

2) Die Aufarbeitung des Acetaldehydswassers.

Bei der Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbrogengas entsteht neben Acetaldehyd eine Reihe von Nebenprodukten wie Aceton, Diacetyl, Vinyl-methylketon und **Acetophenon**, die aus den das Gas begleitenden Acetylenhomologen entstehen. Es war nun zu zeigen, daß es bei der Aufarbeitung eines ca. 1.6 bis 2.2 %igen Acetaldehyd-wassers, das durch drucklose Gaswaschung gewonnen wurde, keine besonderen Schwierigkeiten macht, den Acetaldehyd frei von diesen Nebenprodukten zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden in den oberen Teil der vorhandenen Füllkörperkolonne zwei Böden in verschiedener Höhe eingebaut. Maßgebend für die Lage der Böden war damals die Länge der vorhandenen Rohre, aus denen die Kolonne zusammengesetzt wurde. In der Tat ist es mit diesem Hilfsmittel gelungen, zu einem reinen konzentrierten Acetaldehyd zu gelangen. Die Destillation des Rohwassers zeigte zwar, daß es nicht notwendig ist, den oberen Boden zu entleeren; denn das Siedeverhalten seines Inhalts (siehe Figur 4) ließ darauf schliessen, daß sich vorwiegend in dieser Höhe nur Acetaldehyd ansammelt. Auch konnte eine Anreicherung von Nebenprodukten selbst nach längeren Versuchsabschnitten nicht festgestellt werden. Der untere Boden wurde nach einem Zufluß von 1300-1400 Ltr. Rohwasser jedesmal entleert. Während der Ausgasung dieser Rohwassermengen reicherten sich die Nebenprodukte in einem derartigen Maße an, daß mit ihnen nur ein verhältnismäßig geringer Anteil des zur Kolonne gehenden Acetaldehyds mit abgezweigt wurde ¹⁾. Bemerkenswert

1) Über die Mengenverhältnisse siehe unter
3) Versuchsergebnisse und Ausbeutebilanz.

ist, daß mit Hilfe dieses Bodens der gesamte Acetonanteil aufgefangen wird. Ganz abgesehen aber davon, daß bei der Aufarbeitung der wertvollen Nebenprodukte die abgezweigte Aldehydmenge wieder gewinnbar ist, kann durch eine Verschiebung der Lage des Bodens auch dieser Anteil des Acetaldehyds noch weiter verringert werden. Die Zusammensetzung des Bodens richtet sich nach dem Gehalt des Rohwassers an Acetaldehyd und seinen Nebenprodukten. Im Durchschnitt sind die einzelnen Produkte in diesem Boden in folgender Konzentration zugegen:

Acetaldehyd	22 - 28 g/100 ccm
Aceton	35 - 38 " "
Diacetyl	2 - 5 " "
Crotonaldehyd	1 - 1.5 " "
Essigsäure	<0.5 " "

Durch den periodischen Abzug des unteren Bodens ist man also in der Lage einen Acetaldehyd zu erhalten, dessen Beschaffenheit durch folgende Charakteristika wiedergegeben ist (Analysen des analytischen Laboratoriums, Oppau):

Acetaldehyd:	98.7 - 99.2 Gew.%
Destillation:	bis 22°C gehen 99 % über,
Aussehen:	wasserklar, farblos
Dichte bei °C:	0.8046 bis 0.8051
Verhalten gegen HCl:	unverändert
Aceton:	nicht nachweisbar
Diacetyl:	" "
Crotonaldehyd:	<0.1 Gew.%
Wasser:	<0.1 " "
Essigsäure:	0.2 - 0.3 " "
Acetylen:	nachweisbar.

Man kann also den Acetaldehyd in jeder Hinsicht als "normgerecht" bezeichnen, zumal wenn man bedenkt, daß keine nachträgliche Destillation und Ausgasung (Acetylen) stattgefunden hat. Die gegebenen

Angaben beziehen sich lediglich auf den Acetaldehyd, wie er aus der Austreibekolonne anfällt. Der etwas hohe Säuregehalt ist hauptsächlich auf eine Nachoxydation zurückzuführen.

Die allgemeinen Betriebsbedingungen bei der Destillation sind folgende:

Betriebsdruck in der Kolonne: 1.0 atü (39°C Siedetemperatur des Acetaldehyds)

Rücklauf: 1 : 3

Zulauf von Rohwasser: 300 bis 400 Ltr. pro Std.

Die Maße, Konstruktion und Temperaturverhältnisse gibt Figur 5 wieder. Das Rohwasser wird durch den Vorwärmer und unteren Ast in einer Höhe von 5.50 m in die Kolonne eingefahren. Nach dem Anstellen der Zulaufwasserpumpe wird die Kolonne mit Dampf auf die angegebene Temperaturkurve hochgeheizt und bei gleichbleibendem Rohwasserzugang ist jetzt nur das Dephlegmator-Kühlwasser so einzustellen, daß stets der Rücklauf zum Übergang des Acetaldehyds im Verhältnis 3:1 steht. Der Rücklauf wird am geeichten Schauglas abgelesen. Die Verluste an Acetaldehyd mit dem Abwasser sind kleiner als 0,5 %.

3) Versuchsergebnisse und Ausbeutebilanz.

1) Versuchsdauer:

Versuch a) vom 16.2.37, 10⁰⁰ bis 18.2.37, 10⁰⁰: 48 Std.

" b) " 26.2.37, 14⁰⁰ " 28.2.37, 14⁰⁰: 48 "

" c) " 5.3.37, 10⁰⁰ " 7.3.37, 8⁰⁰: 46 "

2) Acetylenumsatz:

<u>Zugas:</u> Versuch a)	740 m ³ (0°C, 760 mm);			
	131.7 m ³ (0°C, 760 mm)	Acetylen+Homologe ¹⁾	=	17,8 %
" b)	729 m ³ (0°C, 760 mm);			
	121.4 m ³ (0°C, 760 mm)	" + "	=	16,65 %
c)	701 m ³ (0°C, 760 mm);			
	121.3 m ³ (0°C, 760 mm)	" + "	=	17,1 %

<u>Abgas:</u> Versuch a)	4.81 m ³ Acetylen + Homologe ¹⁾
b)	5.87 m ³ " + "
c)	6.13 m ³ " + "

Acetylenumsatz:

Versuch a)	96.34 %
b)	95.16 %
c)	94.94 %

3) Acetaldehyd - Ausbeute:

Theoretisch mögliche Acetaldehydmenge bei 100 % Umsatz
und Ausbeute:

Vers. a)	131.7 m ³ Acetylen ²⁾	→	154 kg Acetylen ²⁾	→	259 kg Acetaldehyd	=	100 %
b)	121.4 " "		142 " "		239 " "	=	100 %
c)	121.3 " "		142 " "		239 " "	=	100 %

1) analysiert mit Quecksilbercyanid.

2) der Acetylenhomologengehalt ist nicht
anteilmässig berücksichtigt.

120000484

- 9 -

A) gefundene Rein-aldehydmenge: 1)

Versuch: a) 209 kg = 80.6 % Ausbeute,
b) 188.3 kg = 79.3 % " ,
c) 193.5 kg = 80.9 % " ;

B) in dem Destillationsboden
abgezweigte und gewinnbare
Acetaldehydmenge:

Versuch: a) 3.2 kg = 1.25 % Ausbeute,
b) 4.05 kg = 1.695 % " ,
c) 4.05 kg = 1.685 % " ;

f) in der Kontaktlösung
ausgasbare Acetaldehydmenge: 2)
(daher gewinnbar)

Versuch: a) 14.9 kg = 5.75 % Ausbeute,
b) 8.8 kg = 3.69 % " 3)
c) 9.4 kg = 3.93 % " 3)

Gesamtausbeute:

=====
Versuch: a) 227.1 kg = 87.6 % Ausbeute

=====
b) 201.1 kg = 84.7 % "

=====
c) 206.9 kg = 86.7 % "

=====
im Mittel 86.3 %
=====

- 1) gemessen nach der Destillation im Kondensatgefäß.
- 2) Der Versuchsbetrieb verfügt nicht über die Einrichtungen, die Kontaktlösung auszugasen und den Aldehyd daher aufzuarbeiten.
- 3) in beiden Versuchsabschnitten wurde der Acetaldehyd der Kontaktlösung schlechter ausgegast!

ξ) Verluste an Acetaldehyd mit dem
Destillationsabwasser:

Versuch : a) - -
b) } 0.0 kg = 0 %
c) } (Analyt. Labor. Oppau)

4) gewinnbare Nebenprodukte: 1)
(U-Boden)

α) Aceton.

Versuch: a) 5.4 kg = 2.1 % Ausbeute²⁾
b) 5.7 kg = 2.4 % "
c) 4.8 kg = 2.0 % "

β) Diacetyl³⁾

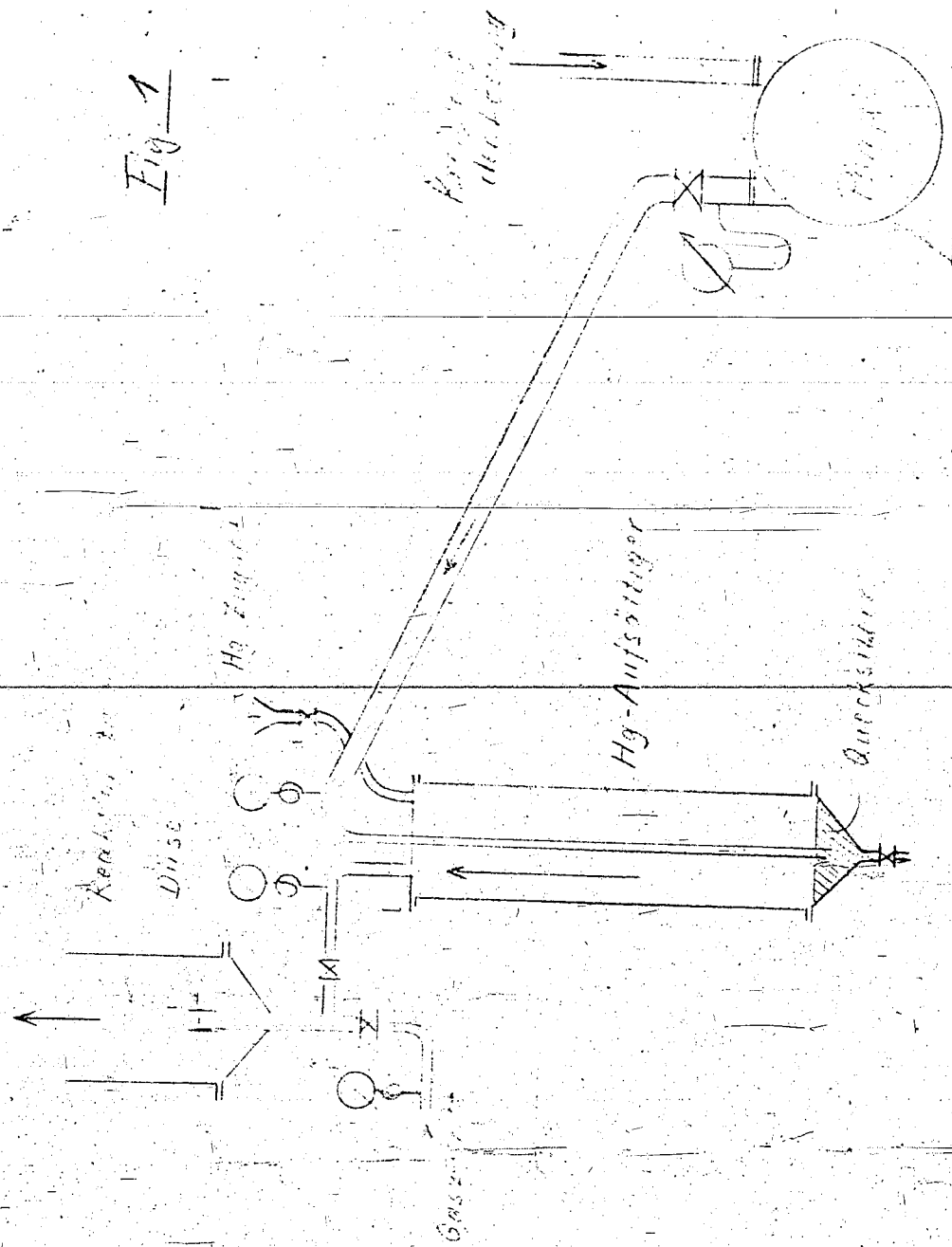
Versuch: a) 0.71 kg = 0.3 % Ausbeute
b) 0.46 kg = 0.2 % "
c) 0.26 kg = 0.1 % "

Vinylmethylketon und Acetophenon wurden nicht quantitativ
erfasst!

- 1) Die gewinnbaren Nebenprodukte aus der Kontaktlösung sind nicht berücksichtigt.
- 2) bezogen auf die theoretisch produzierbare Aldehydausbeute.
- 3) Durch den Einbau noch eines tiefer gelegenen Destillationsbodens wird sich die Ausbeute des Diacetyls wesentlich erhöhen lassen.

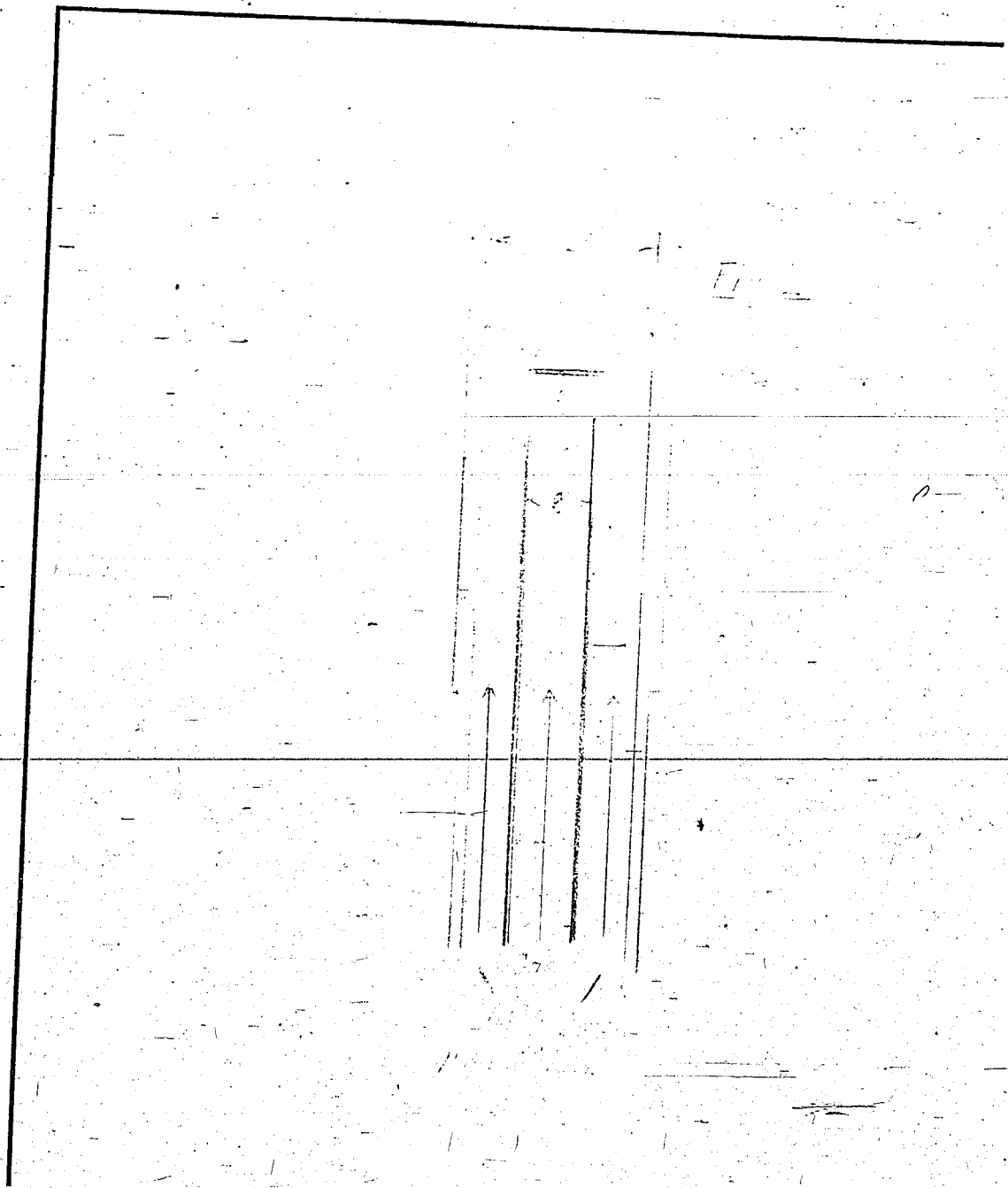
120000486

Fig. 1



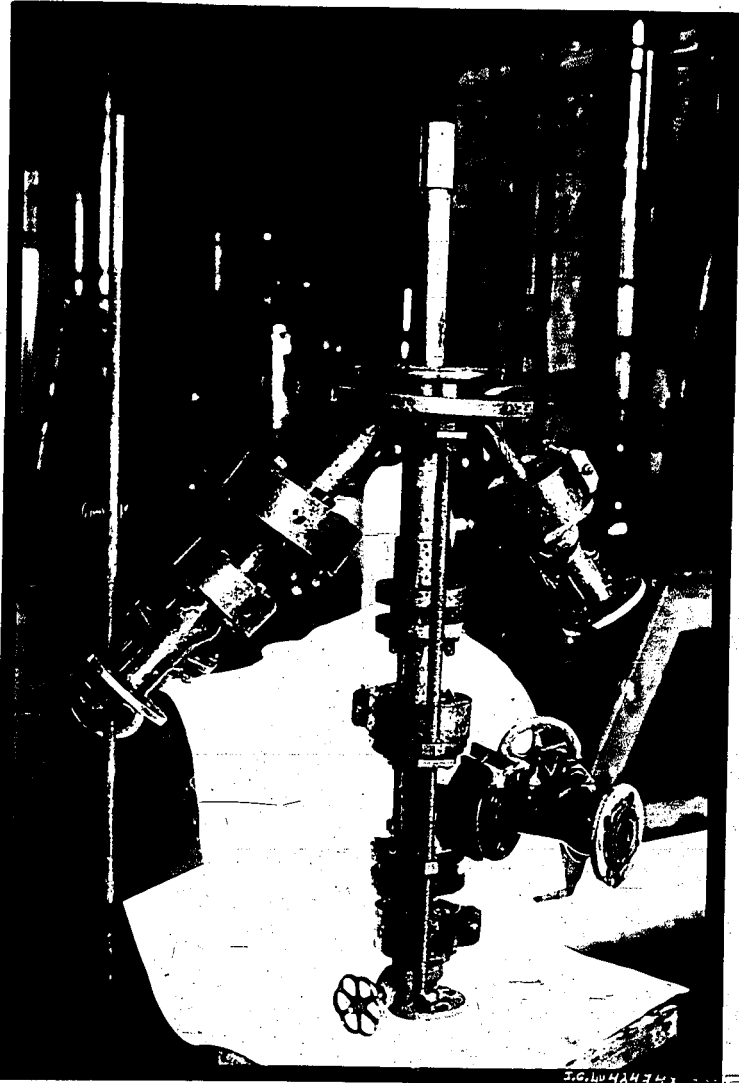
120000487

- 12 -

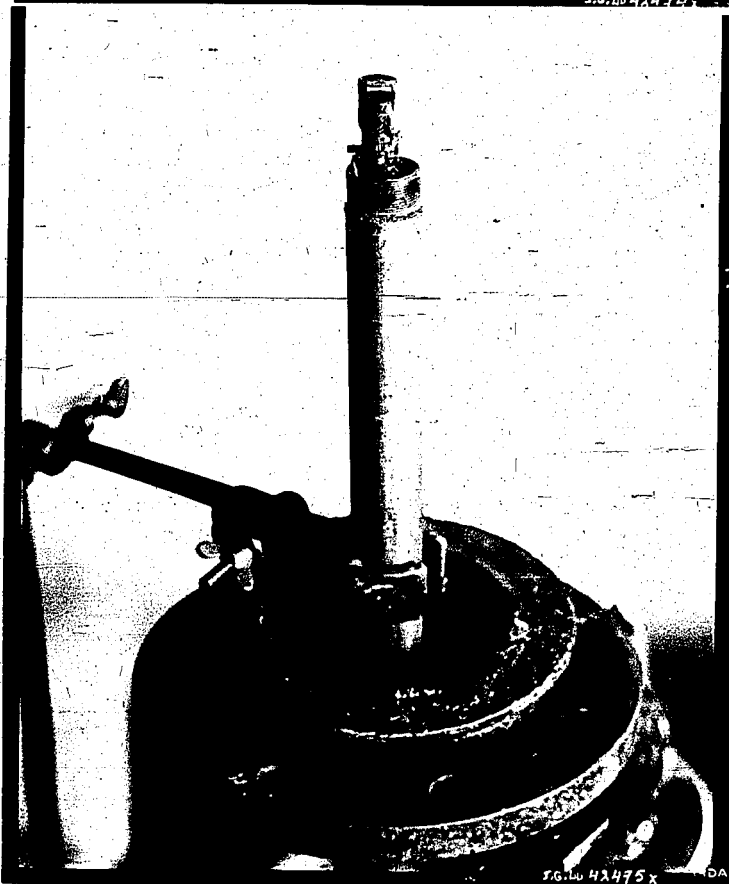


120000488

- 12a -

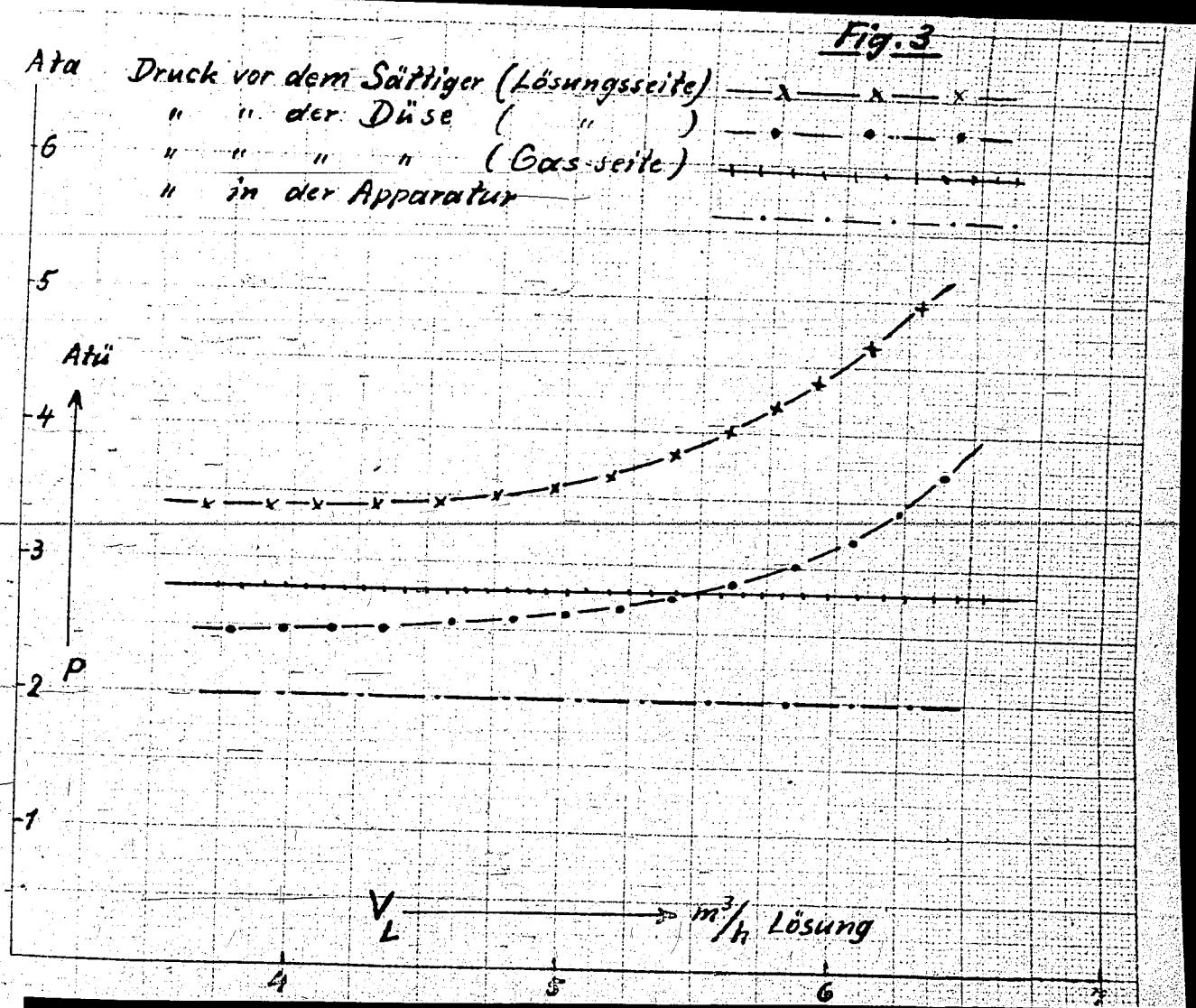


Lichtbild 1.



Lichtbild 2.

