaten, die den Kohleverbrauch für die Produktion von etwa 60%iger Schwefelsäure betreffen, stammen aus dem Zeitraum von 1867 bis 1880.
- 26 Lunge, *Handbuch*, I, S.518.
- 27 Eine zeitgenössische Beschreibung mit detaillierten Abbildungen findet sich in Lunge, *Handbuch*, I, S.518-48.
- 28 Errechnet aus Angaben in Lunge, *Handbuch*, I, S.699-709 und P.C. Hoffman, "Progress in Sulphuric Acid Manufacture", *Chemical and Metallurgical Engineering* 33 (1926), 406-8. Die Daten decken den Bereich von 1876 bis 1896 ab.
- 29 Daten zur Konzentrierung der 60%igen Kammersäure auf einen Gehalt von etwa 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> finden sich bei R[obert] Hasenclever, "Ueber Concentration von Schwefelsäure", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 5 (1872), 502-508, hier S.505; Lunge, *Handbuch*, I, S.596-621; Bruno Waeser, *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation* (Braunschweig 1930), Bd. II, S.1268 und Ullmann, *Enzyklopädie*, X (1922), S.266.

- 30 Fritz Lütý, "Der neueste Fortschritt beim Bleikammerprozeß und sein Einfluß auf die Ökonomie der Schwefelsäuregewinnung", *Z. ang. Chem.* 18 (1905), 1253-64; Hugo Petersen, "Kritische Betrachtungen über den Intensiv-Betrieb der Schwefelsäurefabrikation", *Z. ang. Chem.* 24 (1911), 877-81.
- 31 E. Hartmann, "Das Oplische Turmsystem der Ersten Österreichischen Sodafabrik Hruschau zur Herstellung von Schwefelsäure von 60° Bé", *Z. ang. Chem.* 24 (1911), 2302-5; R. Wollak, "Zur Entwicklung und Kenntnis des Schwefelsäure-Turmverfahrens", *Chemie-Ingenieur-Technik* 28 (1956), 721-26.
- 32 Bruno Waeser, "Die Schwefelsäureindustrie", *Deutsche Chemiker-Zeitschrift* 1 (1949), 9-10.
- 33 Fritz Lütý und H.H. Niedenführ, "Vergleichende Studien über die Rentabilität der Schwefelsäuregewinnung mittels des Anhydridverfahrens und des modernen Bleikammerprocesses", *Z. ang. Chem.* 15 (1902), 242-57, hier S.249; F. Benker und E. Hartmann, "Über die Anwendung des künstlichen Zuges und des zerstäubten Wassers anstatt des Dampfes beim Bleikammerprozeß", *Z. ang. Chem.* 16 (1903), 861-69; Lütý, "Fortschritt"; E. Hartmann und F. Benker, "Über die Stellung des Ventilators und über einige neuere Fortschritte beim Bleikammerprozeß", *Z. angew. Chem.* 19 (1906), 132-37.
- 34 Rohdaten der Jahre 1909-1931 aus Theodor Meyer, "Das Schwefelsäurebildungsvermögen des Glovers und der Kraftbedarf im Schwefelsäurebetriebe", *Z. angew. Chem.* 22 (1909), 1841-44; Hoffman, "Progress"; Waeser, *Handbuch*, III, S.1819-29; Hugo Petersen, "Die Wirtschaftlichkeit des Turmsystems Petersen. I.", *Chemiker-Zeitung* 56 (1932), 53-54.; Wollak, "Entwicklung". Angaben über den Verbrauch elektrischer Energie wurden mit den üblicherweise erreichten Wirkungsgraden auf Primärenergie zurückgerechnet.
- 35 Clemens Winkler, "Versuche über die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure", *Dinglers Polytechnisches Journal* 218 (1875), 128-39.
- 36 Die Rohdaten lieferten Waeser, *Handbuch*, III, S.1444 sowie Firmenarchiv Hoechst, 4/11, Anorgan. Chemikalien, "Berichte 2tes Semester 1887".
- 37 Waeser, *Handbuch*, III, S.1443 f.; M(anfred) Simon, *Schwefelsäure Hoechst: Vom Kammerverfahren zum Kontaktprozeß 1880-1914*, Hg. Hoechst Aktiengesellschaft, Dokumente aus Hoechst-Archiven 47 (Frankfurt am Main 1975), S.14.
- 38 R[udolf] Knietsch, "Ueber die Schwefelsäure und ihre Fabrication nach dem Contactverfahren", *Berichte der*

- deutschen chemischen Gesellschaft 34 (1901), 4069-4115; Simon, *Schwefelsäure*, S.92.
- 39 Knietsch, "Schwefelsäure", 4099; Simon, *Schwefelsäure*, S.92.
- 40 Die Reaktionsgleichungen mit Schwefel oder Pyrit als Edukt sind den für das Bleikammerverfahren genannten gleich, s. Fußnote 14; zur Verfahrenstechnik s. auch Wolfgang Heck, "Herstellung von Schwefelsäure", *Praxis der Naturwissenschaften-Chemie* 39.1 (1990), 2-8 und ausführlicher in *Ullmanns Encyklopädie*, VI (1981), S.166-170; XXI (1982), S.35-56, 123-145.
- 41 Dieter Osteroth, *Soda, Teer und Schwefelsäure: Der Weg zur Großchemie* (Reinbek 1985), S.143.
- 42 Lütü und Niedenführ. "Schwefelsäuregewinnung", 253.
- 43 Knietsch, "Schwefelsäure", 4083.
- 44 Simon, *Schwefelsäure*. S.56 f., 65, 92-97, 109 f.
- 45 Daten aus Lütü und Niedenführ. "Schwefelsäuregewinnung", 253; Ullmann, *Enzyklopädie*, X (1922), S.296 f.
- 46 Bruno Waeser, "Die Schwefelsäureindustrie an der Jahreswende 1931/32", *Chemiker-Zeitung* 56 (1932), 253-255, 274-277, hier S.276; Andrew M. Fairlie, *Sulfuric Acid Manufacture*, ACS Monograph Series 69 (New York 1936), S.583.
- 47 Waeser, "Schwefelsäureindustrie", 9.
- 48 Adolf Johannsen. "Wirbelschicht-Röstverfahren der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik", *Chemie-Ingenieur-Technik* 24 (1952), 104-109; *Ullmanns Encyklopädie*, XXI (1982), S.41.
- 49 "Auslandsinteresse für das Wirbelschicht-Röstverfahren der BASF", *Chemie-Ingenieur-Technik* 26 (1954), 531.
- 50 Wahrscheinlich in den fünfziger Jahren wird die Bezeichnung "Wärme kraftwerk" im Zusammenhang mit der Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren erstmals gebraucht, s. A. Fauconnier. "L'usine d'acide sulfurique, centrale thermique", *Chimie et Industrie* 68 (1952), 357-59.
- 51 U[llrich] Sander. "Waste Heat Recovery in Sulfuric Acid Plants", *Chemical Engineering Progress* 73.3 (1977), 61-64; *Ullmanns Encyklopädie*, XXI (1982), S.41 f., 133 f., 137 f.
- 52 Sander, "Waste Heat", 64; Rolf Herbert, "Nutzung von Prozeßwärme aus der Chemie im kommunalen Bereich", *Chemie-Ingenieur-Technik* 53 (1981), 374-376.
- 53 "Recent Advances in Sulphuric Acid Production Processes", *Sulphur* 210 (September-Oktober 1990), 24-33.
- 54 Johannsen, "Wirbelschicht-Röstverfahren", 109.