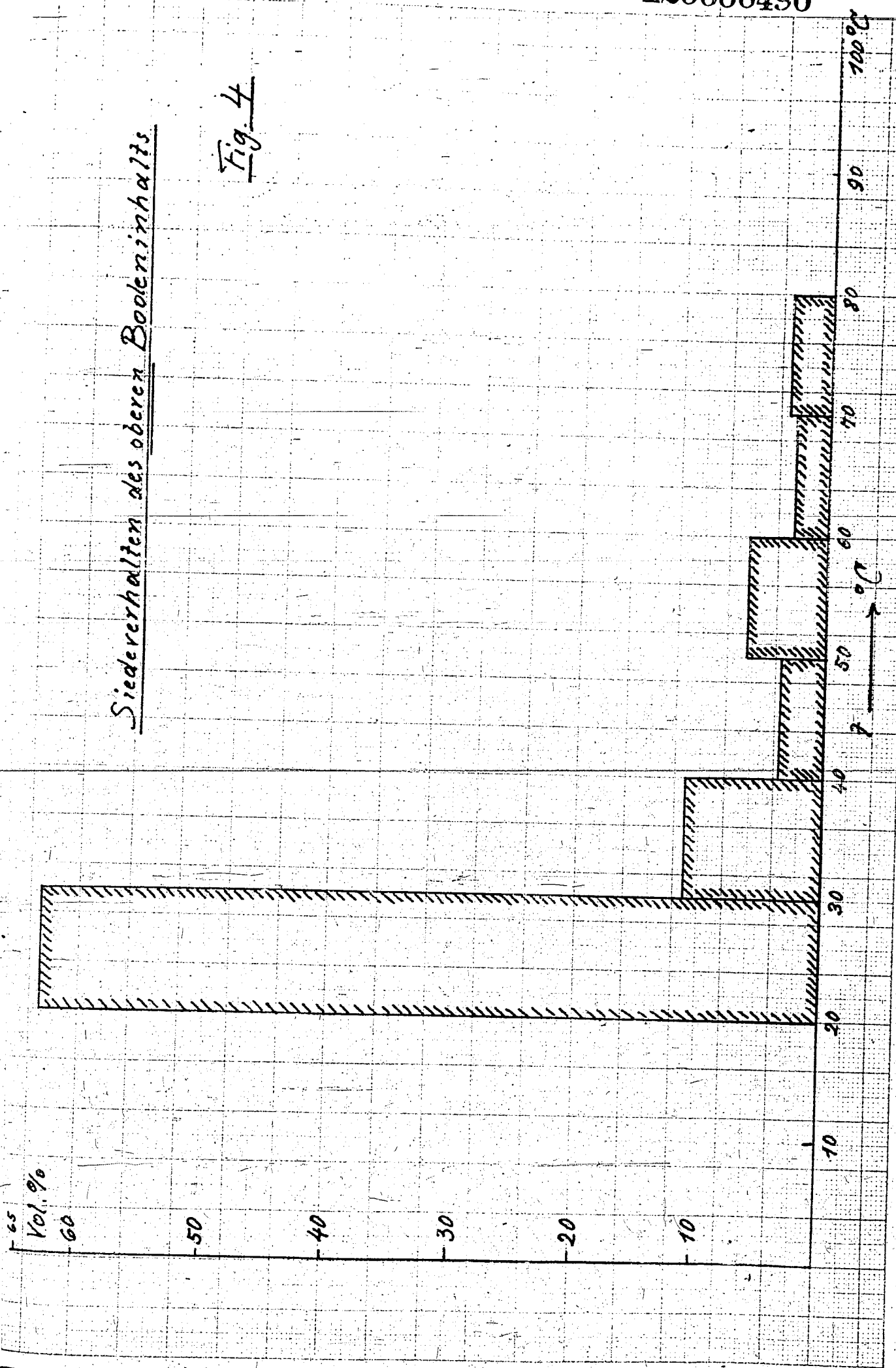
Abhängigkeit der Drucke vor der Düse und vor dem Hg-Sättiger von der Menge der im Kreislauf umgepumpten Lösung bei konstanter Gaszufuhr (15.7 m³/Stunde).



120000490

Sieverhalten des oberen Bodeninhalts

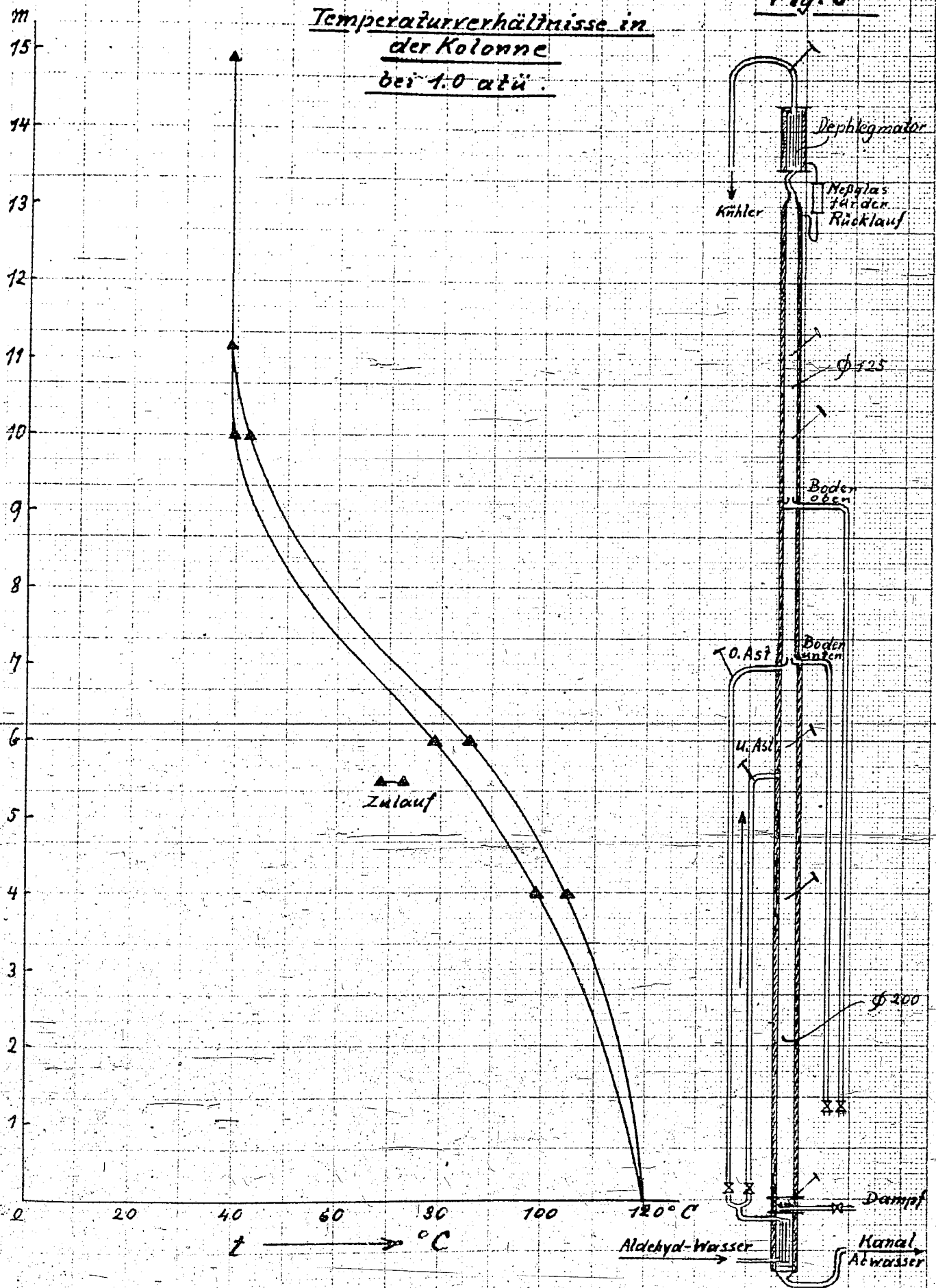
Fig. 4



120000491

Fig. 5

Temperaturverhältnisse in
der Kolonne
bei 1.0 atü.



II. Aktennotiz vom 18. März 1937 zur Kalkulation
vom 19. Oktober 1934 (Dr. Hegelmann).

Acetaldehyd aus ungereinigtem Lichtbogengas.

(Angenommene Produktion 53.5 Tatro Aldehyd)

Nach den Angaben von Herrn Dr. Lieseberg läßt sich durch Einbau von Schierenbeck'schen Gasverteilungsdüsen in die Umsatzapparatur der Aldehyderzeugung die Gasreinigung durch eine Ölwäsche und damit die dadurch bedingten Gasverluste vermeiden. (Vgl. die Ausführungen von Herrn Dr. Lieseberg vom 18.3.37). Die Ausbeute an Acetaldehyd bezogen auf C_2H_2 + Homologe würde nach den Versuchen von Herrn Dr. Lieseberg dadurch von 78 % (Leuna) auf 85 % ansteigen.

Dies bedingt einen geringeren Verbrauch von mindestens 6,1 kg C_2H_2 + Homologe je 100 kg Aldehyd, wenn man die Homologen wie C_2H_2 rechnet. Bei einem Acetylenpreis von beispielsweise M 23.- % kg C_2H_2 + Homologe würde dies einer Verminderung der Rohstoffkosten von M 1.40 % kg Aldehyd gleichkommen. Hierzu wären die Einsparungen der Betriebskosten der Ölwäsche (Anlagekosten M 333 000.-) zu rechnen, die in der genannten Kalkulation zu M 0.56 angegeben waren. Den wegfallenden Anlagekosten von M 333 000.- und einzusparenden Betriebskosten von M 1.96 stehen Aufwendungen gegenüber, die sich aus der für die Düsen erforderliche Pumpenanlage und dem auf das 2 1/2-fache erhöhten Lösungskreislauf für die Regenerationsanlage ergeben. Dieselben lassen sich

auf Grund einer überschlägigen Rechnung wie folgt ermitteln.

Für die Erzeugung des Flüssigkeitsstromes zur Gasverteilung in 6 zum Betriebe erforderlichen Reaktionstürmen zuzüglich der Reservetürme sind 12 eisenarmierte Steinzeugpumpen für eine Leistung von je $290 \text{ m}^3/\text{h}$ von 2 auf 4 atü zu Grunde gelegt. Mit 4 Reservepumpen, Ringleitung und Anteil an allgemeinen Anlagen wird ein Betrag von M 120 000.- geschätzt. Die Betriebskosten der Pumpenanlage ergeben sich auf vergleichbarer Grundlage mit der genannten Kalkulation zu ca. M 0.36 je 100 kg Aldehyd.

Die Anlagekosten der Regeneration erhöhen sich durch den vermehrten Lösungskreislauf um ca. M 120 000.-, die Fabrikationsspesen um ca. M 0.40 gegenüber dem Betrieb mit gereinigtem Gas.

Damit ergibt sich folgende Zusammenstellung über die wegfallenden bzw. neu auftretenden Kosten.

	Wegfallende Kosten	Auftretende Kosten	Netto- Einsparung
<u>I. Anlagekosten:</u>			
Ölwäsche	333 000.-	-	
Pumpenanlage	-	120 000.-	+ 93 000.-
Regeneration	236 000.-	356 000.-	
<u>II. Betriebskosten: je 100 Kg Aldehyd</u>			
1) Acetylen (beispielsweise)			+ 1.40
2) Fabrikationsspesen			
a) Ölwäsche	0.56	-	+ 0.56 + 1.20
b) Pumpenanlage	-	0,36	- 0.36
c) Regeneration	0.53	0.93	- 0.40

Der Betrieb mit ungereinigtem Lichtbogengas würde somit unter den genannten Bedingungen eine Verminderung der Anlagekosten um M 93 000.- und eine Einsparung an Betriebskosten von M 1.20 je 100 kg Aldehyd ergeben. Es ist dabei unterstellt, daß nach den Ausführungen von Herrn Dr. Lieseberg der Quecksilberverbrauch und die absoluten Stickstoffverluste in beiden Fällen gleich bleiben.

gez. Hegelmann

III. Allgemeine Gesichtspunkte bei der Verarbeitung

von ungereinigtem Lichtbogengas.

Die Weiterentwicklung unserer Versuche zur Verarbeitung von Lichtbogenacetylen auf Acetaldehyd, die in ihrem ersten Arbeitsabschnitt die Umsetzung von gereinigtem Lichtbogengas umfaßte, zwang uns folgerichtig zu Versuchen auch ungereinigtes Lichtbogenacetylen in Acetaldehyd überzuführen. Dabei ist unter ungereinigtem Lichtbogenacetylen ein Gas zu verstehen, das nur mit Alkalilauge oder Kalkmilch gewaschen wird¹⁾, nicht aber eine Ölwäsche passiert. Das Gas enthält also noch alle im Lichtbogengas enthaltenen Acetylen-Homologen, die mit in den Acetylen-Umsatz-Turm gelangen, um dort in die weiter unten zu erwähnenden Nebenprodukte umgesetzt zu werden. Einen Überblick, die die grundsätzlich mögliche Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogenacetylen (sog. U-Gas) mit der von uns modifizierten Höchster-Kontakt-Lösung aufzeigte, haben wir bereits in unserem Labor.Bericht Nr.1427 vom 29.11.1935 gegeben. Wir haben damals darauf hingewiesen, daß nach erfolgreichem Abschluß der Versuche für Verarbeitung von U-Gas mit einer Gasverteilungsdüse der großtechnischen Verwertung dieses Verfahrens nichts mehr im Wege steht. Wir haben ferner am 22.7.1936 im Laboratoriumsbericht Nr.1445 über den damaligen Stand der Versuche mit der Gasverteilungsdüse berichtet und auf einen erreichten Acetylenumsatz von etwa 95 % hinweisen können. Durch die seitherigen Versuche haben wir das Verfahren zur Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas

1) Auch eine Laugen-Waschung kann wegfallen, wenn ein Lichtbogengas erzeugt wird, das frei ist von Blausäure und Schwefelwasserstoff.

zu einem großtechnisch reifen Verfahren geführt und durch zunächst interne Bilanz-Versuche den Beweis erbracht, daß Acetylen-Umsatz- und Acetaldehyd-ausbeute über den in der mit gereinigtem Lichtbogengas in Leuna arbeitenden Betriebs-Versuchsanlage liegen. Die halbttechnische Anlage ist in der jetzigen apparativen Anordnung seit einigen Monaten ununterbrochen in Betrieb, ohne irgendwelche Störungen prinzipieller Art aufzuweisen.

Die Gasverteilungsdüse hat sich in jeder Weise bewährt. Eine Verstopfung der Düse, die den Gasdurchgang und Kontaktlösungskreislauf verhindert hatte, ist nicht aufgetreten. Eine evtl. eintretende Verstopfung durch Fremdkörper würde aber durch die von uns gewählte Düsen-Anordnung, die ein Herausschrauben der Düse aus dem Reaktionsturm ermöglicht ohne die Kontaktlösung aus dem Reaktionsturm zu entfernen, leicht zu beheben sein. Wir haben die Düse schon in 1-2 Stunden aus dem Umsatz-Turm herausgenommen und wieder eingebaut. Diese schnelle Kontrolle der Gasverteilungsvorrichtung bedeutet einen wesentlichen betriebstechnischen Fortschritt gegenüber einer Gasverteilung mit Raschig-Ring-Turmfüllung. Denn stellen wir uns vor, daß durch das Versagen der Ölwäsche auch bei der Verarbeitung von normalerweise gereinigtem Gas die Acetylen-Homologen in die Kontaktlösung gelangen und dort Schlamm bildung verursachen, so „filtrieren“ die Raschig-Ringe praktisch alle Festsubstanz aus der Kontaktlösung heraus und verstopfen den freien Turmquerschnitt, der neben den Raschig-Ringen für den Gas- und Lösungsdurchgang noch bleibt. Die Folge ist ein völliges Ausräumen des Umsatzturms mit allen bei der über die gesamten Füllkörper verteilten Quecksilbermenge vorhandenen unangenehmen Begleiterscheinungen hygienischer Art und auch

unvermeidbar verbundenen Quecksilber-Verlusten. Die Gasverteilungsdüse würde selbst bei der Verwertung von gereinigtem Lichtbogengas entschieden zu empfehlen sein. Der gelegentlich aufgetrene Einwand, daß bei größeren Betriebseinheiten zwei oder mehr in einem Umsatz-Turm vorhandenen Düsen sich gegenseitig stören würden, ist nach unserer Erfahrung und auch nach allen Beobachtungen von Herrn Dr. Schierenbeck an kleineren Versuchsapparaturen nicht berechtigt.

Wir möchten hierbei nicht unerwähnt lassen, daß den betriebstechnisch so wesentlichen Vorteilen der Nachteil des Energie-Aufwands für die Lösungskreislauf-Pumpe entgegensteht. Wir werden nachweisen können, daß dadurch aber keine wirtschaftlich ungünstigere Arbeitsweise resultiert (siehe Seite 16 und 17 Aktennotiz Dr. Hegelmann).

Im folgenden sollen nun kurz die wesentlichsten Merkmale der beiden Arbeitsweisen für ungereinigtes und gereinigtes Lichtbogen-Acetylen einander gegenüber gestellt werden:

1) Die apparative Verschiedenheit.

Bei Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas fällt die Öl-wäsche weg. Darüber hinaus beschränken sich die apparativen Unterschiede bei Verarbeitung von ungereinigtem Gas auf den Umsatz-Turm mit Lösungskreislauf. Bei ungereinigtem Gas ist der Umsatz-Turm leer, am unteren Turmende sind eine oder ev. mehrere Gasverteilungsdüsen angeordnet. Sie sind leicht kontrollierbar und auswechselbar. Zur Aufrechterhaltung des Lösungskreislaufes ist eine Pumpe erforderlich. Die Quecksilber-Sättigung der Kontaktlösung wird mit einem Quecksilber-Sättiger auf der Druckseite des Lösungskreislaufes vor der Düse bewirkt. Bei Verarbeitung von gereinigtem Lichtbogenacetylen ist dagegen der

Umsatz-Turm mit Füllkörpern gefüllt. Der Lösungskreislauf geschieht selbsttätig. Die Hg-Sättigung wird durch die große Oberflächenverteilung des Quecksilbers über die Füllkörper und durch Einpressen des Gases in einen Hg-Sumpf am unteren Turmende hervorgerufen. Alle übrigen Apparate-Teile sind für die Verarbeitung beider Gase die gleichen (Auf die Destillation wird gesondert eingegangen).

2) Die Acetylen - Umsatz- und Ausbeute-Verhältnisse.

Bei der Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas bewegt sich der Acetylen-Umsatz durchschnittlich um 95 % bezogen auf ungereinigtes Gas. Es werden zeitweise Umsätze von 97-98 % erreicht. Betriebsangaben aus Leuna (siehe die Akten-Notizen über die Betriebsergebnisse der Anlage in Leuna vom 8.12.1936, 7.1.1937 und 5.4.1937) nennen für den Acetylen-Umsatz im Durchschnitt

November	92 %
Dezember	87 %
Januar	91 %
Februar	93 %
März	90 %

im Mittel also 90,6 % und zwar bezogen auf Reinacetylen im Gegensatz zu unseren Angaben, die sich auf Rohacetylen beziehen.

Die Rohacetylenmengen unterscheiden sich von den Reinacetylenmengen durch die Verluste in der Ölwäsche. Diese betragen in Leuna

November	8.2 %
Dezember	10.6 %
Januar	12.2 %
Februar	9.8 %
März	7.9 %
im Mittel:	9.7 %

Die Acetaldehyd-Ausbeute liegt nach unseren Bilanz-Versuchen gegenüber dem Acetylen-Umsatz entsprechend höher (siehe die Ergebnisse der Bilanz-Versuche). Aus Mitteilungen von Leuna ergeben sich folgende Ausbeuten an Acetaldehyd bezogen auf Rohacetylen:

November	80 %
Dezember	78 %
Januar	73 %
Februar	75 %
März	74 %
<hr/>	
im Mittel also	76 % 2)

Unsere Bilanz-Zahlen geben im Mittel aus drei Versuchs-Abschnitten, die sich je auf 46-48 Stunden erstrecken, eine mittlere Acetaldehyd-Ausbeute um 85 %. Dieser Wert wird erreicht mit Berücksichtigung der Destillations-Verluste. Bei der von uns entwickelten Arbeitsweise zur Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas wird demnach eine um mindestens 5 % höhere, im Mittel etwa 9 % höhere Acetaldehyd-Ausbeute ¹⁾ erzielt. Der Grund hierfür liegt in der mit der Düse erreichbaren besseren Gasverteilung und dem dadurch erzielbaren höheren Acetylen-Umsatz.

3) Die Destillation des Reinaldehyds und die anfallenden Nebenprodukte.

Die Anwesenheit der Acetylen-Homologen in ungereinigtem Lichtbogengas führt bei dessen Verarbeitung zur Bildung von Nebenprodukten wie Aceton, Vinylmethylketon, Diacetyl und Crotonaldehyd neben Essigsäure.

1) Der Kalkulation wurde zu Grunde gelegt eine erhöhte Ausbeute von rund 7 %.

2) In den genannten Werten, die allen gewinnbaren Acetaldehyd erfassen, ist noch ein Acetongehalt von etwa 2 % enthalten, siehe Lab.Ber. Dr.Zobel v.19.3.1936 Nr.1428 Ammon.Lab.Op.

Die Abtrennung dieser Nebenprodukte vom Acetaldehyd und dessen dadurch ermöglichte Reindarstellung gelang mit einer Füllkörper-Kolonne, die an geeigneter Stelle "Kolonnen-Böden" zur Entnahme dieser Nebenprodukte eingebaut enthielt. Wir haben also die einfache Bauart der Füllkörper-Kolonne beibehalten und nur die notwendigen Entnahmestellen für die Nebenprodukte eingebaut. Es hat sich gezeigt, daß ein "Boden" genügt, um einen normgerechten, reinen Acetaldehyd zu destillieren. Die durch die "Bodenentleerung" mit den Nebenprodukten vom Reinaldehyd abgezweigte Acetaldehyd-Menge beträgt etwa 1.4 %. Hiervon sind aber bei Aufarbeitung zwecks Gewinnung der Nebenprodukte wieder etwa 90 % rein zu destillieren, sodaß tatsächlich nur etwa 0.2 % Acetaldehyd durch die Abtrennung der Nebenprodukte der Endbilanz verloren gehen.

Der Reinacetaldehyd wurde nach den Höchster Vorschriften geprüft. Er wurde als durchaus normgerecht befunden, abgesehen von gelöstem Acetylen (siehe auch den Besprechungsbericht vom 12.10.36). Doch ist dieses, wie Labor.Versuche zeigen, leicht ausgasbar. Nicht ausgasbare Acetylen-Derivate sind in Acetaldehyd aus ungereinigtem Lichtbogengas nicht gefunden worden. Schaltet man der Destillationskolonne eine Ausgase-Kolonne nach, so ist der Acetaldehyd auch acetylenfrei zu gewinnen. Eine qualitative Verschlechterung des Acetaldehyds durch Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogenacetylen tritt also nicht ein 1).

1) Leuna destilliert einen acetonhaltigen Acetaldehyd. Durch Einbau eines "Bodens" dürfte dieser Acetaldehyd ebenfalls acetonfrei zu destillieren sein.

4) Die Haltbarkeit der Kontaktlösung.

Durch die neben der Acetaldehyd-Synthese einhergehende Bildung von Nebenprodukten aus den Acetylen-Homologen könnte die Auffassung entstehen, daß die Kontaktlösung nicht die gleiche Lebensdauer besitzt wie bei Verarbeitung von gereinigtem Lichtbogengas. Dies trifft aber nicht zu. Wir haben eine Kontaktlösung seit 10 Monaten in Betrieb, wobei allerdings laufend die (unvermeidlichen) Verluste ergänzt werden, die infolge Undichtigkeiten nicht unbedeutend waren. Die Lösung arbeitet nach wie vor mit höchsten Acetylen-Umsätzen.

5) Der Salpetersäure-Verbrauch.

Die im ungereinigten Lichtbogengas vorhandenen Acetylen-Homologen bewirken eine vermehrte Reduktion von Ferri-Eisen. Der Reduktionswert ist also im Vergleich zu gereinigtem Lichtbogengas höher. Wir haben diese Vergleichszahlen in unserem Bericht Nr.1427 vom 29.11.1935 eingehend besprochen. Die Folge hiervon ist ein höherer Salpetersäure-Umlauf zwischen der Salpetersäure-Regeneration (Stickoxyd-Absorption) und der Kontaktlösungs-Regeneration.

Bei einer größeren Anlage, die die Rückgewinnung der Salpetersäure in einer Regeneration-Anlage vorsieht, tritt also kein erhöhter Salpetersäure-Verbrauch in Erscheinung. Die beim Umsatz von ungereinigtem Lichtbogenacetylen um etwa das Dreifache¹⁾ ver-

1) Diese Zahl bezieht sich auf ungereinigtes Gas aus Leuna-Propan ohne Gasverdünnung mit Rückgas, ist also entsprechend hoch; in der Kalkulation haben wir den künftigen Verhältnissen entsprechend mit einer 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Erhöhung gerechnet (siehe besonders Fig.7 des Labor.-Berichts Nr.1427 v.29.11.35).

mehrte Eisen-Reduktion wirkt sich demnach nur in einer Vergrößerung der Kontaktlösungs-Regenerationsanlage aus (siehe die Kalkulationsangaben v. Dr. Hegelmann, Büro Sparte I).

6) Die Quecksilber-Verluste.

Die Quecksilber-Verluste kann man als Absolut-Werte für eine halbtechnische Anlage, wie sie in Op. 307 betrieben wird, nicht angeben. Die gesamten Abwasser- und Kanalisationsanlagen können für einen zeitlich begrenzten Versuchsbetrieb nicht in dem erforderlichen Ausmaße angelegt werden. Wir können demnach nur einen Vergleich für ungereinigtes und gereinigtes Lichtbogengas angeben.

Bei der Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas ist der Quecksilber-Gehalt der Kontaktlösung höher wie bei gereinigtem Lichtbogengas. Er liegt etwa innerhalb der Grenzen 6 - 13 g gelöstes Quecksilber pro Liter Lösung. Bei Verarbeitung von gereinigtem Gas kann er etwa bis zu 8 g pro Liter betragen. Da man mit frischen Kontaktlösungen auch schon mit geringeren Hg-Gehalten der Lösung gute Ergebnisse erzielt, der Hg-Gehalt der Lösung aber mit der Betriebszeit der Lösung ansteigt, so greifen die Werte ineinander über. Wird zeitlich eine bestimmte Menge Kontaktlösung durch Frischlösung (neue noch nicht regenerierte Lösung) ersetzt und die verbrauchte Lösung ohne Hg-Wiedergewinnung verloren gegeben, so ist bei mit ungereinigtem Gas gefahrener Lösung der Hg-Verlust entsprechend dem höheren Hg-Gehalt der Lösung auch höher. Wird das Quecksilber aber zurückgewonnen, was man in einer größeren Anlage tun wird, so ist für beide Gasarten der Hg-Verlust praktisch gleich.

7) Die Schlammbildung bei U-Gas.

Die im ungereinigten Lichtbogengas vorhandenen Acetylen-Homologen verursachen in der Kontakt-Lösung die Bildung eines braun-schwarzen Schlammes. Dieser war die Ursache, daß wir die Gasverteilung mit einer Düse vornahmen. Der Schlamm wird in einem mit Füllkörpern versehenen Reaktions-Turm durch die Füllkörper zurückgehalten und verstopft den noch vorhandenen freien Querschnitt. Eine Gasverteilungsdüse dagegen gibt dem Schlamm infolge der in der Düse herrschenden hohen Strömungs-Geschwindigkeiten von Gas und Kontaktlösung keine Ablagerungsmöglichkeit. Er wird durch den zur Regeneration gehenden Lösungsanteil laufend aus dem Reaktions-turm entfernt und mit einer Schleuder von der Kontaktlösung abgetrennt. Die Schleuder trennt gleichzeitig auch weitgehend von im Schlamm eingeschlossenen Hg-Teilchen. Der Schlamm wird dann zusammen mit dem in der Gesamtanlage anfallenden Grubenschlamm analog den Knapsacker-Verhältnissen verbrannt; das im Schlamm noch vorhandene Quecksilber destilliert hierbei ab und wird in Waschtürmen zurückgehalten. Durch den Schlammanfall bei der Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas entsteht also keinerlei Komplizierung.

Zusammenfassung.

Für die Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas werden die Betriebsbedingungen an der Kontaktapparatur und an der Destillationskolonne sowie die Charakteristika des gewonnenen Acetaldehyds angegeben. Versuchsergebnisse zur Ausbeutebestimmung sowie eine Aktennotiz (18.3.37, Dr. Hegelmann) zur Ergänzung der Kalkulation vom 19.10.1934 (Dr. Hegelmann) sind beigegeben.

Die Versuchsergebnisse zeigen:

- 1) Das modifizierte Höchster Verfahren zur Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas ist technisch betriebsreif.
- 2) Das Verfahren gestattet, aus einer gegebenen Menge Lichtbogenacetylen mehr Acetaldehyd zu gewinnen als die bisherigen Verfahren, was bei der Rohstoffknappheit Deutschlands von Bedeutung ist.
- 3) Es bringt gegenüber der Verarbeitung von gereinigtem Lichtbogengas auf Basis einer 54 Tato Anlage ¹⁾ gerechnet:
 - a) Senkung der Anlagekosten um RM 93 000.-, d.s. 3 % der Gesamt-Anlagekosten und
 - b) Senkung der Gestehpreise um RM 1.20/100 kg Acetaldehyd, d.s. je nach Strompreis 4-5 % der Gestehpreise bei Verarbeitung von gereinigtem Lichtbogengas.

1) Kalkulation vom 19.10.1934 und die auf Seite 16 und 17 dieses Berichts wiedergegebene Aktennotiz vom 18.3.1937 (Dr. Hegelmann).

120000504

- 28 -

Die Nebenprodukte (Aceton, Vinylmethylketon, Diacetyl, Acetophenon), deren Verwertung keine Schwierigkeiten bereiten dürfte, haben in dieser Kalkulation noch keine Berücksichtigung gefunden.

*H. Schmidt
Liseborg.*

Witzel

220000505 6723

Der heutige Stand der
Erzeugung und
Verarbeitung des
Lichtbogenacetylens

9091110

NR 30

9. 9. 37.

120000506

Herrn Direktor H. Müller-Curadi

Op 190.

Hierbei erlaube ich mir Ihnen 1 Exemplar
einer Abhandlung über das Lichtbogenacetylen zu
übersenden.

Wegen der darin enthaltenen Fabrikationsanweisung
sind der Beschreibung der elektr. Fahrweise der Licht-
bögen, deren Geheimhaltung unserer besten Schutz ist, bitte
ich die Abhandlung vertraulich zu behandeln.

Ergebenst
Herr P. Bauman

120000507

W/BR - 1200

Königsbrunn am Sa., den 6. Juli 1937.

W. 120000507

der heutigen Verhandlung und Erörterung
des Sachverhalts.

Im folgenden soll ein Überblick über den heutigen Stand der Arbeiten
über die Auswertung und Bewertung des Sachverhalts gegeben werden.

Die beschriebenen Arbeiten sind, soweit nicht ausdrücklich erwähnt
wird, in der Abteilung von Herrn Direktor Dr. Lappe in der 39, ferner
an der Gasanlage Saton ausgeführt und in der organischen Abteilung,
insbesondere Nr. 924 in wesentlichen von den im folgenden in alphabetischer
Reihenfolge aufgeführten Herren durchgeführt worden.

Dr. W. Baumann

Dipl. Ing. Voelker

Dr. Lappe

Dipl. Ing. Grosser

Dr. Lappe

Chem. Assistent

Dr. Schilling

Dr. Lappe

Dr. Lappe

Die Arbeiten haben sich wie folgt erledigt: Dr. Lappe, Dipl. Ing.
Lappe, Dr. Lappe, Dr. Lappe, Dipl. Ing. Lappe und Dr. Lappe Anteil
an der Erörterung einzelner Punkte der beschriebenen Verhandlung.

P. Baumann

120000508

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Teil I : Die Acetylenherzeugung nach dem Lichtbogenverfahren	
1) Historischer Überblick, Thermodynamik der thermischen Acetylenbildung	1
2) Operative Anordnung der Lichtbogenöfen	4
3) Ergebnisse mit den Lichtbogenöfen	7
4) Zukunftsentwicklung der Lichtbogenöfen	11
5) Vergleich des Lichtbogenverfahrens mit and. Verfahren zur Acetylenherzeugung	12
6) Gleichstromerzeugung für Lichtbogenöfen	14
Teil II: Verarbeitung des Lichtbogenacetylene	
a) Allgemeiner Überblick	25
b) Niederdruckreinigung	25
c) Acetylenkonzentrierung	28
d) Diacetylenreinigung	32
e) Reindarstellung des Wasserstoffs und des Äthylens aus dem Lichtbogengase	35
f) Chemische Verarbeitung des Lichtbogenacetylene	39
g) Synthese von Acetaldehyd	42
h) Benzofabrikation über Acetaldehyd nach dem Lichtbogenverfahren	43
i) Synthese von Aceton	51
j) Erzeugung von Acetonitril	59
k) Erzeugung von Äthylen	61
l) Erzeugung von Äthylidendiacetat	62
m) Herstellung der Chlorierungsprodukte des Acetylene	63
n) Herstellung von Nitridiacetat	66
o) Herstellung von Vinylchlorid	69
p) Herstellung von Vinylacetylen	70
q) Benzofabrikation über Vinylacetylen	71
r) Herstellung von Acetylenruß	73
	74

120000509

TA/BR - Bmn.

Ludwigshafen a. Rh., den 6. Juli 1937. St.

A k t e n n o t i z.

Der heutige Stand der Erzeugung und Verarbeitung von Acetylen
nach dem Lichtbogenverfahren.

Referat auf der Lökositung vom 6. Mai 1936, ergänzt auf den Stand vom Juni 1937.

Teil I: Die Acetylenherzeugung nach dem Lichtbogenverfahren.

1) Historischer Überblick. Thermodynamik der thermischen Acetylenbildung.

Die ersten Arbeiten über Acetylenherzeugung durch thermisches Spalten von Kohlenwasserstoffen, insbesondere auch bei der Einwirkung elektrischer Entladungen, stammen von Berthelot vom Jahre 1863. Berthelot fand damals, daß er aus Methan, wenn er dies elektrischen Entladungen aussetzte, geringe Mengen Acetylen erhielt.

Eine technische Verwertung dieser Ergebnisse schien lange Zeit aussichtslos. Hinzu kam noch, daß für das 1891 bekannt gewordene Calciumcarbidverfahren die Rohstoffe Kalk und Koks an den Erzeugerorten viel leichter verfügbar waren, als die für das Lichtbogenverfahren.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten der I. G. auf dem Gebiete der synthetischen Treibmittel, denen sich sinngemäße Probleme über die Verwertung der bei der Treibstoffherzeugung anfallenden Abfallprodukte anschlossen, wurden um 1925 in Oppau Versuche über die Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogenverfahren aus Methan und dessen Homologen begonnen.

Die Entwicklung einer geeigneten Reaktionsapparatur erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten der alten Badischen Anilin und Soda Fabrik über Stickoxydherzeugung in Kristiansand in Norwegen durch Schönherr. - Sowohl die Acetylenbildung durch Spalten von Kohlenwasserstoffen, als auch die Stickoxydbildung aus Luft im elektrischen Flammbogen sind rein thermische

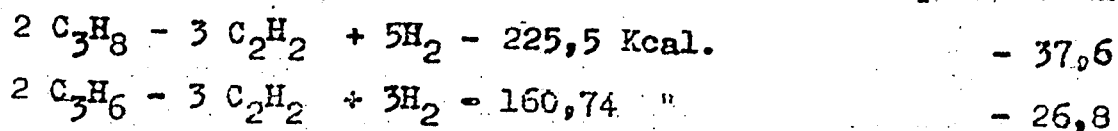
Vorgänge, bei denen die elektrische Energie die Wärmezufuhr für die endotherme Reaktion liefert. In beiden Fällen erfolgt die Bildung der Reaktionsendprodukte bei hohen Temperaturen, während bei tiefen Temperaturen das thermodynamische Gleichgewicht zu Ungunsten dieser Produkte liegt. Die Durchführung einer solchen Reaktion erfolgt am zweckmäßigsten nach dem Prinzip der "warm-kalten Röhre", bei der die Reaktionsprodukte sofort nach dem Verlassen der heißen Reaktionszone so abgekühlt werden, daß sie auf Temperaturen kommen, bei denen die Zerfallgeschwindigkeit praktisch Null ist; d.h. also das bei hoher Temperatur erzielte Gleichgewicht wird eingefroren. Zur Durchführung des Prinzips der warm-kalten Röhre ist der elektrische Flammbogen besonders gut geeignet, weil er die Erhitzung der Reaktionsteilnehmer ohne wärmeübertragende Wände direkt in dem reagierenden Medium vornimmt und weil infolge des Fehlens größerer erhitzter Flächen und Wände, die anschließende Abkühlung der Reaktionsprodukte mit den radikalsten Mitteln möglich ist. So wird beim Lichtbogenacetylenverfahren unmittelbar hinter das Ende des Lichtbogens in das etwa 1600°C heiße Gas direkt Wasser eingespritzt um das gebildete Acetylen einzufrieren.

Tabelle 1

Spaltreaktionen von Kohlenwasserstoffen.

	Reaktionswärme in Kcal. pro Grammatom C
$2 \text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 - 95,54 \text{ Kcal.}$	- 47,8
$2 \text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 - 47,2$	" - 23,6
$\text{CH}_4 - \text{C} + 2\text{H}_2 - 20,34$	" - 20,3
$\text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 - 80,36$	" - 40,2
$\text{C}_2\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 - 31,98$	" - 16,0
$\text{C}_2\text{H}_6 - 2 \text{C} + 3\text{H}_2 - 25,5$	" - 12,7
$\text{C}_2\text{H}_6 - \text{CH}_4 + \text{C} + \text{H}_2 - 5,16$	" - 2,6
$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 - 48,4$	" - 24,2
$\text{C}_2\text{H}_4 - 2 \text{C} + 2\text{H}_2 + 6,5$	" + 3,3
$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_4 + \text{C} + 26,8$	" + 13,4

Reaktionswärme in
Kcal. pro Grammatom C



Vergleichsreaktionen.

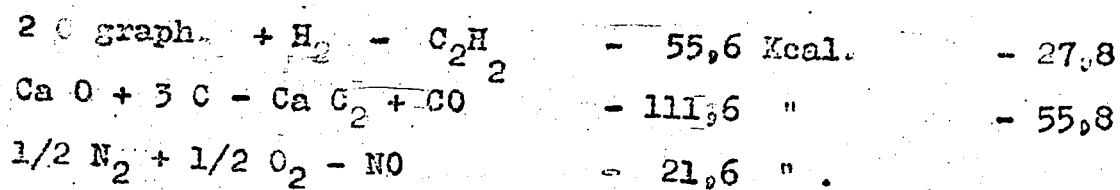


Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen möglichen thermischen Spaltreaktionen mit den niederen Kohlenwasserstoffen. Die Reaktionen sind fast alle endotherm. In der letzten Vertikalspalte der Tabelle ist außerdem die Reaktionswärme pro Grammatom Kohlenstoff angegeben, die zum Vergleich des endothermen Charakters der verschiedenen Reaktionen von Interesse ist. - Zum Vergleich mit anderen verwandten Reaktionen sind in der Tabelle weiterhin die Acetylenbildung aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff, ferner die Calciumcarbidreaktion und die Stickoxydbildung enthalten.

Einen tieferen Einblick in die thermodynamischen Verhältnisse der hier interessierenden Reaktionen erhält man durch Fig. 1, (s. folgende Seite), die einen Überblick über den Verlauf des thermodynamischer Potentials oder der freien Bildungsenergie für die verschiedenen hier interessierenden Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur enthält. In Analogie zum mechanischen Potentialbegriff beim freien Fall ist eine Reaktion nur dann möglich, wenn die freie Energie der Endprodukte tiefer liegt, als die der Ausgangsprodukte. Wie man sieht, sind für die Durchführung der Acetylenbildung aus Methan Temperaturen von über 1580° abs., d.h. rund 1300°C nötig. Aus den Kurven ergibt sich ferner, daß in dem betrachteten Temperaturbereich Kohlenstoff wesentlich stabiler als alle übrigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist; der Kohlenstoff ist somit das stabilste Endprodukt der hier betrachteten Spaltreaktionen.

120000512

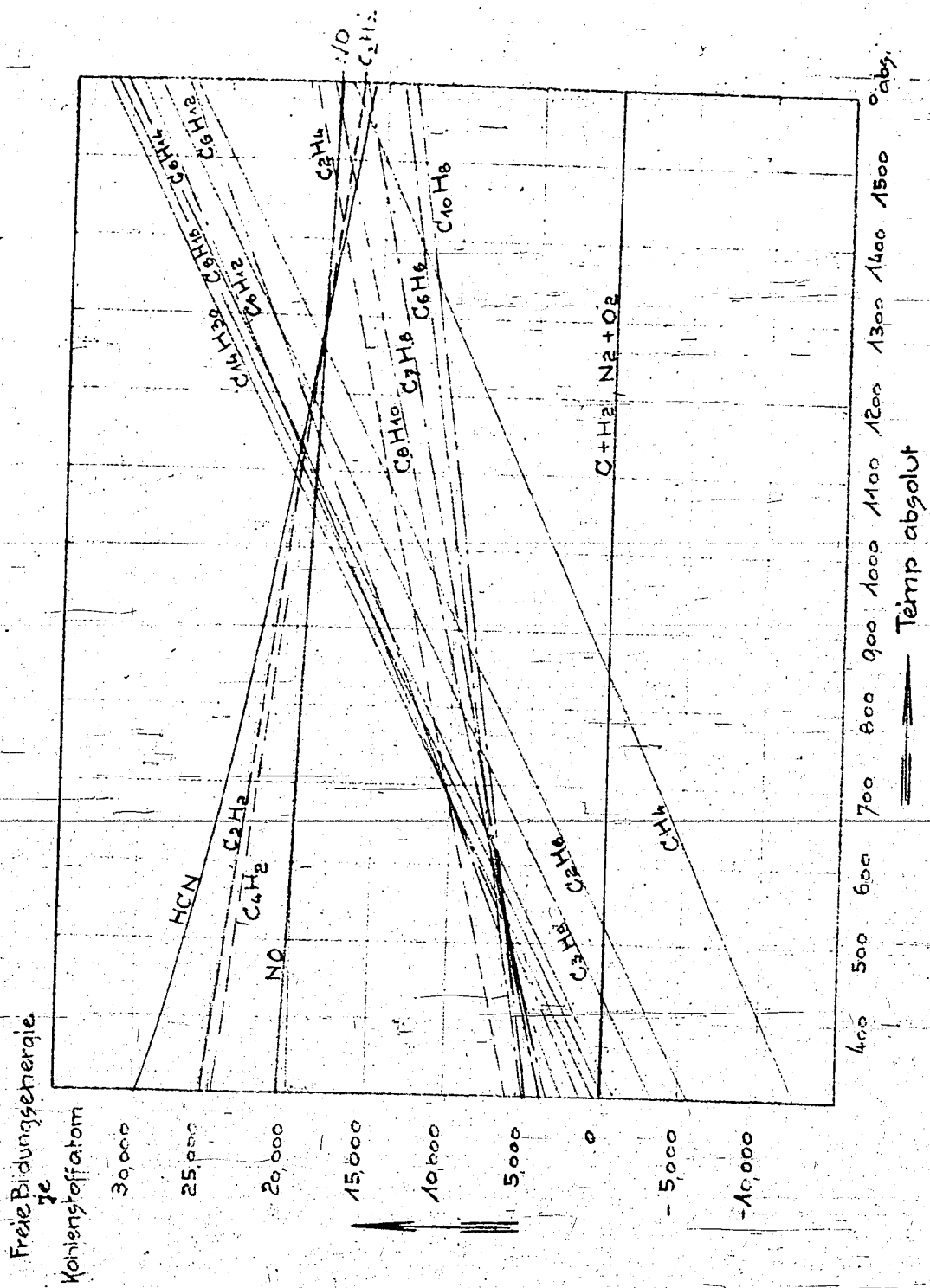
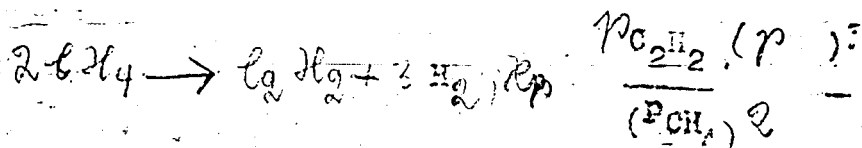


Fig. 1

Die freie Energie ist definiert durch die Formel

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_p,$$

wobei K_p das Verhältnis der Partialdrücke der Reaktionsglieder bedeutet, z.B. für Acetylenbildung aus Kohlenwasserstoffen:

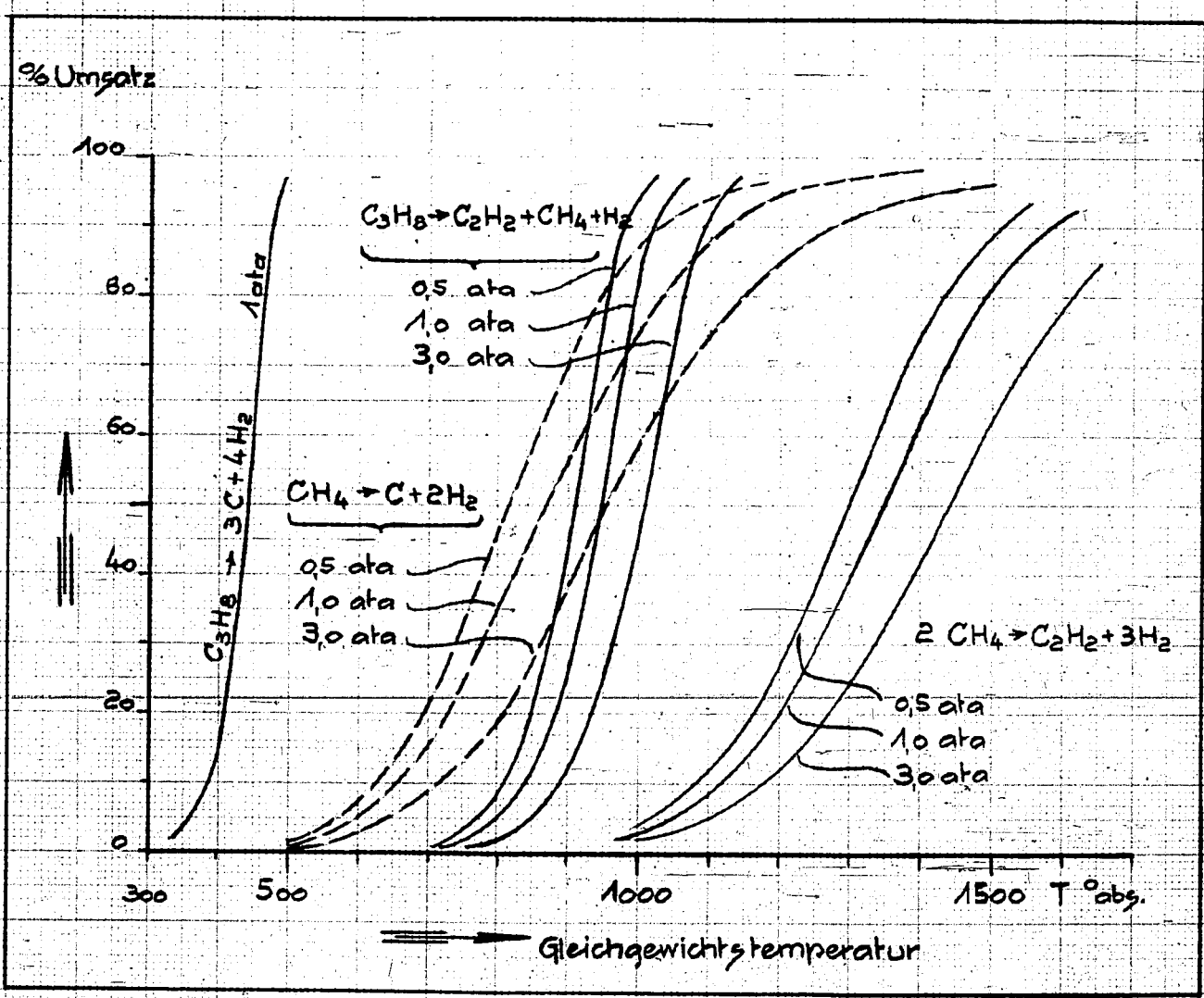


Das Kurvenbild Fig. 2 enthält einige Auswertungen von Spaltreaktionen nach den Werten der freien Energie der Fig. 1 und der obigen Formel und zwar ist für die betrachteten Reaktionen die Abhängigkeit des Umsatzes von der Gleichgewichtstemperatur aufgetragen. Die Kurven zeigen deutlich, teilweise in Abhängigkeit vom Drucke, die für die Acetylenherstellung ungünstigsten Einflüsse der Ausbildung, die bereits praktisch völlig beendet ist, bevor das Spalten der Kohlenwasserstoffe zu Acetylen eigentlich einsetzt. Daß dennoch eine Acetylenbildung stattfindet, hat wie die spektroskopische Beobachtung zeigt, seinen Grund offenbar darin, daß im Lichtbogen die Kohlenwasserstoffe sehr rasch und bevor sie in Ruß zerfallen sind, auf eine sehr hohe Energiestufe gehoben werden, vermutlich zu dem Radikal Dicarbon $-C \equiv C-$, das bereits den Acetylenkumpf darstellt, und aus dem sich anschließend beim Abkühlungsvorgange durch den in Überschuß vorhandenen Wasserstoff das Acetylen bildet. Die Acetylenbildung ist demnach offenbar nur dadurch möglich, daß das Dicarbonradikal als Zwischenprodukt bei dem Zerfall der Kohlenwasserstoffe zu Kohlenstoff und Wasserstoff nach dem erwähnten Prinzip der warm-kalten Röhre eingefroren wird.

2) Apparative Anordnung der Flambogenöfen.

Fig. 3 (nebenstehend) zeigt einen schematischen Schnitt durch den Schönherrofen für Stickoxydbildung. Die Luft zum Lichtbogen wurde im Gegenstrom zu den Abgasen des Ofens geführt und tritt dann unten über ein Brallstück mit kräftigem Brall tangential in den Flambogen ein. Durch den Brall und die große Luftgeschwindigkeit in Lichtbogenofen wird der Lichtbogen in Form eines breiten Bandes in die Länge

120000515



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Fig 2

N: 166370

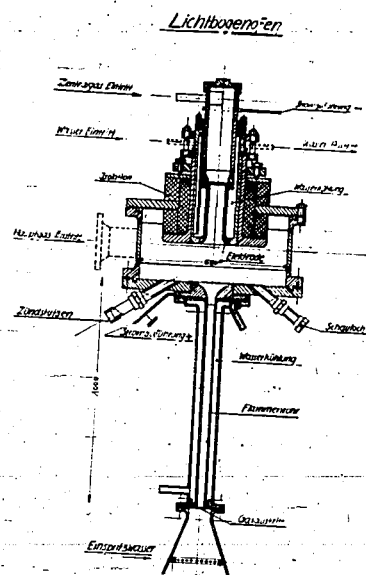
gezogen; es gelang Schönherr Flambögen von 8 m Länge bei einer Spannung von 4000 Volt mit Wechselstrom zu erzielen. Die Fußpunkte des Flambogens sind einerseits eine stabile Kohleelektrode und andererseits am Ende des Ofens die Wände eines wassergekühlten Rohres. Schönherr glaubte offenbar mit seinem Gegenströmwärmeaustausch der abziehenden heißen Gase mit der ankommenden kalten Luft eine nennenswerte Energieersparnis zu erzielen. Sehr wahrscheinlich ist ihm jedoch bei dieser langsamen Abkühlung des gebildeten Stickoxyds wieder ein Teil zu Stickstoff und Sauerstoff zerfallen, was jedoch deshalb nicht in's Gewicht fiel, da er immer noch besser arbeitete als seine Konkurrenz nach Birkeland und Eyde.- Der chemisch-energetische Wirkungsgrad des Ofens von Schönherr war etwas über 3 %; man sieht auch hieraus, daß das Verfahren nur dort angewandt werden konnte, wo die elektrische Energie sehr billig ist, wie in Norwegen.

Bei Betrachtung eines solchen Lichtbogens, der mehrere Meter lang in der Achse eines Rohres brennt, ist es einleuchtend, daß für die Gestaltung des Bogens, für die Bedingungen seiner Existenz, nicht die Verhältnisse an den Elektroden, sondern die in der langen Bogensäule, also die Bedingungen des ihn umgebenden Gases ausschlaggebend sind. Als man einen solchen Flambogen mit Methan beschickte, waren daher auch sehr wesentliche Abänderungen in der Konstruktion und im Betriebe des Ofens notwendig, die besonders charakteristisch für Eigenschaften des Kohlenwasserstoff-Lichtbogens sind.

Der Lichtbogen ging von mehreren Metern Länge auf weniger als ein Meter Länge zurück, der Rohrdurchmesser wurde wesentlich enger, der Bogenkern verengte sich auf wenige Millimeter, seine Temperatur stieg sehr hoch an und vor allem war der Bogen in diesen Gasen überhaupt nicht mehr mit Wechselstrom zu betreiben, sondern mußte mit Gleichstrom gespeist werden. Parallelgehend damit mußte die Gasgeschwindigkeit im Flambogen sehr stark erhöht werden, diese beträgt bei den jetzigen Öfen für Acetylenherstellung etwa 1000 m/sec., entsprechend der Schallgeschwindigkeit der Ofengase bei den vorliegenden Temperaturen.

Diese Unterschiede gegenüber dem Lichtbogen in Luft beruhen im Wesentlichen darauf, daß im Kohlenwasserstofflichtbogen, wie spectralanalytisch nachgewiesen wurde, der sehr gut elektrisch und thermisch leitende Wasserstoff die Stromführung in Form eines dünnen Stromfadens

120000517



35497 Nr. 1938

Fig. 4 (zu S. 6)

Temperatur. Die Temperaturen in dieser sehr dünnen fadenähnlichen Entladungsröhre sind sehr hoch und schätzungsweise etwa 5000°C . Diese Temperatur wurde aus Spectralbeobachtungen an der Linienumkehr der blauen H_{β} -Linie geschätzt, die ähnlich wie beim Sonnenspectrum umkehrt, d.h. als dunkle scharfe Linie auf hellem verwaschenen Grunde erscheint; die Temperaturverhältnisse in der sehr engen Lichtbogenzone müssen somit ähnlich wie auf der Sonne sein.

Die heutige technische Form des Flambogenofens für Acetylenherzeugung zeigt Fig. 4. Das zu verarbeitende Gas tritt als Hauptgas tangential in eine sogenannte Dralbüchse ein und geht mit Drall durch das Flambrohr, in dem der Flambogen von der Elektrode bis gegen das andere Ende des Flambrohres brennt. Durch eine Wassereinspritzung hinter dem Ende des Flambrogens wird das Gas von etwa 1600°C auf Temperaturen von um 10°C abgeschreckt. Die Länge des Flambrohres ist etwa 1 m, so daß das Gas bei einer Geschwindigkeit von 1000 m/sec im Flambrohr etwa 1/1000 sec der hohen Temperatur des Flambrogens ausgesetzt ist. Die Elektrode ist durch Asbeststeine gegen das Dralbüchse isoliert und hat bei den 1000 V in Leuna eine Spannung von etwa 6000 Volt. Durch die Elektrode strömt ebenfalls Gas und zwar etwa 10% der Gesamtgasmenge. Für den technischen Betrieb des Lichtbogens ist es wichtig, daß der Flambogenansatz an der Elektrode und im Flambrohr stets wandert und sich nicht an einer Stelle festhängt, da sonst dort das Material sehr rasch durchschmelzen würde. Dieses Wandern des Flambogenansatzes sowohl auf der Elektrode als im Flambrohr wird einmal durch den Drall des Gases in der Dralbüchse und an der Elektrode außerdem noch durch das durch die Elektrode durchgeleitete Gas bewerkstelligt.

Die elektrische Leistungsaufnahme des Lichtbogenofens und die ökonomisch optimal durchzusetzende Gasmenge werden weitgehend von der Ofendimensionierung, wie z.B. Höhe der Dralbüchse und Durchmesser und Länge des Flambrohres beeinflusst.

Durch Verändern der Dimension gelingt es, den Flambogen den gewünschten Betriebsbedingungen weitgehend anzupassen.

Der Flambogen in Leuna läuft z.Zt. mit einer Leistungsaufnahme von 2800 k. bei 450 Amp. und einem cos. ϕ von 0,75. Durchgesetzt wird dabei stündlich etwa 1000 cbm Hy-Reichgas mit einem mittleren $C_{1.5}$. Das anfallende Ofengas ist 1800 cbm mit im Mittel 16 % - 18 % an Acetylen + Homologen.

Die Versuche über Acetylenherzeugung nach dem Lichtbogenverfahren zeigten, daß sich ein langsames Abkühlen der Abgase vom Flambogen, wie z.B. durch Gegenstromwärmeaustausch, nachteilig auswirkte, weil dabei die rasche Abkühlung der Lichtbogengase nicht erfolgt, wodurch betriebsstörende Rußablagerungen und sonstige Nebenreaktionen wie Bildung höherer Acetylene begünstigt werden.

3) Ergebnisse mit den Lichtbogenöfen.

Nach befriedigend und ermutigend verlaufenen halbertechnischen Versuchen in Oppau wurde die erste große Lichtbogenanlage mit 2100 kW Leistung im Jahre 1938 bei der Standard Oil Comp. of N.J. in Baton Rouge, La. zur Verarbeitung von Erdgas (Methan) und Rectifiziertem Overhead Gas (C_3 -Fraktion mit etwa 20 % Olefinen) in Betrieb genommen.

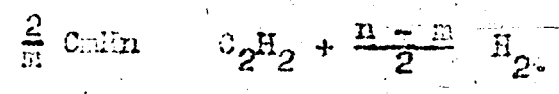
Die Tabelle 2 (unstehend) zeigt für verschiedene Kohlenwasserstoffe als Ausgangssubstanzen einen Vergleich zwischen den theoretisch bei völligen Umsatz maximal möglichen und den bisher technisch erzielten Acetylenkonzentrationen. Sie gibt ferner auch ein Bild über die mit wachsender Acetylenkonzentration im Lichtbogengase stark ansteigende Rußbildung, die nach den eingangs besprochenen thermischen Verhältnissen beim Spalten von Kohlenwasserstoffen leicht erklärlich ist. Diese Rußbildung stört den technischen Betrieb der in dieser Hinsicht besonders entwickelten Lichtbogenöfen nicht.

Fig. 5 gibt eine Übersicht über die Gasbilanz der in Baton Rouge verarbeiteten Gase und Fig. 6 dasselbe über die Verarbeitung von Hy-Reichgasen in Leuna. Die genauen Gasanalysen für die Anlage in Leuna bei der Verarbeitung von Hy-Reichgasen im Lichtbogenofen sind in Tabelle 3 angegeben. Durch Verbesserung des Tralles an den Licht-

bogenöfen konnte in Leuna im Juni 1937 auch mit dem normalen Hy-Heißgas eine Acetylenkonzentration von 18 % im Lichtbogen gas erzielt werden.

Tabelle 2

Spalten von Kohlenwasserstoffen zur Erzeugung von Acetylen nach der Reaktionsgleichung



zu spaltender Kohlenwasserstoff	Acetylenkonzentration bei völligem Umsatz nach obiger Formel	effektive im Lichtbogen erzielte Acetylenkonzentration	Anfallende Rußmenge in kg pro 100 kg im Lichtbogen gebildetes Acetylen
CH_4	25 %	14 %	10 kg
C_2H_6	33,3		
C_2H_4	50		
C_3H_8	37,5	18 - 23 %	25 - 50 kg
C_3H_6	50		
C_4H_{10}	40		
C_4H_8	50		
C_5H_{12}	42,7		
C_5H_{10}	50		
Hy-Heißgas			
C 1,5	30 %	16 - 18 %	13 kg

120000521

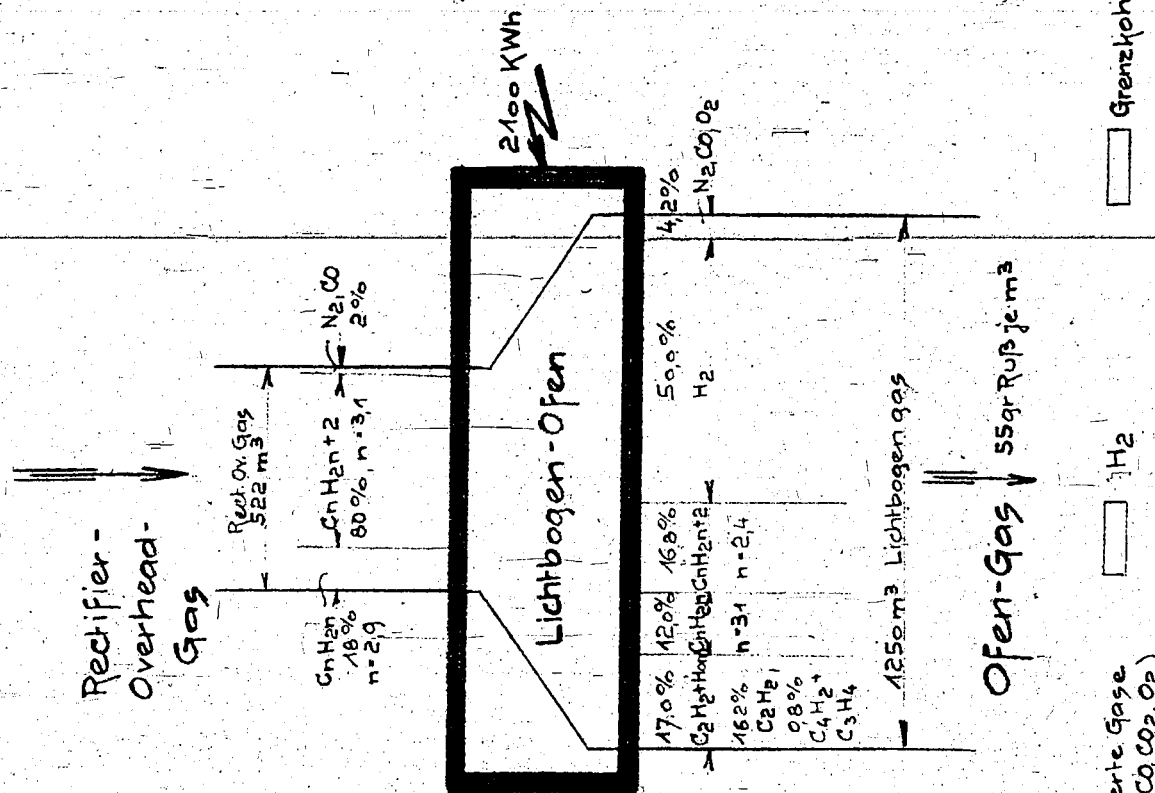
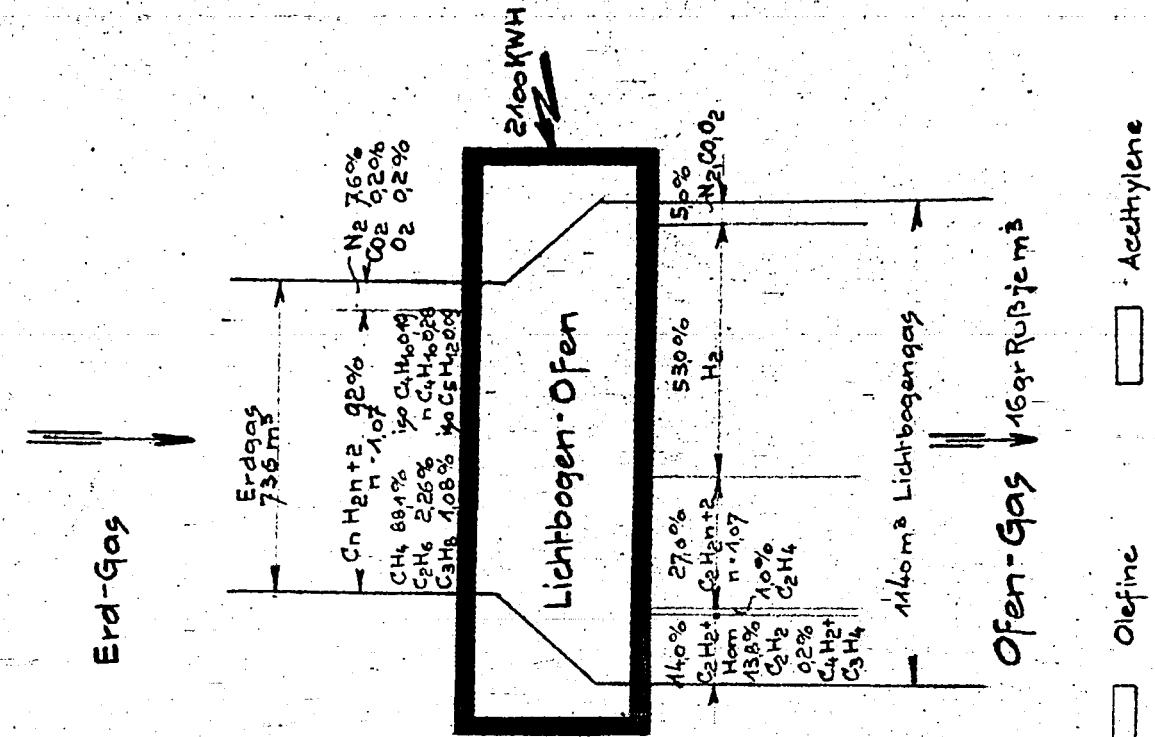


Fig. 5

9.11.5

120000522

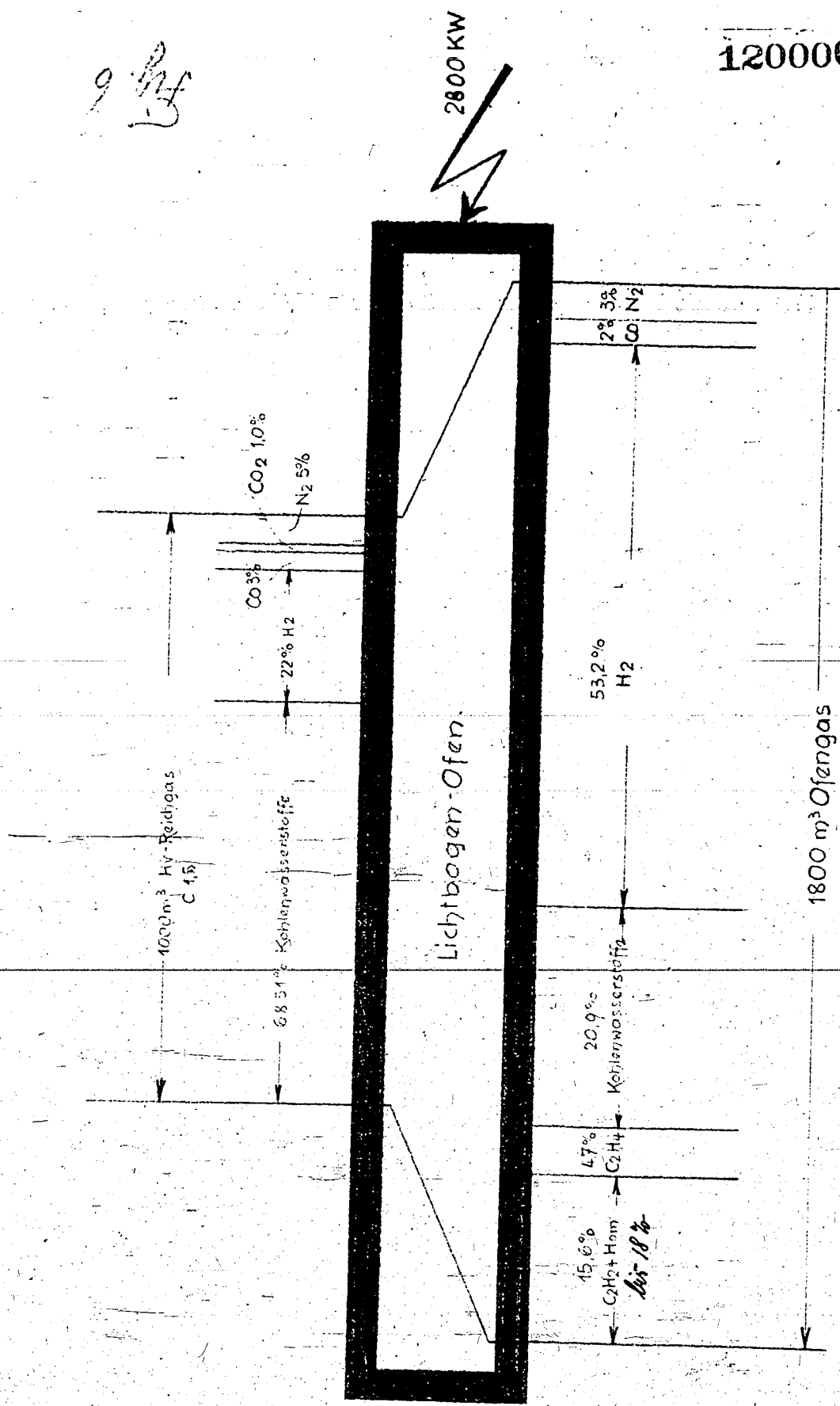


Fig. 6

120000523

... ..

... ..

...
C_2H_2	0,0	11,6
CO_2	3,38	0,00
H_2O	0,30	0,00
O_2	0,11	0,10
H_2	20,06	58,19
CO	1,04	2,18
H_2	5,31	3,10
CH_4	00,30	11,04
C_2H_6	11,00	4,31
C_2H_4	1,45	4,14
C_3H_8	17,02	5,11
C_3H_6	2,10	4,09
C_4H_{10}	0,00	0,75
C_4H_8	0,00	0,00
C_5H_{12}	0,00	0,17

... ..

...
...	$HO-C-OH$	Kp. $\cdot 10^3$ C
...	$H_2C=O$	5
...	$H_2C=O$	32
...	$H_2C=O$	37,5
...	...	5
...

Propenylacetylen $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
 und Phenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ + 142°C
 und anderen mehr bestehen.

Das Propenylacetylen und Phenylacetylen wurde aus dem daraus erhaltenen Hydratationsprodukt Propenylalkohol $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}_2$ und Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ bei Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogensacetylen auf Acetaldehyd mit Hg-Kontaktlösung im Nachlauf von der Aldehydestillation nachgewiesen.

Ferner enthält das Lichtbogensgas größenordnungsgewise etwa 1 gr Naphthalin pro cem, außerdem Spuren von Benzol usw.

Je nach dem Inhalt des Lichtbogensgas an elementarem Stickstoff enthält dieses die in folgender Tabelle (4) angegebenen Mengen an Blausäure.

Tabelle 4

g N_2 in Lichtbogensgas gr H CN/cem Gas

2	2,0
4	3,2
6	4,2
8	5,0

Zum Lichtbogen gehörende organische Schwefelverbindungen werden im Schwefelwasserstoff übergeführt, der dann in entsprechender Menge im Gase des Lichtbogens erscheint.

Für die chemische Weiterverarbeitung des Lichtbogensacetylen haben sich in vielen Fällen die höheren Homologen des Lichtbogensacetylen, insbesondere das Diacetylen wegen dessen Neigung zur Bildung von Polymerisationsprodukten, ferner Blausäure und Schwefelwasserstoff als störend erwiesen. So entstehen in der Ampacker Kontaktlösung für Aldehydsynthese aus dem Diacetylen Verschlagungen die außerdem eine Desaktivierung der Kontaktlösung verursachen.

Auch das in Baton Rouge zuerst versuchte Gasphase-Aldehydverfahren, war besonders auf diese höheren Homologen sehr empfindlich. Umfangreiche Versuche über die Reinigung des Lichtbogengases von diesen höheren Homologen ließen schließlich ein Waschverfahren mit Gasöl, in dem diese höheren Acetylene in Glockenbodenkolonnen aus dem Gase mit Gasöl ausgewaschen werden, als zweckmäßigstes Reinigungsverfahren erscheinen. Dieses Verfahren wurde bereits in Baton Rouge im Großen angewandt und dabei genauer untersucht (Vergleiche Teil II)

Die Kurve Fig. 7 gibt eine Übersicht über den theoretischen Energieaufwand für verschiedene Spaltreaktionen und über die bisher nach dem Lichtbogenverfahren aufzuwendende Energiemenge für die Acetylenbildung. Der technischen Anschaulichkeit halber ist dabei nicht wie sonst üblich die Reaktionswärme in Kal./Mol, sondern in kWh/kg Acetylen aufgetragen. Wie man sieht arbeitet der Lichtbogen bezüglich der Acetylenbildung mit einem thermischen Wirkungsgrade von etwa 40 %. Berücksichtigt man noch die Olefinbildung im Lichtbogen, so beträgt heute der effektive thermische Wirkungsgrad bei Verarbeitung von Methan 43 % und bei Verarbeitung von Rectifier Overhead Gas und von Hy-Reichgas um 55 %. Dieser Wirkungsgrad wird sich bei weiterer Entwicklung der Öfen noch steigern lassen.

Zum Vergleich mit dem Calciumcarbidverfahren sei erwähnt, daß der thermische Wirkungsgrad des Carbidofens bezogen auf einen Verbrauch von 9 bis 10 kWh/kg Acetylen in derselben Größenordnung ist.

Sowohl das Lichtbogenverfahren, als auch das Calciumcarbidverfahren, haben vom Standpunkte des thermischen Wirkungsgrades den Nachteil, daß die Reaktionsprodukte mit sehr hoher Temperatur aus der Reaktionsapparatur ausgetragen werden, wobei die in diesen enthaltene fühlbare Wärme als Verlust zu buchen ist.

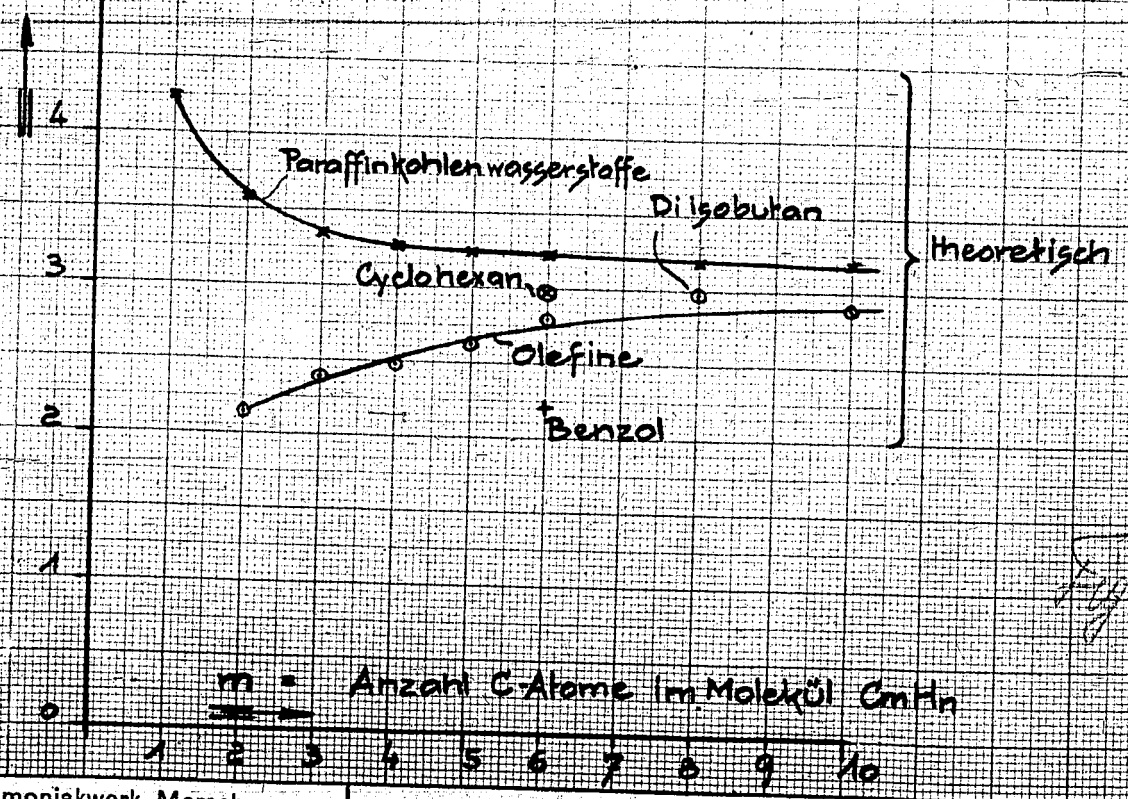
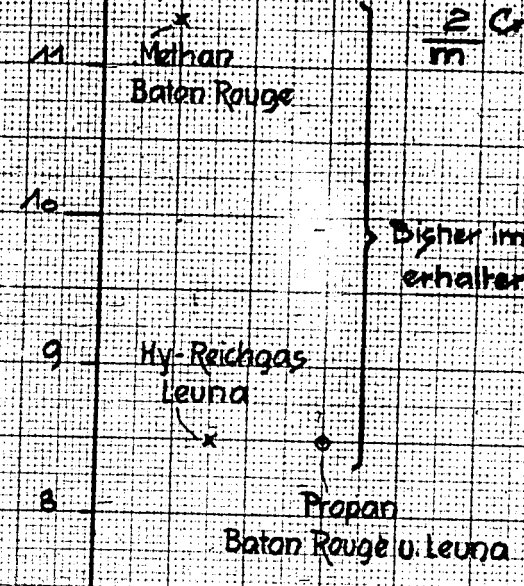
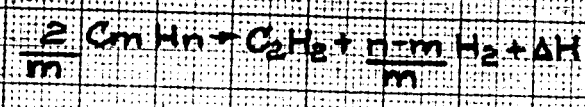
4) Zukunftsentwicklung der Lichtbogenöfen.

In Bezug auf den Lichtbogen als Acetylenherzeugungsapparat darf man wohl aussagen, daß dieses ein Vergleich zu seinen geringen Ausmassen bereits heute schon eine geradezu überwältigende Produktionsleistung hat.

120080525

Reaktionswärmen bei der thermischen
Spaltung von Kohlenwasserstoffen zur
Erzeugung von Acetylen.

ΔH = kWh/1000 t



m = Anzahl C-Atome im Molekül $C_m H_n$

Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Nr. 16637a

18. III 97

Über die Zukunftsentwicklung des Lichtbogenverfahrens zur Acetylen-
erzeugung läßt sich heute folgendes aussagen:

Das Hauptziel wird in der Errichtung größerer Ofeneinheiten sein; als vorerst größte Einheit ist eine solche mit 7 000 kW Leistung gedacht, die aus Hy-Gasen pro Stunde etwa 0,8 to Acetylen erzeugen würde. Der jetzige 2800 kW Ofen in Leuna stellt gewissermaßen die kleinste technisch wirtschaftliche Betriebseinheit dar. Alle bisherigen Erfahrungen mit der Vergrößerung der Lichtbogenöfen haben gezeigt, daß eine Vergrößerung keine Nachteile brachte, im Gegenteil, die größeren Ofen waren einfacher im Betrieb als die kleineren. Nach dem jetzigen Stande der Öfen in Leuna kann man mit Lebensdauern der Flammrohre (gewöhnliches Siederohr 60 mm ϕ , 1000 mm lang) von 200 Stunden und der Elektroden (Kupferrohr) von über 200 Stunden rechnen. Im Bezug auf die in dieser Zeit erzielte Produktion ist der Ersatz von Flammrohr und Elektrode völlig belanglos. Trotzdem wird man aber anstreben durch Verbesserung der Öfen den Abbrand an Flammrohr und Elektrode weitgehend zu egalisieren um damit die optimalsten Betriebsdauern zu erzielen.

Je nach den vorliegenden Verhältnissen wird man die Lichtbogenöfen so gestalten, daß diese mit möglichst geringer Rußproduktion in der Hauptsache auf Acetylenbildung arbeiten; in vielen Fällen, insbesondere immer bei großen Produktionen wird man jedoch eine Rußverwertung und vielleicht eine Verwertung der im Lichtbogen gleichzeitig anfallenden Olefine, besonders des Äthylens anstreben.

Die neuesten Ergebnisse der Untersuchung des Lichtbogenrußes in Leverkusen, wonach dieser geeignet ist, guten Kautschukruß zu 50 % ohne Qualitätsverschlechterung der Vulkanisate zu ersetzen, geben bei dem hohen Preise des Kautschukrußes, der zur Zeit noch meistens aus Amerika bezogen werden muß, interessante Ausblicke.

5) Vergleich des Lichtbogenverfahrens mit anderen Verfahren zur Acetylenherzeugung.

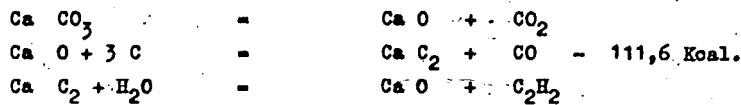
In der umstehenden Tabelle 5 sind die Aufwände an Rohmaterialien und Energien pro kg Acetylen bei Erzeugung nach dem Calciumcarbidverfahren, ferner bei Erzeugung nach den verschiedenen Spaltverfahren aus Kohlenwasserstoffen zusammengestellt.

Tabelle 5

Erzeugen von Acetylen .

120000528

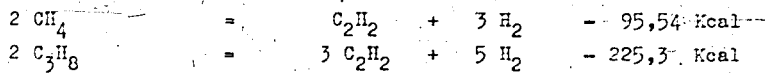
A) Nach dem Calciumcarbidverfahren :



Aufwände für Erzeugung von 1 kg Acetylen.

	Theoretisch	Praktisch
Kalkstein	3,78 kg	5,87 kg
Kohle	1,36 kg - 10700 WE	
Steinkohle		0,82 kg (8000 WE/kg) = 6 600 WE
		1,54 kg (7000 WE/kg) = 10 800 WE
		2,36 kg - 17 400 WE
Wasser	0,7 kg	1,38 kg
Elektrische Energie	5,0 kWh ₃	9 - 10 kWh
Gutschrift für CO	0,86 m ³	-

B) Durch Spalten von Kohlenwasserstoffen :



Aufwände für Erzeugung von 1 kg Acetylen.

	Theoretisch	Praktisch
1) Lichtbogenverfahren		
bisherige Produktionskapazität 330 kg Acetylen/Std.		
a) Verarbeitung von Methan, einfacher Durchgang.		
Acetylenkonzentration im Spaltgas		14 %
Heizwert aus Methan	8500 WE	9 000 WE
kg Methan im Zugang	1,23	2,8
Elektrische Energie	4,5 kWh	11,3 kWh
Anfallende Russmenge	-	0,10 kg ₃
Abgas	2,58 m ³ H ₂	5,92 m ³ 60%iger Wasserstoff, je m ³ Gas 5 200 WE.

b) Verarbeitung von Hy-Reichgasen, restlose Aufarbeitung.

Acetylenkonzentration im Spaltgas		16 - 18 %
Heizwert aus dem Gase	~ 9 000 WE	~ 11 000 WE
kg Kohlenwasserstoffe im Zugang	1,18	1,75
Elektrische Energie	4,05 kWh	8,5 kWh
Anfallende Russmenge		0,13 kg
Abgas H ₂ rein		2,7 m ³
C ₂ H ₄ rein		0,2 kg
Wärmeverbrauch je kg Acetylen (1 kWh = 3 200 WE in Kohle)		38 200 WE

2) Spalten von Methan durch partielle Verbrennung mit Sauerstoff (Klein-Sachse Anm. Labor Oppau)
bisherige Produktionskapazität 25 kg Acetylen/Std.

Acetylenkonzentration des Spaltgases		9 %
Heizwert aus Methan	12 000 WE	18 500 WE
kg Methan im Zugang	1,51	3,57
cbm. O ₂ im Zugang		2,71
Abgas nach Konvertierung des restlichen Methans		~ 10 cbm - 33 % CO 66 % H ₂
Entsprechende Methanolproduktion zur Unterbringung dieses Gases		3,3 kg Methanol

3) Verfahren der Ruhrchemie Vakuumregenerativofen
bisherige Produktionskapazität etwa 6 kg Acetylen/Std.

Acetylenkonzentration des Spaltgases		11 %
Heizwert aus Methan	12 000 WE	25 500
kg Methan im Zugang	1,23	3,15
Elektrische Energie	-	4,75 kWh
Abgas		4,25 m ³ 90 %iger H ₂
Wärmeverbrauch je kg Acetylen (1 kWh = 3 200 WE in Kohle)		38 600 WE

Die verschiedenen Spaltverfahren: Lichtbogenverfahren; Verfahren mit partieller Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mittels Sauerstoff; Verfahren der Ruhrchemie, wobei die Kohlenwasserstoffe im Regenerativofen im Vakuum gespalten werden - haben dem Carbidverfahren gegenüber den Vorteil einer relativ einfachen Betriebsweise, da das Hantieren mit festen Materialien, Kalk, Koks, Carbid und Kalkhydrat bezw. Kalkschlamm durch das einfachere Arbeiten mit Gasen ersetzt wird. Parallelgehend mit dieser einfacheren Betriebsweise ist das Anlagekapital der thermischen Verfahren wesentlich geringer als das für das Carbidverfahren.

Die Spaltverfahren haben unter sich das gemeinsame, daß sie Kohlenwasserstoffe wie Methan und dergleichen, die vom thermodynamischen Standpunkte auf einem energiearmen Niveau liegen, also relativ minderwertig sind, mittels zugeführter Energie auf das energiereiche und damit reaktionsfähige Niveau des Acetylenmoleküls heben.

Die Energie für diesen endothermen Prozeß wird beim Lichtbogenverfahren aus elektrischer Energie bezogen, bei den rein thermischen Prozessen dagegen durch Verbrennen eines Teiles der verarbeiteten Kohlenwasserstoffe aufgebracht. Wie aus der Tabelle ersichtlich, arbeitet das Lichtbogenverfahren mit dem geringsten Aufwand an Kohlenwasserstoffen; es ist daher stets dort im Vorteil, wo die verfügbaren Kohlenwasserstoffe knapp und teuer sind. Es hat weiter den Vorteil, daß es höhere Acetylenkonzentrationen im Spaltgase als die anderen Verfahren liefert und daß es auch für die Verarbeitung beliebiger Gas-Kohlenwasserstoffgemische angewendet werden kann, vorausgesetzt, daß diese eine genügend hohe Kohlenstoffkonzentration haben, z.B. wie in den Abgasen von Kohlehydrierungsanlagen, die im allgemeinen einem Kohlenwasserstoff $C_{1,5}$ entsprechen.

Das Verfahren der Ruhrchemie ist für das Verarbeiten solcher Gasgemische noch nicht erprobt; das Verfahren nach Dr. Klein, Dr. Sachse gibt mit diesen Gasen etwas schlechtere Ausbeuten als mit Methan. Die rein thermischen Verfahren liefern beträchtliche Mengen an Abgasen deren Unterbringung nicht immer leicht sein wird; so fällt z. B. beim Verfahren nach Dr. Klein, Dr. Sachse pro kg Acetylen ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch an, das nach Beseitigung des noch

darin enthaltenen Methans als Methanolsynthesegas 3,3 kg Methanol liefert; dieses Verfahren ist somit in erster Linie ein Verfahren zur Erzeugung von Methanolsynthesegas bei dem als Nebenprodukt Acetylen anfällt.

6) Gleichstromerzeugung für Lichtbogenöfen.

A.) Die Charakteristiken der Flambögen und Spannungsquellen für deren Betrieb.

Die Eigenheiten einer jeden elektrischen Lichtbogenentladung, sei es mit Gleichstrom oder Wechselstrom, erfordert für einen stabilen Betrieb des Lichtbogens von der den Lichtbogen speisenden elektrischen Anlage, daß mit wachsendem Strom die Spannung abfällt, was mit einer fallenden Charakteristik oder fallenden Strom-Spannungskurve bezeichnet wird.

Ein elektrischer Flambogen hat nicht, wie ein normaler ohmscher Widerstand einen konstanten Widerstand, der Widerstand und damit die Stromaufnahme des Flambogens variiert vielmehr mit der Anzahl der im betrachteten Augenblick für den Stromtransport vorhandenen elektrisch geladenen Gasteilchen, deren Menge wiederum von Temperatur, Druck und Gaseschwindigkeit und von der Art des angewandten Gases abhängen. Die bei Variation dieser Größen verursachte Schwankung in der Strom- und Spannungsaufnahme des Flambogens, die als Flambogen- oder Lichtbogencharakteristik bezeichnet wird, verläuft stets nach Art einer Hyperbel, bei der mit wachsendem Strom die Spannung abnimmt. Im Falle einer mathematisch genauen Gleichrichterhyperbel würde dies bedeuten, daß das Produkt aus Strom mal Spannung konstant bleibt, d.h. also, daß der Lichtbogen dauernd mit konstanter Leistungsaufnahme brennen würde. Dieser Fall ist jedoch im Allgemeinen nicht erfüllt, die Spannung fällt mit wachsendem Strom langsamer ab, als es die gleichseitige Hyperbel erfordern würde.

Die umstehende Figur 8a enthält eine solche Lichtbogencharakteristik. Die schräg nach rechts unten verlaufende Stromspannungslinie gibt den Strom-Spannungsverlauf an den Anschlußklemmen zum Lichtbogen, wenn die speisende elektrische Anlage aus einer elektromotorischen Kraft (z.B. einem Generator) und aus einem konstanten, ohmschen Widerstande besteht, sie stellt somit die (fallende) Charakteristik

der elektrischen Anlage an den Anschlußklemmen zum Flambogen dar. Wie ersichtlich hat die Lichtbogencharakteristik infolge ihrer Krümmung zwei Schnittpunkte mit der speisenden Charakteristik, man sieht leicht ein, daß von diesen beiden Schnittpunkten nur der untere stabil ist, d.h. also den Betriebspunkt für den betrachteten Fall darstellt. Es ist fernerhin auch leicht einzusehen, daß ein stabiler Betrieb eines solchen Lichtbogens ohne eine entsprechende fallende Charakteristik der speisenden Anlage nicht möglich ist. Im betrachteten Falle erfolgte diese Stabilisierung durch einen ohmschen Widerstand, der infolge seiner Energieaufnahme nicht wirtschaftlich ist. Das Verhältnis der Betriebsspannung V_B zur Leerlaufspannung der elektrischen Anlage V_0 (d.h. der Spannung beim Strom Null) gibt an wieviel der von der elektromotorischen Kraft gelieferten Energie im Lichtbogen verbraucht wird.

Fig. 8 b stellt den Betrieb eines Lichtbogens dar, wenn die Stabilisierung mit einem induktiven Widerstande, z.B. mit einer auf der Wechselstromseite gelegenen Drosselspule erfolgt. Beim Betrieb eines Gleichstromlichtbogens würde eine solche Drosselspule auf der Drehstromseite vor der Gleichrichtung des Stromes angeordnet sein. Das Verhältnis der Betriebsspannung des Lichtbogens V_B zur Leerlaufspannung V_0 der elektrischen Anlage entspricht elektrisch dem Leistungsfaktor oder $\cos \varphi$ der Anlage.

Der Winkel φ ist ein Maß für die Phasenverschiebung von Strom gegenüber Spannung im elektrischen Wechsel- bzw. Drehfelde. $\varphi = 0$, d.h. $\cos \varphi = 1$ heißt die Phasenverschiebung ist Null, Strom und Spannung sind in Phase, haben also gleichzeitig ihr Maximum. Analog ist für $\varphi = 90^\circ$, d.h. $\cos \varphi = 0$ die Phasenverschiebung $1/4$ Periode, d.h. die Spannung hat gerade ihr Maximum, wenn der Strom Null ist und umgekehrt. In dem letzteren Falle ist das Feld nicht in der Lage nach außen Energie abzugeben.

In Fig. 9 (umstehend) ist das elektrische Vektorendiagramm für $\cos \varphi = 0,3$, bzw. $\cos \varphi = 0,5$ und $\cos \varphi = 0,8$ wiedergegeben. Der vertikale Vektor E stellt die Wirkspannung, der horizontale Vektor E_D die durch induktive Kräfte verursachte Blindspannung und die Hypothenuse E_R die gesamte resultierende Wechselspannung dar. Wie man sieht, bedeutet ein $\cos \varphi = 0,5$, daß für die vorliegende

120000532

Fig. 8. Stabilisieren von Lichtbögen.

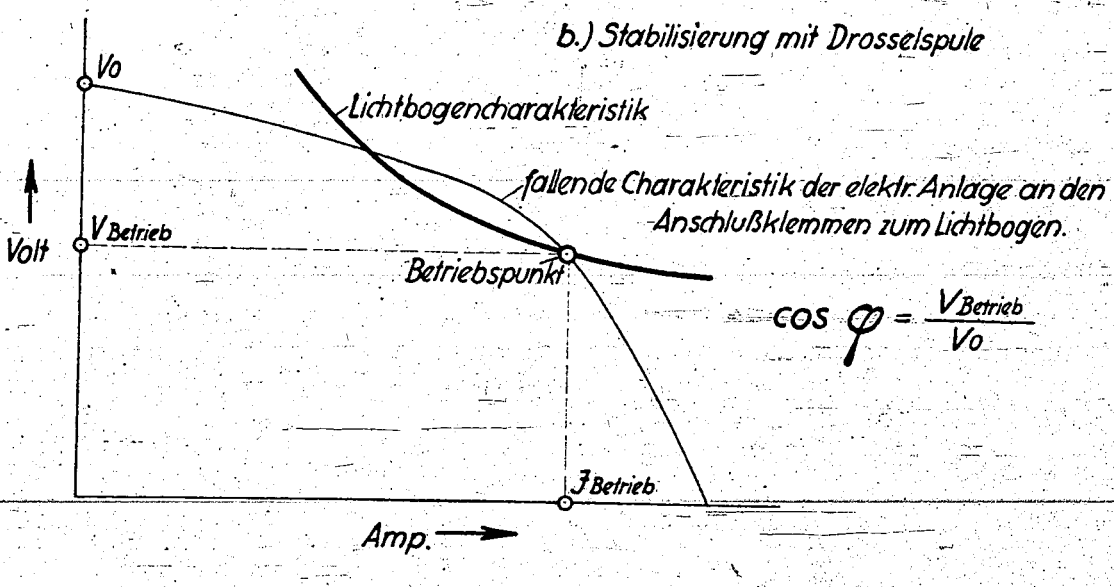
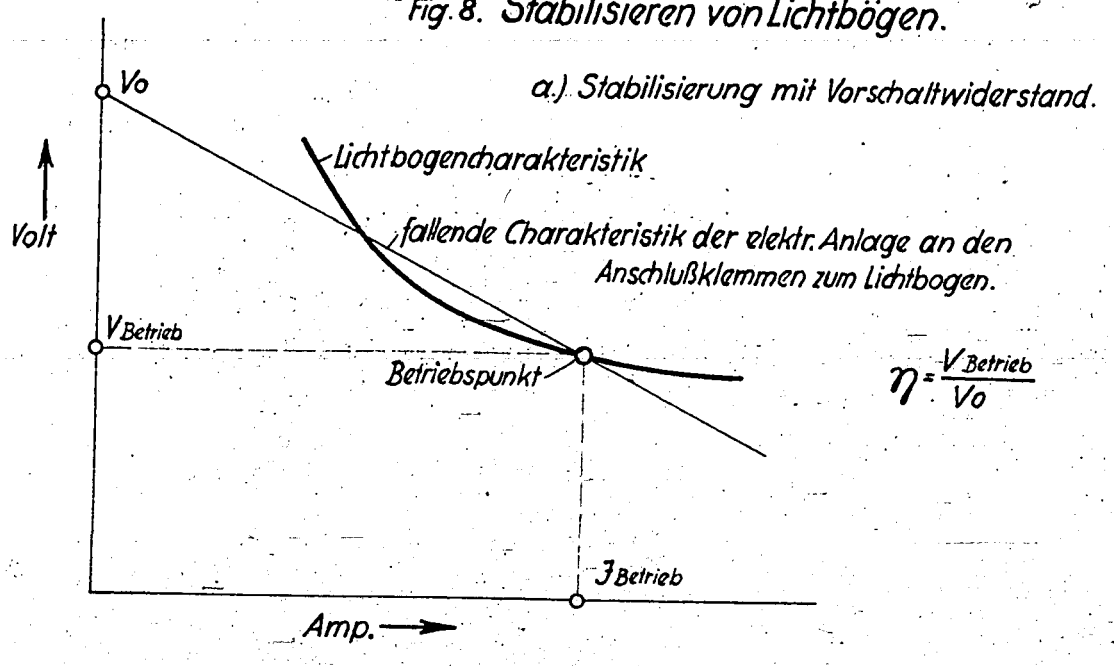
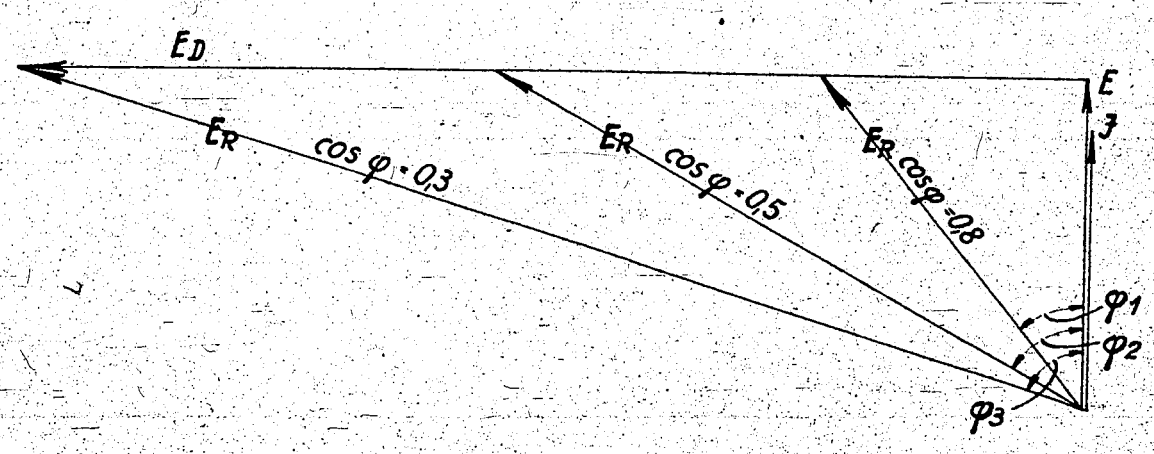


Fig. 9. Einfluß des $\cos \varphi$ oder Leistungsfaktors.



120000533

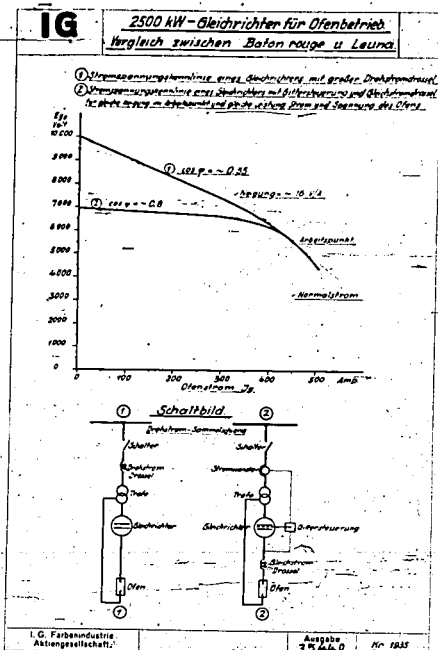


Fig. 10 (zu S. 16)

Wirkleistung $E \cdot I$, da $E_R = 2 \cdot E$, noch dasselbe zusätzlich an Blindleistung, d.h. an im Netz hin und herpendelnder Magnetisierungsleistung aufzubringen ist. Diese pendelnde Magnetisierungsleistung gibt keine Energie ab, sie wirkt sich aber rückwärts auf das speisende Drehstromnetz aus und kostet an elektrischen Apparaten und Übertragungsverlusten ebensoviel wie die Wirkleistung. Die Blindleistung verursacht somit eine Verteuerung des Anlagekapitals für Generatoren und Transformatoren und eine Verteuerung der Energieübertragung. Sie kann elektrisch durch Phasenschieber kompensiert werden, wofür das Anlagekapital für diese Maschinen und deren Verluste aufzubringen sind.

Bei einem Wechselstromlichtbogen, dessen $\cos \varphi = 0,3$ beträgt, sind die Verhältnisse noch viel ungünstiger.

In der Anlage Baton Rouge, wo der Lichtbogen mit einer großen Drehstromdrossel stabilisiert war, betrug der $\cos \varphi = 0,5$. Für die Anlage in Leuna wurde der Versuch gemacht den $\cos \varphi$ auf 0,75 bis 0,8 zu verbessern und zwar durch Verwenden eines gittergesteuerten Gleichrichters. Fig. 10 (nebenstehend) zeigt den Unterschied in den Gleichstromcharakteristiken für die Anlagen Baton Rouge und Leuna und schematisch die Schaltweise der beiden Anlagen. Bei der Anlage in Leuna wird das Abfallen der Spannung der Gleichrichteranlage mit wachsendem Strom durch Anwendung eines gittergesteuerten Gleichrichters erzielt, auf dessen Wirkungsweise im folgenden näher eingegangen wird.

B) Gleichstromerzeugung für Lichtbogenbetrieb.

Die Erzeugung der nach Seite 4 für den Betrieb der Lichtbogenöfen benötigten Gleichstromenergie erfolgt mit Hochspannungsgroßgleichrichteranlagen für die für den vorliegenden Zweck die Brown Boveri A.G., Mannheim, (BBC) heute noch allein führend ist. Durch besondere Abmachungen mit BBC (Gentlemenagreement zwischen Herren Direktor Dr. Krauch, Direktor Dr. Lappe für die I.G. und Herren Generaldirektor Dr. Schnetzler und Direktor Dr. Meyer-Delius von BBC) sind wir davor geschützt, daß über BBC mit uns gemeinsam gemachte Erfahrungen anderen in unerwünschter Weise zugänglich gemacht werden können.

120000535

Gittergesteuerter Quecksilberdampf -

Gleichrichter.

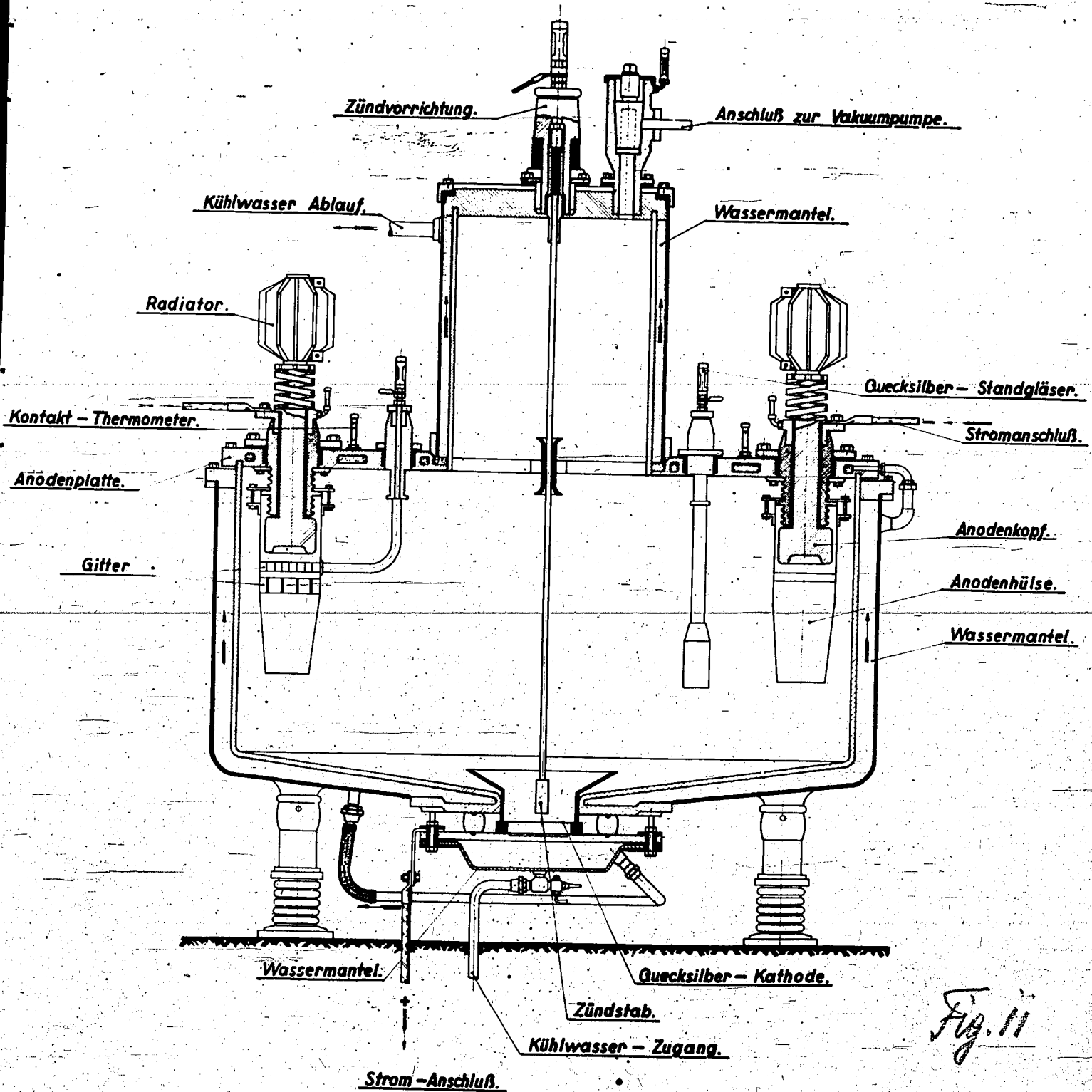


Fig. 11

Fig. 11 stellt einen schematisierten Schnitt durch einen modernen Quecksilberdampfgleichrichter mit Gittersteuerung dar. Das wassergekühlte Eisenzylinder wird durch eine Quecksilberdiffusionspumpe, der eine rotierende Ölpumpe vorgeschaltet ist, auf ein Vakuum von 0,001 bis 0,005 mm Hg abs. evakuiert. In der Mitte des Bodens des Zylinders befindet sich das mit Quecksilber gefüllte Kathodenbecken. Im Raume des Zylinders hängen die Anoden, die isoliert in der Anodenplatte des Mantels eingebaut sind.

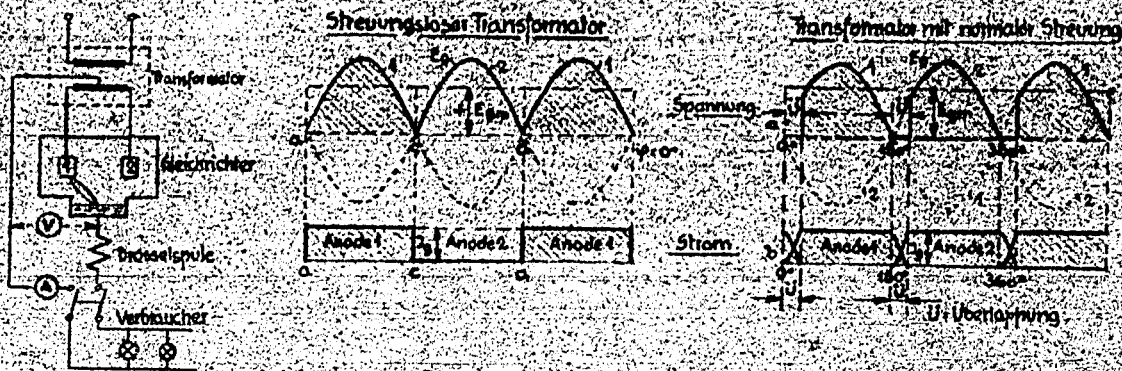
Über dem Zylinder liegt ein Kühldom, in dem verdampftes Quecksilber kondensiert wird, der Dom trägt außerdem die Zündvorrichtung und den Anschluß zur Vakuumpumpe. Das Innere des Gleichrichterzylinders besteht wegen des Quecksilbers restlos aus Eisen, bezw. die Isolier-
teile aus unglasiertem Porzellan, neuerdings werden die Anodenköpfe aus Graphit hergestellt.

Mittels eines im Gleichrichter brennenden Hilfslichtbogens, der mit Zündvorrichtung und Zündstab gezündet und durch 2 Hilfsanoden dauernd unterhalten wird, erfolgt das "Anregen" der Quecksilberkathode, die dabei am Ansatzpunkte des von den Hilfsanoden kommenden Lichtbogens auf Weißglut ($2000 - 3000^{\circ}\text{C}$) erhitzt wird und stark Elektronen emittiert. Das dabei in dem Vakuum heftig verdampfende Quecksilber wird an den Wänden des Zylinders wieder kondensiert und zu der Kathode zurückgeleitet.

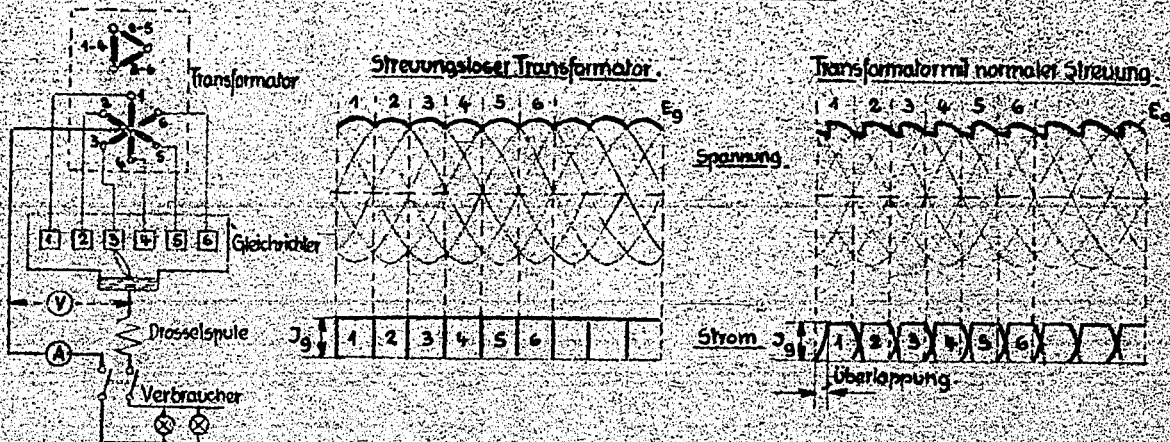
Legt man (vergleiche Fig. 12 a) nun an die Hauptanoden eines zunächst zweianodig gedachten Gleichrichters eine Wechselspannung von genügend hoher Spannung, so werden die von der Kathode emittierten und die durch Stoßionisation aus den Quecksilberdampfteilchen gebildeten Elektroden an die gerade positiv geladene Anode strömen, d.h. es fließt von dieser Anode zur Kathode ein positiver Strom. Beim Umpolen der Spannung der Anode übernimmt die andere Anode die Stromführung und so fort; der Wechsel findet jeweils nach $360/2$ Graden statt. Es entsteht dabei aus einer sinusförmigen Wechselspannung eine gleichgerichtete Spannung, bei der die unteren Hälften der Sinuswelle nach oben umgeklappt sind, d.h. also eine sehr zerhackte oder wellige Gleichspannung.

Das Funktionieren dieses beschriebenen elektrischen Ventiles ist weitgehend vom Druck abhängig; der günstigste Druck ist dann er-

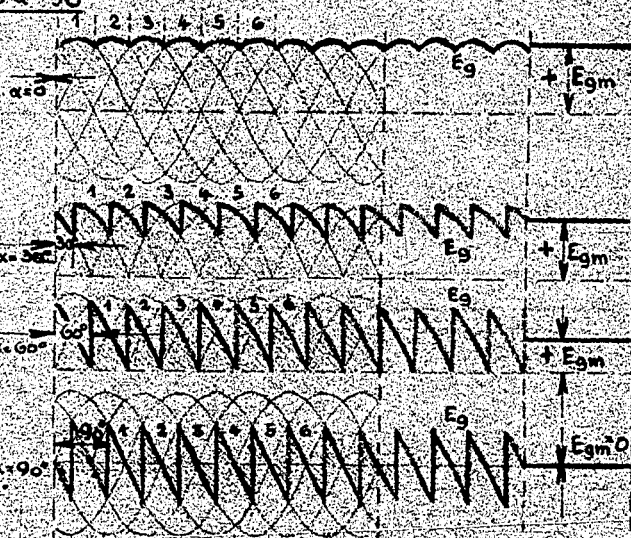
a. Gleichrichtung von Einphasenstrom.



b. Gleichrichtung von Sechsenstrom.



c. Gezündete Spannung eines gittergesteuerten Sechsenrichters mit streuungslosem Transformator bei Zündverzögung von $\alpha=0^\circ$ bis $\alpha=90^\circ$



reicht, wenn genügend Gas- oder Dampfmoleküle vorhanden sind, um einmal durch Stoßionisation zusätzliche Elektronen für eine Stromleitung und andererseits genügend positive Elektrizitätsträger für die Beseitigung der durch die Elektronen verursachte Raumladung zu bilden, welche letztere einen verhältnismäßig hohen Spannungsabfall zwischen den Elektroden verursachen würde.

In technischen Betrieben der Gleichrichter, wo über die Anoden unter Umständen sehr große Ströme fließen werden die Anoden selbst ebenfalls warm. Es ist wichtig, daß hierbei die Temperatur der Anoden dunkle Rotglut nicht überschreiten, da sonst die Anode selbst als Elektronenquelle auftreten kann, womit der Gleichrichtereffekt durch die sehr gefürchtete Rückzündung gestört wird, bei der der Stromtransport nicht von Anode zu Kathode, sondern von Anode zu Anode stattfindet, was einem elektrischen Kurzschluß im Gleichrichter gleichkommt. Die Rückzündungsgefahr ist bei der Speisung von Hochspannungslichtbögen durch Gleichrichter besonders groß, da hierbei sowohl hohe Spannungen als auch beträchtliche Ströme auftreten, im Gegensatz von z. B. Elektrolysegleichrichter oder Bahngleichrichtern die im allgemeinen nur Spannungen von 500 bis 1000 Volt leisten müssen. Die neben den Elektronen im Gleichrichter vorhandenen elektrisch aufgeladenen Quecksilberteilchen übernehmen teilweise einen Rückzündungsschutz. Infolge ihrer im Vergleich zum Elektron sehr großen Masse bewegen sich die positiv aufgeladenen Quecksilberdampfteilchen in Form einer Wolke sehr langsam aus dem Dampfraum auf die gerade negativ aufgeladene Anode zu und schirmen diese durch eine positive Ladungswolke gegen den übrigen Gleichrichter ab. Wird die Anode wieder positiv, so durchbrechen die sehr schnellen Elektronen sofort diese Wolke und leiten die Entladung wieder ein.

Zur Verbesserung der Wirkung des Gleichrichters und vor allem um eine gegenseitige Beeinflussung der Anoden untereinander besser zu kontrollieren, sind die Anoden in besondere isolierte Hülsen eingebaut. Eine solche Hülse trägt nach Fig. 11 2 Gitter, das unterste mit der Hülse leitend verbundene Gitter ist ein verbesserter Rückzündungsschutz für die Anode, während das obere isoliert durchgeführte Gitter das eigentliche Steuergitter des gittergesteuerten Gleichrichters

darstellt. Dieses Gitter kann von außen willkürlich Verspannungen erhalten, die das Zünden der Anode beeinflussen.

Die nach Fig.12 a beschriebene starke Welligkeit von gleichgerichteten Einphasenstrom die aus verschiedenen Gründen unzuverlässig ist, führt dazu in technischen Anlagen mehrphasigen Strom in entsprechend mehrphasigen Gleichrichtern gleichzurichten. Hierbei wird nach Fig.12 b die Welligkeit der Gleichspannung entsprechend geringer. Die in die Strom- und Spannungsdiagramme eingetragenen Ziffern geben die Anode an die gerade Strom führt.

Jede Anode liefert nur über $360/p$ elektrische Grade Strom, wenn p die Phasenzahl des Gleichrichters ist. Im vorliegenden Falle ist $p = 6$, die Anode brennt also $360/6 = 60$ Grade, wobei 360 Grade = 1 Periode = $1/50$ Sec. in Deutschland bedeutet. In Fig.12 a und b sind außerdem noch die Verzerrungen der Gleichspannungskurve wiedergegeben die durch die Streuung (Selbstinduktion) der Transformatoren verursacht werden. Diese Streuung bewirkt, daß beim Zünden der Anode der Strom mit Verzögerung nach einer e-Funktion auf ein Maximum ansteigt und ebenso wieder mit Verzögerung auf den Nullwert abfällt. Hierdurch wird verursacht, daß über eine gewisse Überlappungszeit 2 aufeinanderfolgende Anoden parallel brennen. Diese Verzerrung der Gleichspannung verursacht eine geringfügige Absenkung der Gleichspannung gegenüber der Spannung, die bei einem Transformator ohne Streuung erzielt wird.

Figur-12 c illustriert die Vorgänge im gittergesteuerten 6 Phasengleichrichter bei verschiedenen Zündverzögerungen. Der Einfachheit halber ist angenommen, daß der Gleichrichtertransformator induktionslos arbeitet. E_g ist die erzeugte Gleichspannung und E_{gm} deren arithmetischer Mittelwert. Die oberste Kurve von Fig.12 c mit der Bezeichnung $\alpha = 0$ gibt den normalen Gleichrichterbetrieb ohne Gittersteuerung und ohne Zündvorrichtung wieder. Die Anode 2 setzt genau zu dem Zeitpunkte ein, wo ihre Spannung höher als die der Anode 1 wird, ebenso wird die Anode 2 von Anode 3 abgelöst und so fort.

Die vor den Anoden (vergleiche Figur 11) eingebauten Steuergitter verhindern, wenn sie gegenüber der Kathode eine entsprechende negative Spannung haben, das Zünden der zugehörigen Anode. Durch diese Sperrwirkung der negativ aufgehenden Steuergitter und durch Wahl des Zeitpunktes an dem man dem Gitter ein positives Potential gibt, läßt sich der natürliche Zündpunkt der Anode beliebig verzögern. Wird z.B. durch einen geeigneten Mechanismus das Gitter im selben Maße wie die Anode von positive auf negative Spannung umgeschaltet, so wird die Gleichrichterwirkung nicht beeinflußt, wenn diese Umschaltung gleichzeitig und gleichpolig mit der der Anode stattfindet; dieser Fall entspricht einer Zündverzögerung $\alpha = 0$. Wird das Gitter jedoch mit einer Verzögerung von $\alpha = 30^\circ$ umgepolt, so wird die Zündung der Anode um 30° verzögert, d.h. die Anode 2 setzt erst 30° nachdem ihre Spannung die der Anode 1 überschritten hat ein usw. Wie man sieht, wird der schraffierte Anteil der Spannungskurve (E_g) und damit auch der Mittelwert (E_{gn}) in diesem Falle niedriger als bei $\alpha = 0$; dasselbe gilt noch in steigendem Maße für $\alpha = 60^\circ$ und für $\alpha = 90^\circ$; im letzteren Falle ist die erzeugte Gleichspannung E_g und E_{gn} 0 geworden.

c) Schaltung von gittergesteuerten Gleichrichteranlagen für Lichtbogenbetriebe

Das Zusammenwirken zwischen primärseitigen Drehstrom des normalen Netzes, dem Gleichrichtertransformator der den Primärstrom auf die für den Gleichrichter benötigte Phasenzahl und Spannung umwandelt, dem Gleichrichter und dem Lichtbogenofen ohne Steueranlage für die Gittersteuerung ergibt sich aus Figur 13, die das Hauptschaltbild der Anlage Leuna darstellt. Der normale Drehstrom des Netzes von 6000 Volt wird dort in 2-Transformatoren auf 6-Phasenstrom umgewandelt. An sich ist für diese Transformierung ein Transformator ausreichend, für Leuna wurden 2 Transformatoren zur Durchführung besonderer Versuche in 12 Phasenschaltung gewählt. In dem Schaltbild ist zur besseren Übersichtlichkeit ein primärseitiger Ast bis zum Sternpunkt des Transformators und der Weg des sekundärseitigen Stromes über Gleichrichter und Lichtbogen für eine Gleichrichteranode rot hervorgehoben. Die beiden Wickelungshälften der Sekundärseite jedes Transformators sind vom Sternpunkte aus über Gleichstromdrosseln zusammengeführt und die beiden Transformatoren gleichstrom-

Gleichrichters mit Lichtbogenofen

120000541

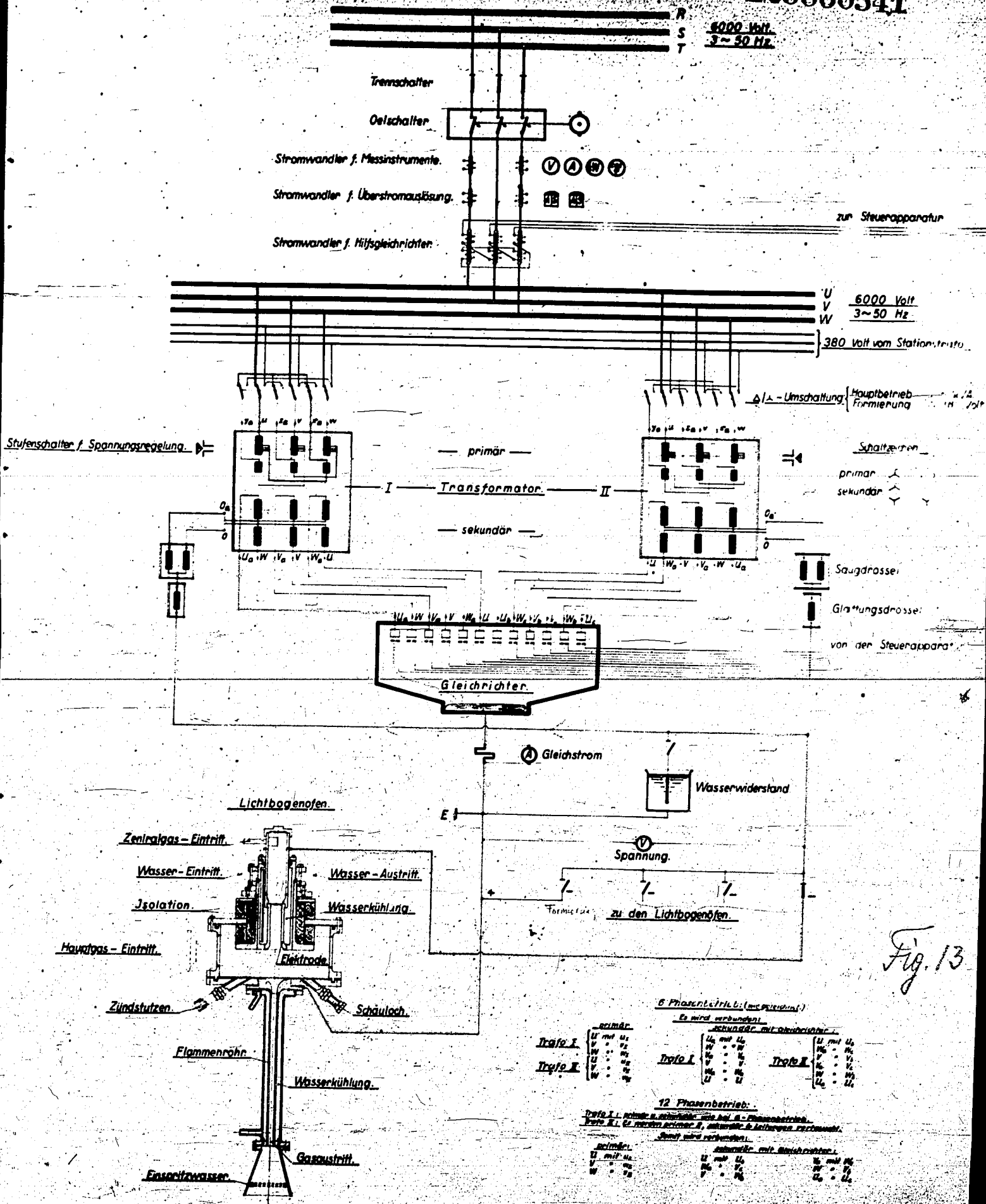


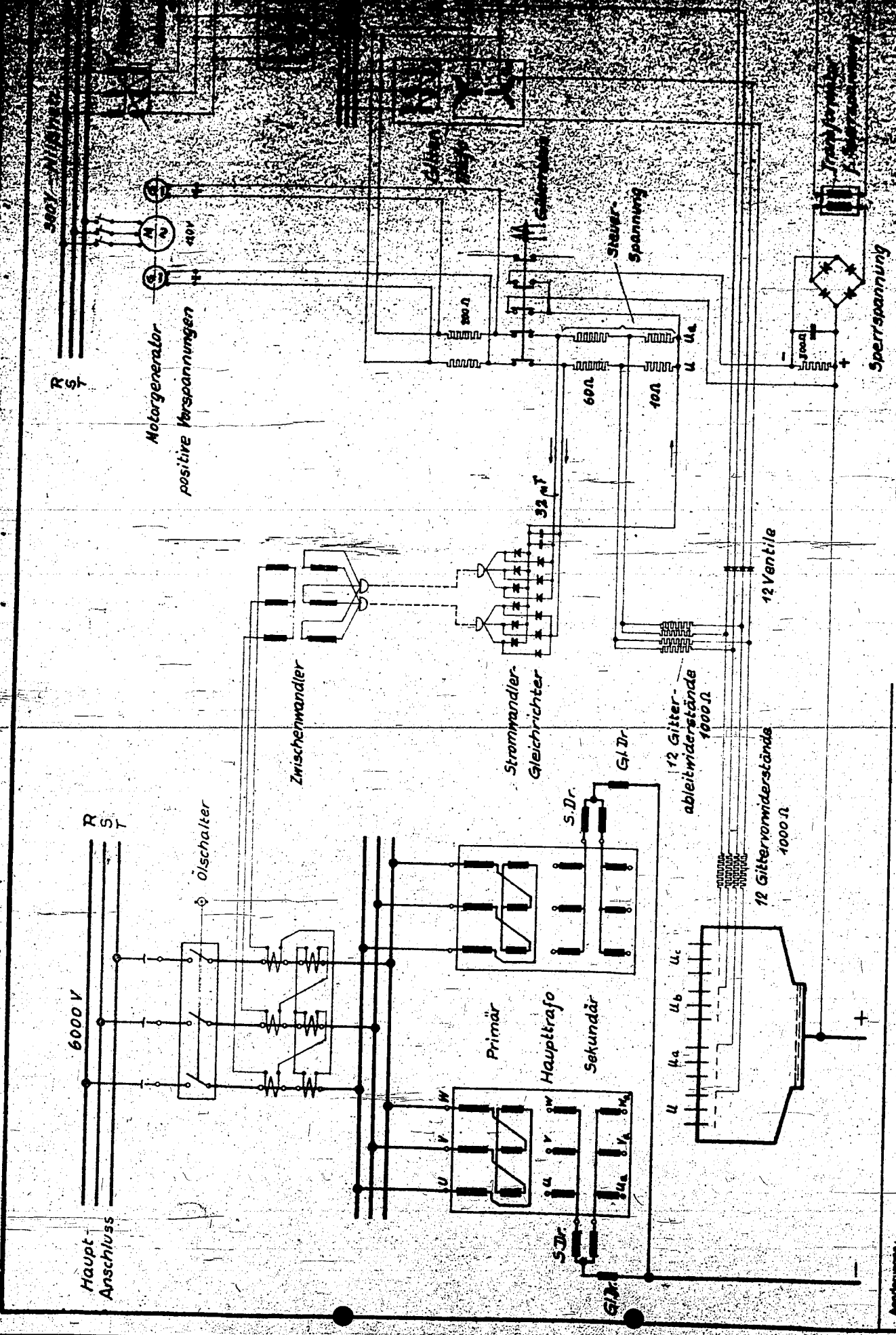
Fig. 13

6 Phasenbetrieb (ausgewählt)
Es wird verbunden:

primär	sekundär mit Gleichrichter
U mit U ₁	U ₁ mit U ₂
V mit V ₁	V ₁ mit V ₂
W mit W ₁	W ₁ mit W ₂
U mit U ₂	U ₂ mit U ₃
V mit V ₂	V ₂ mit V ₃
W mit W ₂	W ₂ mit W ₃

12 Phasenbetrieb:
Trfo I. primär u. sekundär wie bei 6-Phasenbetrieb.
Trfo II. U₁ mit primär II, sekundär II mit Wasserwiderstand.
Es wird verbunden:

primär	sekundär mit Gleichrichter
U mit U ₁	U ₁ mit U ₂
V mit V ₁	V ₁ mit V ₂
W mit W ₁	W ₁ mit W ₂
U mit U ₂	U ₂ mit U ₃
V mit V ₂	V ₂ mit V ₃
W mit W ₂	W ₂ mit W ₃



J. G. Farbenindustrie Ludwigshafen a. Rh.
 Gittergesteuerter Hochap. Zylinder-Laura
 Schaltung für 6-Phasen-Betrieb
BBC MANNHEIM G. I. 33712

Änderungen:
 Index 20 am 11.11.69 gq
 Glättungskondensatoren
 nachgetragen. H.

vertraulich!

Fig. 17

18. JUN 57. 10

seitig über Glättungsdrosseln miteinander verbunden. Der Stromdurchgang auf der Sekundärseite des Transformators ist so, daß von den Wickelungsenden der Transformatoren über die Anoden U_a , W , V_a , V usw. des Gleichrichters zur Kathode pulsierender Gleichstrom fließt, während von der Kathode über den Lichtbogen zurück vom Sternpunkt des Transformators über Glättungsdrossel und Saugdrossel Gleichstrom fließt. Jeweils 2 der zwölf Anoden des Gleichrichters, z.B. U_a , U_b , W , W_e u.s.w. brennen dabei parallel.

Fig.14 enthält ein komplettes Prinzipschaltbild der Gittersteuerung der Anlage Leuna. Die sehr plötzlichen Spannungsänderungen vom Lichtbogen erfordern von der Gittersteuerung daß diese möglichst trägheitslos arbeitet. An der Anlage in Leuna wurden verschiedene Steuerungen ausprobiert, von denen sich die im folgenden beschriebene am besten bewährt hat; diese Steuerung wird im Betrieb zur Zeit angewandt. An den Gittern liegt die von einem Hilfsnetz von 380 Volt über einen Phasenregler und einen Isoliertrafo (zum Schutze des 380 Volt-Netzes vor Überspannungen vom Gleichrichter her) gelieferte konstante Wechselspannung des Gittertrafos und damit in Reihe eine positive Vorspannung die von einem Doppelmotorgenerator geliefert wird. Hierdurch wird zunächst die Nulllinie der Gitterwechselspannung ins positive gerückt, d.h. auf positive Vorspannung gehoben. Wiederum in Reihe mit diesen konstanten Gitterspannungen liegt die dem Hauptstrom proportionale Steuer-spannung an einem Widerstande von 60 plus 10 Ohm. Diese Steuer-spannung wird vom Hauptstrom über Stromwandler, Zwischenwandler und Trockengleichrichter geliefert und wirkt der vom Motorgenerator gelieferten Gleichspannung entgegen. Je nach Größe des Gleichrichterstromes und damit der Steuer-spannung wird die Nulllinie der Sinuswelle der Gitterwechselspannung nach negativem Potential verschoben, damit verschiebt sich aber auch der Zeitpunkt an dem die Gitterspannung positiv wird. Ist nun das Gitter negativ aufgeladen, so kann die Anode nicht zünden, ein Zünden der Anode setzt vielmehr erst dann ein, wenn die Gitterspannung einen gewissen positiven Wert, den man als Zündpunkt des Gitters bezeichnet, erreicht hat. Größerer Gleichstrom bedeutet ein stärkeres Verschieben der Nulllinie der Sinuswelle der Gitterwechselspannung ins Negative und verursacht somit eine spätere Zündung des Gitters und damit eine Herabregulierung der Gleichspannung, sodaß hierdurch die zur

Stabilisierung des Lichtbogens erwünschte fallende Gleichstromcharakteristik erzielt wird. Die Anwendung der positiven Vorspannung von dem Doppelmotorgenerator ermöglicht es für die Steuerung den ganzen ansteigenden Teil der Sinuswelle ausnutzen zu können, während man ohne diesen mehr mit dem Kuppen arbeiten müßte wodurch die Zuverlässigkeit und Exaktheit vermindert würde.

Mit Hilfe des Phasenreglers kann man außerdem die Phasenlage der Gitterwechselspannung und damit den Beginn der gleichstromabhängigen Steuerung willkürlich beeinflussen, d.h. also auch die Charakteristik wesentlich beeinflussen. Vergleiche hierüber Fig. 15 in der die Gleichstromcharakteristiken der Anlage Leuna für verschiedene Stellungen des Phasenregler angegeben sind.

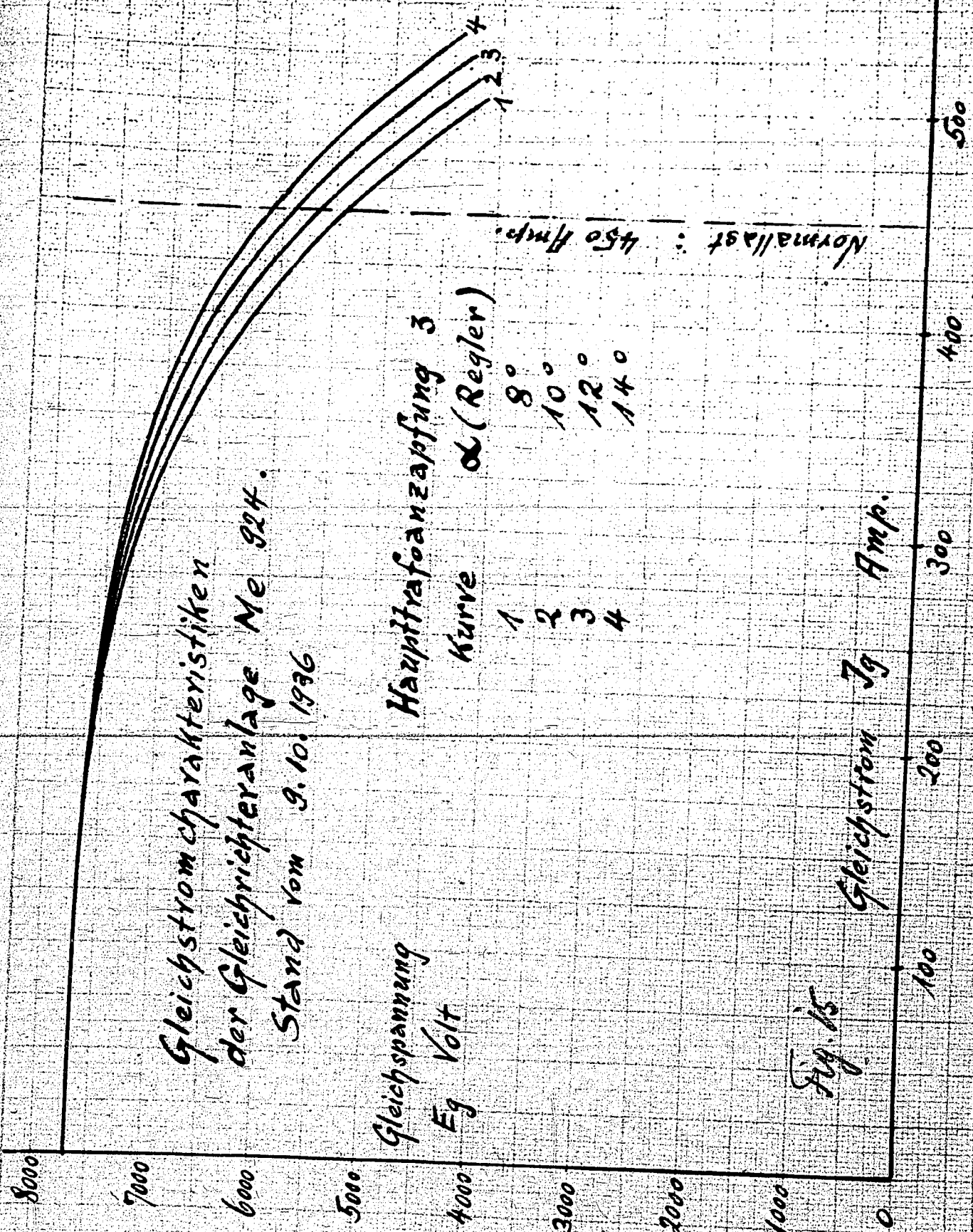
Die Steuerung der Dreiphasensysteme des Gleichrichterstromes U V W, U_b V_b W_b und U_a V_a W_a, U_c V_c W_c muß getrennt erfolgen, da sonst Unsymmetrien zwischen den beiden Dreiphasensystemen jedes Trafos, die über die ~~Öl~~ Drossel zusammengeführt sind, auftreten. Für jedes der beiden Systeme der Hauptanoden sind die Gitterspannungen nach diesem System aufgeteilt, die Trennung der Steuerspannungen der einzelnen Systeme erfolgt durch eine besondere, in der Schaltung wiedergegebene Anordnung der Trockengleichrichter.

Die Löschung des Gleichrichters bei Kurzschluß und Rückzündungen arbeitet derart, daß durch das Gitterrelais die Gitterwechselspannung und die positive Vorspannung von den Gittern abgetrennt und die Sperrspannung in den Kathodenkreis eingeschaltet wird, sodaß bei der Sperrung an den Gittern nunmehr eine Sperrspannung von etwa minus 400 Volt liegt. Nach erfolgter Löschung, d.h. nach dem Abfallen des Gitterrelais ist der Gleichrichter sofort wieder betriebsbereit.

Figur 16 enthält Oszillogramme aus der Anlage in Leuna, aus der die Form des Ofenstromes, der Ofenspannung, ferner Drehstrom- und Drehspannung und damit die Auswirkung der Gleichrichterbelastung auf das Drehstromnetz des Werkes hervorgehen. Die durch die Gleichrichterbelastung im Drehstromnetz hervorgerufene Verzerrung der sonst sinusförmigen Stromkurve kann man als eine dem Sinusstrom überlagerte Oberwelle auffassen. Im speziellen Falle der Fig. 16 ist es eine 6. Oberwelle die mit einer Intensität die ein sechstel der der Grundwelle ist, im Netz fließt.

120000545

Gleichstromcharakteristiken
der Gleichrichteranlage Me 924.
Stand vom 9.10.1936



Haupttrafoanzapfung 3
Kurve α (Regler)

1 8°
2 10°
3 12°
4 14°

Normallast: 450 Amp.

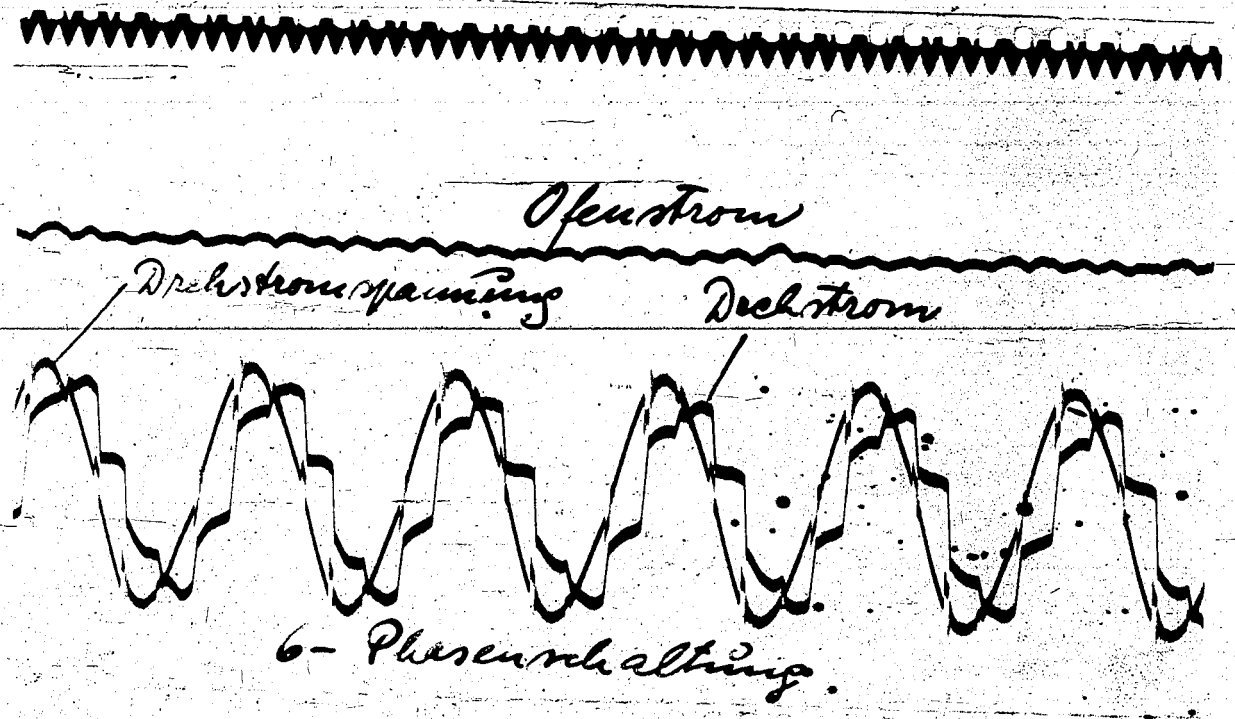
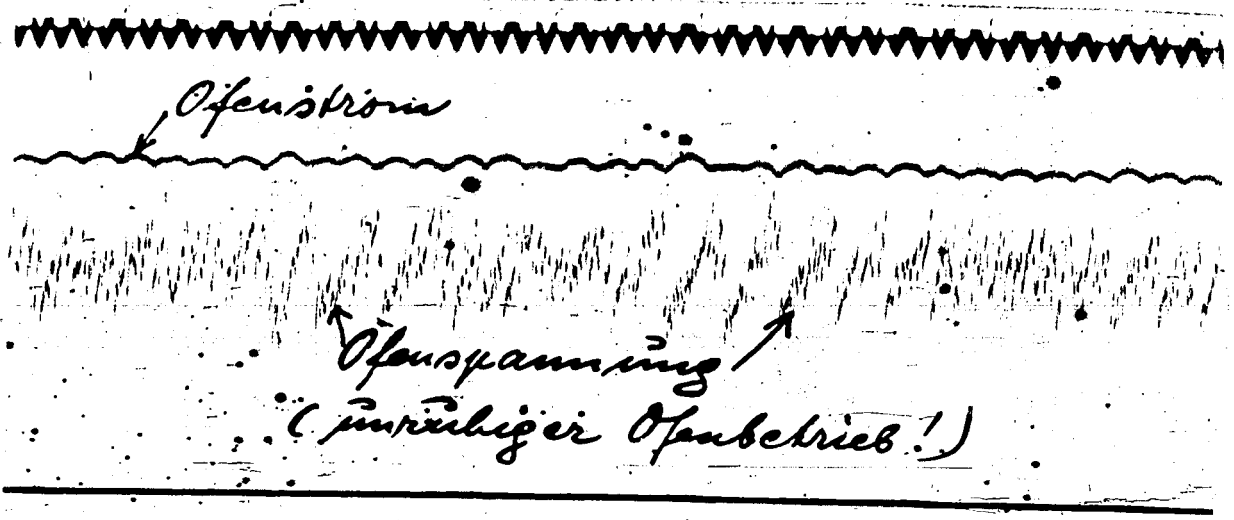
Gleichspannung
Eg Volt

Gleichstrom Ig
Amp.

Fig. 15

Acetylenfabrik Me 924

13.11.36
B.



Quelle: ...
 ... 6-Phasenzählung bei Lichtbogenbetrieb.

D) Auswirkung von Gleichrichteranlagen auf das Kraftnetz.

In den Fällen wo Kraftwerke mit in üblicher Bauweise ausgeführten Generatoren sehr weitgehend auf Versorgung von Gleichrichteranlagen arbeiten, stellt die Rückwirkung des Gleichrichters auf die Generatoren eine nicht normale Belastung dar. Die vom Gleichrichter her verursachten Oberwellen laufen über den Rotor des Generators und verursachen dort eine zusätzliche Erwärmung. Man wird aus diesem Grunde bei Kraftwerkneuanlagen die zur Speisung von Gleichrichterbetrieben herangezogen werden, die Rotoren der Generatoren mit besonderen Dämpferwickelungen versehen, womit diese den Beanspruchungen vom Gleichrichter her gewachsen werden. Diese Dämpferwicklung bedeutet an sich im Rahmen eines Kraftwerkes keine ins Gewicht fallende Verteuerung.

Bei Betrieb von mehreren Gleichrichteranlagen auf ein Kraftwerk kann man außerdem die Gleichrichtertransformatoren auch bei 6-phasigen Gleichrichterbetrieb durch eine Zicksackschaltung so anordnen, daß die Gleichrichteranlage sich dem Kraftwerk gegenüber 12-phasig auswirkt, d.h. also die Oberwellen haben nur die halbe Energie als bei normaler 6-phasiger Belastung. Eine solche Schaltung ist z.B. auch für die Gleichrichteranlage des Werkes Buna Ruhr vorgesehen.

E) Größe Einheiten von gittergesteuerten Hochspannungs-Großgleichrichteranlagen für Lichtbogenbetrieb.

Ebenso wie für die Lichtbogenöfen eine Größe von 7000 kW als Einheit angestrebt wird, sollte auch zur Ermöglichung einer einheitlichen und übersichtlichen Anordnung die speisende elektrische Gleichrichteranlage eine Leistung von 7000 kW in einer Einheit haben. Prinzipiell bestehen nach den bisherigen Erfahrungen keine Bedenken eine solche Leistung in einem Gleichrichterzylinder unterzubringen. Da jedoch bis jetzt keine speziellen Erfahrungen mit Hochspannungsgleichrichtern bei Strömen von etwa 1000 Amp. vorliegen besteht das Risiko, daß bei der Erstellung einer solchen Anlage längere Zeit zum Ausprobieren der Gleichrichteranlage, insbesondere der Steuerung und des Zusammen-

arbeitens mit dem Lichtbogenofen benötigt wird. Man kann für solche Versuche nach den Erfahrungen von Leuna mit einer Zeitspanne von 2 - 4 Monaten rechnen. Bei einer größeren Anlage, die aus mehreren 7000 kW Gleichrichteranlagen besteht, wäre nach dieser Zeit noch das entsprechende Ergänzen der übrigen Anlagen vorzunehmen, sodaß man unter den jetzigen Verhältnissen insgesamt mit einer Zeitspanne vom Beginn der Versuche bis zur fertigen Betriebsbereitschaft von mindestens 6 Monaten rechnen muß.

Der geschilderte Zeitverlust läßt sich umgehen, wenn man, wie es z.B. BBC für Hüls vorschlägt, den 7000 kW-Lichtbogen mit je zwei 3500 kW Gleichrichtern speist für die von der Anlage Leuna her (2800 kW) genügend Erfahrungen vorliegen. Hierdurch wird die Anordnung jedoch wesentlich komplizierter und gegenüber Verwendung von 7000 kW Gleichrichtern etwas verteuert. Es wäre daher im Falle einer beabsichtigten Erstellung größerer Lichtbogen-Acetylenanlagen anzustreben, daß möglichst frühzeitig Versuche mit 7000 kW Gleichrichter vorgenommen werden um damit die Betriebsbedingungen weitgehend festzulegen. Man wäre dann in der Lage mit einem Minimum beim Anfahren der Anlage ohne Zeitverluste in Betrieb zu kommen.

Teil II: Verarbeitung des Lichtbogenacetylens.

A) Allgemeiner Überblick.

Wie in Teil I Seite 8 ff. beschrieben, besteht bei Verarbeitung von Hy-Reichgasen das Lichtbogengas aus 16 - 18 % Acetylen, darunter etwa 0,5 - 0,7 % Acetylenhomologe, ferner etwa 55 % Wasserstoff, etwa 6 % Olefine (4 - 5 % Aethylen), aus etwa 15 % Methankohlenwasserstoffen und etwa 3 % Stickstoff und 2 % Kohlenoxyd. Das Gas enthält ferner pro 100 kg Acetylen etwa 13 kg Ruß oder rund 24 g Ruß im Normal-m³ (0°, 760). Hinzu kommen noch größenordnungsweise etwa 1 g Naphthalin pro m³ Gas (gleiche Menge wie im Koksofengas) ferner geringe Spuren von Benzol und teerartigen Produkten. Je nach dem Gehalte des verarbeiteten Gase an Schwefel enthält das Lichtbogengas Schwefelwasserstoff; organischer Schwefel wird im Lichtbogen weitgehend in Schwefelwasserstoff umgesetzt. Ein Teil des praktisch stets mit dem Gase zum Lichtbogen gehenden elementare Stickstoffs wird in Blausäure umgesetzt, der Blausäuregehalt variiert mit dem Stickstoffgehalt des Lichtbogengases nach der folgenden Tabelle 6.

Tabelle 6: Blausäuregehalt im Lichtbogenofengas.

% N ₂ im Gase	g HCN/cbm Gas	g N ₂ /cbm Gas
2	2,0	25
4	3,25	50
6	4,2	75
8	5,0	100

Für eine chemische Verarbeitung dieses Gases ist wohl in allen Fällen der im Gase enthaltene Ruß, ferner meistens das Naphthalin und die teer- bzw. benzolartigen Produkte und außerdem die Blausäure und der Schwefelwasserstoff zu entfernen. Dies geschieht nach dem heutigen Stande der Technik mit den im folgenden unter Niederdruckgasreinigung beschriebenen Verfahren.

In vielen Fällen stören für die chemische Weiterverarbeitung des Lichtbogengases auch die darin enthaltenen höheren Acetylenhomologen (vergleiche Seite 9). Die Entfernung dieser Produkte aus dem Gase wird im Folgenden unter Diacetylenreinigung beschrieben.

Das Lichtbogenacetylen ist nach Art seiner Entstehung ^{ein} Verwandsmäßig mit Wasserstoff und den nicht völlig umgesetzten Kohlenwasserstoffen verdünntes Acetylen. Hierdurch ergeben sich hinsichtlich der Verarbeitung des Lichtbogengases gegenüber der des Carbidacetylens abweichende Gesichtspunkte. Es ist möglich, das Lichtbogenacetylen in relativ einfacher Weise durch Waschen des Lichtbogengases unter Druck mit geeigneten Waschnitteln, wie z.B. Wasser, auf hochprozentiges Acetylen anzureichern. Da jedoch auf 1 m³ Acetylen dabei zusätzlich 4 - 6 cbm Fremdgase zu komprimieren sind, wird man im allgemeinen eine solche Acetylenkonzentrierung nur dann ausführen, wenn die Fremdgase unter Druck verwertet werden. Solche Fälle sind vor allem in größeren Fabriken auf breiter Produktionsbasis gegeben, wo man in den meisten Fällen eine Verwertung des mit dem Lichtbogenacetylen gleichzeitig anfallenden Wasserstoffs oder des Athylens z.B. nach Zerlegung der Gase in einer Lindeanlage anstreben wird. Die in Frage kommenden Konzentrierungsverfahren sind im Abschnitt Acetylenkonzentrierung beschrieben.

Für die Reindarstellung des Wasserstoffs und Athylens eignen sich heute am besten die Tieftemperaturdestillationsverfahren der Firma Linde auf die unter Wasserstoff und Athylenkonzentrierung eingegangen wird.

Es ist jedoch nach dem heutigen Stande in den wenigsten Fällen notwendig, daß das Lichtbogenacetylen vor der chemischen Verarbeitung auf hochprozentiges Acetylen aufgearbeitet wird. Ursprünglich war der leitende Gedanke bei der Entwicklung des Lichtbogenverfahrens aus Abgasen von Ölraffinerien oder Anlagen zur Erzeugung synthetischer Treibstoffe ein großtechnisch billiges Rohprodukt für die Kautschuksynthese über die Stufen Acetylen, Acetaldehyd, Acetaldehyd, 1,3-Butylen glykol, 1,3-Butadien zu schaffen. Da im Rahmen einer Kautschukfabrik und im Anschluß an eine Treibstoffanlage die Verwendung des im Lichtbogen neben dem Acetylen anfallenden Wasserstoffs und Athylens nicht immer gewährleistet war, wurde insbesondere bei den Arbeiten über Umwandlung des Lichtbogenacetylens in Acetaldehyd der Schwerpunkt auf die direkte Verarbeitung des verdünnten Lichtbogenacetylens ohne

Konzentrierung gelingt.

Auch in den technischen Anlagen Baten Rouge und Louza war die vereinfachte Aufarbeitung des Lichtbogenacetylene ohne Konzentrierung auf Acetaldehyd durchgeführt worden, weil in diesen Anlagen keine gleichzeitige Verwertung des Wasserstoffs und -ethylen vom Lichtbogen geplant war. Diese Verarbeitung des verdünnten Acetylene weicht bei fast allen Acetylenprodukten von der des 100%igen Carbidaetylene generell ab. Sie schließt in den meisten Fällen die bei Carbidaetylene üblichen Gaskreislaufverfahren aus; dies bedeutet, daß das Acetylen des Lichtbogens in einem Arbeitsgange praktisch völlig aufgearbeitet werden muß, da die von der Reaktionsapparatur abziehenden Reste an nicht umgesetztem Acetylene meist so stark verdünnt sind, daß sich deren weitere Verarbeitung nicht mehr lohnt.

Viele von den von Acetylene abgeleiteten Produkten, wie Acetaldehyd, Essigsäure, Aceton und deren Derivate besitzen seit langen großes technisches und wirtschaftliches Interesse, vergleiche hierüber den im Anhang enthaltenen Acetylenebaum nach Dr. C. Nicodemus Fig. 34 und das Übersichtsblatt Fig. 35 welches orientierende Angaben über den Erzeugungsvorgang für die verschiedenen Produkte enthält. In neuerer Zeit gewinnen die durch Kondensation von Acetylene mit Halogenwasserstoff, oder organische Säuren oder Alkoholen hergestellten Vinylhalogene, Vinyl ester und Vinyläther an Bedeutung.

Die Zahl der bekannten Acetylene Derivate ist besonders in den letzten 10 Jahren stark angestiegen. Hierbei ist besonders eine starke Aktivität der Amerikaner bemerkenswert, wo bei DuPont eine Gruppe namhafter Chemiker dieses Gebiet systematisch bearbeitet. Das bisher bedeutendste Resultat dieser Arbeiten ist die Darstellung des Vinylacetylene und des Chloroprens.

Fig. 35 enthält eine schematische nach Reaktionsgruppen geordnete Zusammenstellung der wesentlichsten und sehr vielseitigen von Neuland bearbeiteten Acetylene Synthesen.

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über den heutigen Stand der Verfahren zur Verarbeitung des verdünnten Lichtbogenacetylene ohne vorherige Konzentrierung des Acetylene.

Tabelle 7

120000552

Produkte die sich heute aus verdünntem Lichtbogenacetylen herstellen lassen.

Produkt	Reaktion	Verfahren 1)	Reaktionstemp.	Kontakt	Entwicklungsstand des Verfahrens.
Acetaldehyd	$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$	in flüssiger Phase	95°C	Hg in schwefelsauren Eisenlösungen, bes. modifiziertes Höchst-Knapsacker Verfahren.	technisch erprobt 2)
Aceton	$2 C_2H_2 + 3 H_2O \rightarrow CH_3COCH_3 + 2H_2$	Gasphaseverfahren	400 - 450°C	gepresstes Zinkoxyd	Kleintechnisch erprobt
Acetonitril	$C_2H_2 + NH_3 \rightarrow CH_3CN + H_2$	Gasphaseverfahren	350 - 400°C	gepresstes Zinkoxyd	im Laboratoriumsmaßstabe erprobt
Ethylen	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	Gasphaseverf. m. Kreisl.	150°C	Pd (oder Ni) auf Trägern	kleintechnisch erprobt
Ethylidendiacetat als Zwischenprodukt für die Herstellung von Essigsäureanhydrid	$C_2H_2 + 2 CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_2COCH_3$	in flüssiger Phase	90°C	HgO in Naphthalinsulfosäure mit Eisessig	im Laboratoriumsmaßstabe erprobt
Chloride derivate des Acetylen	$C_2H_2 + 2 Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_4$	in flüssiger Phase (Tetrachloräthan)	90°C	metallisches Fe, FeCl ₃	kleintechnisch erprobt
Natriumacetat	$C_2H_2 + NaOH + H_2O \rightarrow CH_3COONa + H_2$	in flüssiger Phase (Alkalischnmelze)	275 - 325°C		im Laboratoriumsmaßstabe erprobt
Vinyläther	$C_2H_2 + C_2H_5OH \rightarrow CH_2=CH-O-C_2H_5$	flüssige Phase	150 - 160°C	Alkalialkoholat	in kleintechnischem Maßstabe in Vorbereitung.
Vinylchlorid	$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$	Gasphaseverfahren	100 - 130°C	T-Kohle mit Hg bzw. HgCl ₂	im Laboratoriumsmaßstabe erprobt

1) wo nicht vermerkt
einmaliger Durchgang
mit praktisch völligem
Umsatz.

2) in Bearbeitung sind ferner die
folgenden Verfahren:

- durch Verseifen von Methylvinyläther, wobei das Methanol im Kreislauf zur Vinylierung zurückgeht,
- mit Ansolvasäuren
- in der Gasphase mit festen Kontakten.

Von den heute in der Acetylenchemie besonders interessierenden Stoffen fehlt auf Tabelle 7 das Vinylacetylen. Nach der jetzigen Kenntnis muß bei der Polymerisation von Acetylen zu Vinylacetylen in Kupfersalzlösungen während der Reaktion dauernd ein gewisser Acetylenpartialdruck vorhanden sein, da sonst zu viel an höher polymeren Produkten, wie z.B. dem sehr leicht explodierenden dimeren Vinylacetylen entstehen. Es ist prinzipiell möglich in einem besonders durchgebildeten Verfahren das verdünnte Lichtbogenacetylen auf Vinylacetylen zu verarbeiten. Dieses Verfahren benötigt jedoch zur Zeit noch sehr große Mengen an Heizdampf, sodaß der Weg über konzentriertes Acetylen heute als wirtschaftlicher anzusprechen ist.

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über den Stand der verschiedenen Verfahren zur Verarbeitung des Lichtbogenacetylen gegeben werden.

B. Niederdruckgasreinigung.

I. Alte Betriebsweise.

Die alte Betriebsweise der Niederdruckgasreinigung arbeitet unter dem Gesichtspunkt, daß die aus dem Gase zu entfernenden Produkte wie Ruß, Naphthalin und Blausäure ohne Interesse sind und daher auf einem möglichst einfachen Wege beseitigt werden sollen. Es handelt sich dabei um kleinere Anlagen bei denen eine Verwertung dieser Nebenprodukte noch keinen Anreiz bietet.

Bei dieser Ausführung der Niederdruckgasreinigung wird die Kühlung der Gase vom Lichtbogenofen durch direkte Wassereinspritzung mit einer reichlich bemessenen Wassermenge vorgenommen, wobei das Gas auf etwa 80 - 90° abgekühlt wird. Daran schließt sich eine Wäsche mit heißem in das Gas durch Lösen eingeleitetem Wasser von 90° an, in der die Hauptmenge des Rußes mit dem Wasser aus dem Wasserturm unten abgeht. Das rußhaltige Betriebswasser wird in Klärbecken geleitet in denen der Ruß nach oben flottiert und leicht abgesetzt werden kann, während das Betriebswasser vom anderen Ende des Klärbeckens wieder völlig rußfrei im Kreislauf zurück zum Wäscher geht. Das Gas von dem ersten Wäscher wird dann in einem Kühlturm durch direkte Berieselung mit Wasser auf Normaltemperatur abgekühlt und von da durch Ölwascher in denen das Naphthalin und die teerartigen Stoffe und dann durch Natronlaugewascher in denen die Blausäure zurückgehalten wird, geleitet. Sowohl in dem Gaskühler als auch in der Naphthalin- und Blausäurereinigung

wird dabei noch etwas Ruß zurückgehalten. Von dem im Lichtbogen gebildeten Ruß wird im Heißwasserwascher etwa 80 %, im Gaskühler um 15 %, in der Bläuse und Natronlaugewäsche etwa 5 % abgeschieden. Das gereinigte Gas enthält jedoch immer noch größenordnungsweise etwa 100 mg Ruß pro cbm. Diese Menge ist im allgemeinen für einen technischen Betrieb als zu hoch anzusprechen. Die Kompression dieses Gases geschieht in Louna mit Voith-Stauberkompressoren.

Der aus dem Wasser abgeschöpfte Ruß enthält etwa 80 % Wasser und kann mit Imperial-Trockenanlagen auf Trockenware verarbeitet werden, oder er geht wie in Louna als Rußschlamm auf die Halde. In Baton Rouge ging der Ruß mit dem Abwasser von der Anlage in den Mississippi.

Die laufende Regeneration des Gaschüls erfolgt durch Zentrifugieren, wobei der Feer und der enthaltende Ruß abgeschieden werden. Ein Teil der Bläusäure geht bereits mit dem Ablauf vom Gaskühler in Wasser gelöst ab, der in der Natronlauge gelöste Anteil kann durch Behandlung der Lauge mit Eisenvitriol zu Ferrocyanatium umgesetzt werden und als solches unbedenklich auf die Halde gehen.

II. Neue Betriebsweise.

Bei einer großen Acetylenproduktion nach dem Lichtbogenverfahren können die in der Niederdruckgasreinigung zu entfernenden Produkte in solcher Menge anfallen, daß sich deren Verwertung lohnt, oder auch aus anderen Gesichtspunkten angebracht erscheint. So fallen z.B. bei einer Buna-Fabrik nach dem Vierstufen-Verfahren mit einer Produktion von 2000 Moto Buna bei Erzeugung des Acetylens nach dem Lichtbogenverfahren aus H_2 -Reichgas pro Monat an:

500 t Ruß

25 t Naphthalin

120 t Cyanatium, bzw. 140 Moto Ferrocyanalkalium

a) Rußabscheidung.

In Louna im Juni 1937 begonnene Versuche haben gezeigt, daß sich der Ruß aus dem Lichtbogengase mittels Schlauchfilter (Beth-Filter) unmittelbar in trockener, versandfähiger Form abscheiden läßt, wenn man die Wassereinspritzung in das Gas hinter dem Flammrohr so betreibt, daß dabei der Taupunkt nicht unterschritten wird. Die hierbei im

Tabelle 8.

Abscheidung von Staub aus Gasen mit Schlauchfiltern.

Lieferant der Filter	Verarbeitetes Gas	Feststoffe	g Feststoffe/ cbm Gas 0,750	Filterfläche pro 1000 cbm Gas/Std.	Filterfläche pro kg Fest- stoffe/Std. (qm/kg /Std.)	Filtermaterial
U.S.A.?	thermatomic Gas	Russ	200	67 qm	0,335	Segeltuch
Dingler	Generatorgasreinigung	Asche u. Kohlestaub.	2 - 5	24 qm	0,08 - 0,21	Baumwolle
Intensiv	Naphthalinruss Lu	Russ	0,12	60 qm	0,002	Schafwolle
Beth Angebot	Lichtbogengas	Russ	26-30 g	60 qm	0,5	Schafwolle
Beth Betriebs- gebnis Leuna	Lichtbogengas	Russ	26-30 g	133 qm	0,226	Schafwolle

120000555

Beth-Filter auftretenden Temperaturen sind etwa 100 - 110°. Die Beth-Filter anderweitig unter ähnlichen Betriebsbedingungen bereits eine längere Zeit betriebsmäßig laufen, z.B. beim Thermoatome-Verfahren in Sterlington, La, U.S.A., ist für den Betrieb dieser Rußabscheidung keine besondere Schwierigkeit zu erwarten. Zur endgültigen Festlegung der günstigsten Filterwechselorte werden in Leuna zur Zeit Versuche vorgenommen. Über die Belastbarkeit der Schlauchfilter gibt die folgende Tabelle 8 Aufschluß.

b) Teer- und Naphthalinreinigung.

Nach dem Vorschlag der Firma Still wird das durch direkte Kühlung mit Wasser auf Normaltemperatur abgekühlte Gas zunächst mit Öl gewaschen, um die teerartigen Bestandteile zu lösen. Ein Teil des Gasöls geht laufend über eine Zentrifuge um die sich ausscheidenden festen Bestandteile abzutrennen. Wenn das Gasöl im Laufe der Zeit weitgehend eingedickt ist, wird es in einer Destillationsanlage (ähnlich wie bei Spaltanlagen für Teer) wieder auf Teer und Gasöl aufdestilliert.

Anschließend wird das Gas durch direkte Berieselung mit kaltem Wasser auf etwa 5° abgekühlt. Dabei werden etwa 70 % des Naphthalin ausgeschieden, die in einem Absichtsbecken laufend von dem Wasser abgeschöpft werden. Die Feinreinigung des Gases von Naphthalin auf Maschinenreinheit, die zur Vermeidung von Störungen durch Verschmutzung von Ventilen an Kompressoren und dergleichen auf bis 5 g Naphthalin pro 100 Raum-cbm Gas nötig ist, erfolgt durch eine anschließende Waschung mit z.B. Anthracenöl. Das Anthracenöl wird von Zeit zu Zeit in einer besonderen Kolonne aufdestilliert.

c) Blausäure- und Schwefelwasserstoffreinigung.

Das für die Entfernung der Blausäure aus dem Lichtbogengase im speziellen Falle anzuwendende Verfahren richtet sich in erster Linie nach der Verwendung die die Blausäure erfahren kann. Die derzeitige Marktlage der Blausäurechemikalien ist wenig optimistisch.

Für eine Produktion von 2000 Tonne Buna über Lichtbogenacetylen nach dem Vierstufen-Verfahren ist die im Monat anfallende Menge an Blausäure, wenn das Lichtbogengas 3 % Stickstoff enthält, rund 70 t. Es liegt auf der Hand, daß diese Menge bei einer einigermaßen vernünftigen Marktlage eine wirtschaftliche Verwertung der Blausäure ermöglichen lassen

muß.

Das Reinigen des Lichtbogengases von Blausäure und Schwefelwasserstoff geschieht am besten nach den von der Koksofengasreinigung her bekannten sogenannten nassen Verfahren durch Waschen des Gases mit Waschlösungen die je nach dem als Endprodukt gewählten Cyansalz zu wählen sind.

1) Waschen mit Alkalilösungen.

Wenn man dafür sorgt, daß durch das Kühlwasser für das Lichtbogengas hinter den Soda-Filtern keine Blausäure verloren geht, so erhält man beim Waschen des Lichtbogengases hinter der Naphthalinreinigung mit Natronlauge eine Ablauge die zu etwa 80 % an Blausäure, zu etwa 5 - 10 % an Schwefelwasserstoff und der Rest an Kohlensäure gebunden ist. Der Gehalt der Lauge an Schwefelwasserstoff ist durch den Schwefelgehalt des verarbeiteten Kohleges bedingt, es ist besonders wegen des Schwefelwasserstoffgehaltes noch nicht geklärt ob diese Ablauge ohne vorherige besondere Aufarbeitung einem Verwendungszwecke zugeführt werden kann.

2) Verarbeitung auf Ferrocyanalze.

Durch Verarbeiten der unter 1) angefallenen Ablauge mit Eisenvitriol bei ca. 30° läßt sich das in der Ablauge enthaltende Cyannatrium in Ferrocyanatrium überführen, das in bekannter Weise auf Berliner Blau oder Turnbulls-Blau aufgearbeitet werden kann.

Man kann auch dadurch, daß man das Lichtbogengas, anstatt mit Alkalilauge, mit einer Aufschlämzung von Eisenvitriol in Natronlauge oder Kalkmilch oder Soda wäscht, die Blausäure direkt in Ferrocyanatrium ($\text{Fe}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) bzw. Calcium überführen. Aus dem Schwefelwasserstoff bildet sich dabei Eisensulfid, das mit Luft zu freiem Schwefel regeneriert werden kann.

3) Verarbeitung auf Rhodanalze.

Behandelt man das Naphthalin und teerfreie Gas mit einer Polysulfid-lauge, so läßt sich die darin enthaltene Blausäure in die entsprechende Rhodanalze (K_4CNS , Na CNS , $\text{Ca}(\text{CNS})_2$) überführen. Für die oben erwähnten 80 Mole Blausäure werden dabei theoretisch 83 Mole Schwefel verbraucht werden.

4) Isolierung der Blausäure.

Für den Fall, daß für die nach dem vorgeschriebenen Verfahren anfallende

120000558

5.7.57

gelbes Blutaugensalz

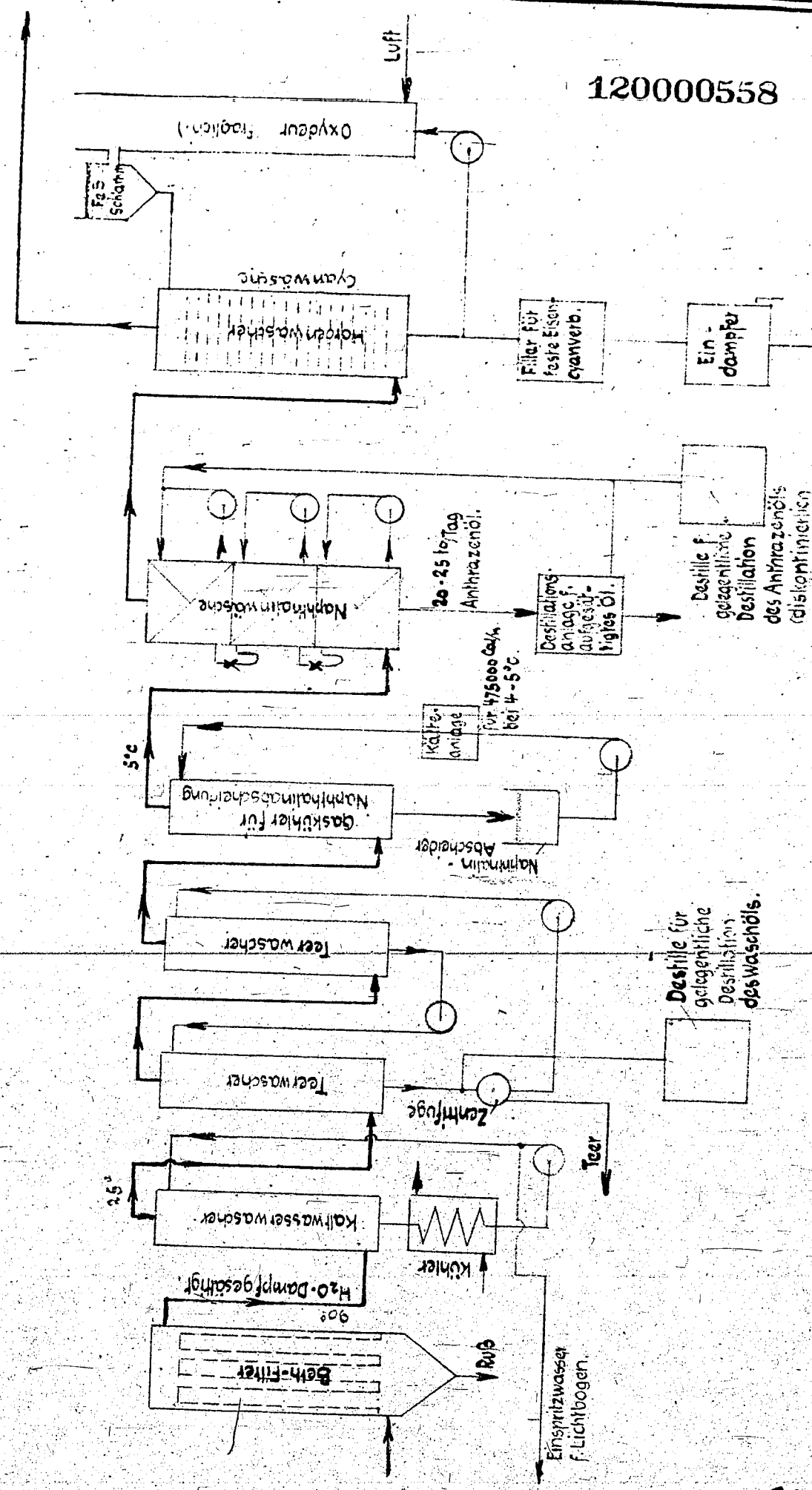
Anlage I.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297)

S. 75

Fig. 12



Blausäureverbindung entweder aus technischen oder Marktgründen keine Verwendung vorliegt, kann diese nach dem folgenden Verfahren in einfacher Weise aus dem Gas entfernt werden: Man betreibt den Gasdrehler hinter der Gasabscheidung in der das Gas in direkter Berührung mit Wasser von 90° auf Normaltemperatur abgekühlt wird, als Gegenstromwascher in dem die Blausäure möglichst restlos im abgehenden Wasser bei z.B. 70° gelöst ist. Das heiße Waschwasser wird anschließend in einem ersten Ausgaser mit wenig Gas geblasen um die geringe Menge des gelösten Acetylen wieder zu gewinnen. Darauf wird in einem zweiten Ausgaser die Blausäure bei 70° unter 6,3 ata abgesaugt. Man erhält auf diese Weise die Blausäure für sich in angereicherter Form, vermischt mit höheren Kohlenwasserstoffen, und ist hinsichtlich der Verwendung der Blausäure weitgehend freizügig. Sie kann auf reine Blausäure aufgearbeitet werden und als solche Verwendung z.B. zur Herstellung von Äthylencyanhydrin, als Ausgangsstoff für die Erzeugung der Acrylsäureester Verwendung finden. Falls keine Verwendung vorliegt, so kann die Blausäure in einer Tackel verbrannt werden, ohne daß dabei irgendwelche Spesen für Chemikalien zum Unschädlichmachen der Blausäure anfallen.

C. Acetylenkonzentrierung.

Es liegt nahe, die Anreicherung des Acetylen aus dem Lichtbogen-gas durch Tieftemperaturdestillationsverfahren vorzunehmen ähnlich wie z.B. die Gewinnung von Sauerstoff oder von Äthylen usw.

Daß solche Verfahren bisher nicht durchgeführt sind, liegt an den komplizierten Eigenschaften des Acetylen. Als stark endotherme Verbindung zerfällt das Acetylen bei normaler Temperatur mit Initialzündung durch elektrischen Funken mit 55 kcal pro Mol. bereits bei einer Dichte die einem Drucke von 1,4 ata entspricht, also einer Dichte von etwa 1,6 kg pro cbm. Kühlt man Acetylen bei normalem Drucke ab, so wird dieses nicht flüssig, sondern geht bei - 84° unmittelbar in die feste Form über. Der Schmelzpunkt des Acetylen liegt bei - 81° und 1,3 ata; d.h. über diesem Drucke könnte das Acetylen wie jedes andere Gas einem Tieftemperaturdestillationsverfahren unterworfen werden. Dabei würde aber das Acetylen bereits eine Dichte von 2,1 kg/cbm haben. Wenn nun auch sicher die Zerfallsgeschwindigkeit des Acetylen und damit seine Explosionsgefährlichkeit mit fallender

Temperatur stark abnimmt, so erfordern doch die engen Druck- und Temperaturbereiche in denen man sich bewegen darf, eine Erschwerung für die Durchführung eines Tieftemperaturzerlegungsprozesses. Hinzu kommt noch, daß die benachbart siedenden Gasbestandteile, Acetylen, Äthen, Äthylen, die durch Destillation voneinander getrennt werden müssen, ein zur Zeit noch nicht geklärtes abnormes Siedeverhältnis zeigen.

Mit dem Interesse, welche Gas durch Spalten von Kohlenwasserstoffen hergestellte Acetylen immer mehr gewinnt, ist zu erwarten, daß in absehbarer Zeit genauere Untersuchungen, ähnlich wie diese bei anderen Gasen bereits durchgeführt sind, Aufschluß über das Siedeinhalte-Temperatur-Diagramm des Acetylens und über die Zweistoffsysteme Acetylen - Äthylen bzw. Acetyl - Äthen geben, womit das angeschnittene Problem die für eine systematische Bearbeitung nötigen theoretischen Unterlagen erhält.

Bereits erfolgreich und genügend technisch durchgearbeitet sind solche Verfahren, die das Acetylen mit Lösungsmitteln selektiv aus dem Lichtbogen gas auswaschen und auf diesen Wege eine Gaszerlegung bewirken.

In Tabelle 9 sind die Löslichkeiten für verschiedenen hier interessierenden Kohlenwasserstoffe in Wasser, Cyclohexanon und Gasöl enthalten. Hinsichtlich der hier besonders interessierenden Löslichkeit von Acetylen in den verschiedenen Lösungsmitteln ergibt sich, daß dessen Löslichkeit wie bekannt in Ketonen wie z.B. in Cyclohexanon besonders groß ist, für Aceton ist der entsprechende Löslichkeitskoeffizient bei 20° etwa 21. Da man jedoch das Acetylen aus einem Gemisch mit anderen Gasen durch Absorption mit dem Lösungsmittel möglichst hochprozentig gewinnen will, ist im vorliegenden Falle die relative Löslichkeit von größerer Wichtigkeit als die absolute, da diese ein Maß dafür gibt, wie selektiv das Lösungsmittel das Acetylen aus dem Gemisch abscheidet. Wie man aus der untersten Horizontalreihe der Tabelle 9 ersieht, ist hierbei Wasser den übrigen Lösungsmitteln gegenüber stark überlegen. Diese hervorragende Rolle nimmt das Wasser nicht nur gegenüber den in Tabelle 9 aufgeführten Lösungsmitteln ein, sondern auch gegenüber allen übrigen untersuchten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Neben günstigen Löslichkeitsverhältnissen muß von einem geeigneten Lösungsmittel ferner verlangt werden, daß die Lösungsmittelverluste ertragbar bleiben, d.h. in erster Linie, daß teure Lösungsmittel einen möglichst geringen Dampfdruck haben. Aus diesem Grunde scheidet z.B. Aceton als Konzentrierungsmittel für das Lichtbogenacetylen aus, weil dieses mit seinem hohen Dampfdrucke eine umfangreiche Lösungsmittelrückgewinnungsanlage neben der Konzentrierungsanlage erforderlich würde.

Von den drei Lösungsmitteln in Tabelle 9 erscheint Gasöl sowohl hinsichtlich seiner absoluten als auch relativen Löslichkeit als Konzentrierungsmittel für Acetylen auf alle Fälle ungeeignet. Wir werden im Abschnitt 5 sehen, daß dafür das Gasöl wegen seiner relativ hohen Löslichkeit für Diacetylen ein sehr geeignetes Mittel zur selektiven Auswaschung des Diacetylens aus dem Lichtbogengas ist. Lösungsmittel, wie Cyclohexanon haben den Vorteil, eine sehr große Löslichkeit für Acetylen zu haben; sie lösen aber auch beträchtliche Mengen an Olefinen. Man wird also Cyclohexanon bevorzugt dann anwenden, wenn das Lichtbogengas wenig Olefine enthält, wie z.B. solches aus Methan (Erdgas) oder wenn die geforderte Acetylenkonzentration nicht so hoch ist. Wird dagegen beispielsweise aus Lichtbogengas aus Hy-Reichgasen eine hohe Acetylenkonzentration von z.B. 98 % erfordert, so ist Wasser das beste Lösungsmittel zum Betrieb der Acetylenkonzentrierung.

Figur 18 und Figur 19 geben schematisch die Ausführung solcher Acetylenkonzentrierungsanlagen wieder. Figur 19 stellt eine Ausführung nach dem letzten Stande der Technik dar, in der das Zwischenentspannungsgas, das bei der Entspannung des Hochwassers auf 3 atü anfällt, in einem nach unten verlängerten Teil des Wasserturmes für das Lichtbogengas getrennt eingegeben wird. Diese Ausführung bewirkt eine mehrökonomische Anordnung, als die nach Figur 18 und wird besonders bei Verarbeitung sehr großer Gas Mengen angewendet werden.

Die Eingliederung der Acetylenkonzentrierung in den Rahmen einer Gesamtfabrikation ist schematisch unter Abschnitt C, (Seite 73 und Figur 33) : Busafabrikation über Vinylacetylen ersichtlich.

120000562

Tabelle 9

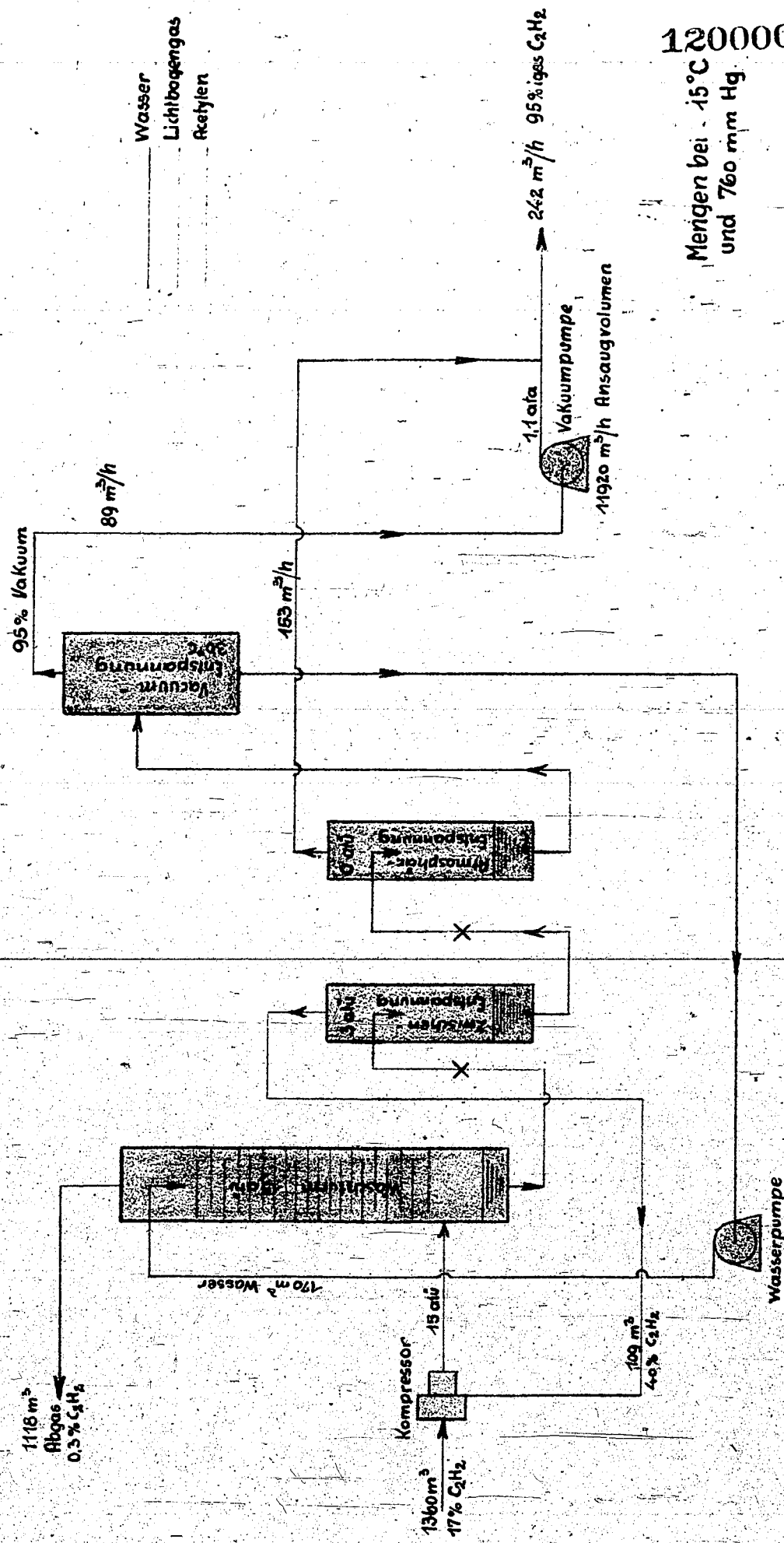
= Bunsen'scher Löslichkeitskoeffizient bei 20°C
ccm Gas 0°, 760 mm Hg pro ccm Lösungsmittel

	Cyklohexanon	Wasser	Gasöl
CH_4	6,3	0,03	0,22
C_2H_6	2,9	0,05	2,8
C_3H_8	9,6	0,18	11,6
C_4H_{10}	36	0,11	45
C_2H_4	3,0	0,12	2,0
C_3H_6	12,5	0,21	10,1
C_4H_8	10		84
C_2H_2	13,6	1,03	1,37
Allylen			29
Diacetylen		2,4	63
Vinylacetylen			60
N_2	0,15	0,02	
H_2	0,12	0,02	
CO	0,19	0,02	
CO_2	3,69	0,83	

Verhältnis der Löslichkeitskoeffizienten : Relative Löslichkeiten.

$\text{C}_2\text{H}_2 / \text{C}_2\text{H}_4$ 4,54 8,6 0,686

$\text{C}_2\text{H}_2 / \text{CH}_4$ 2,2 34 6,5



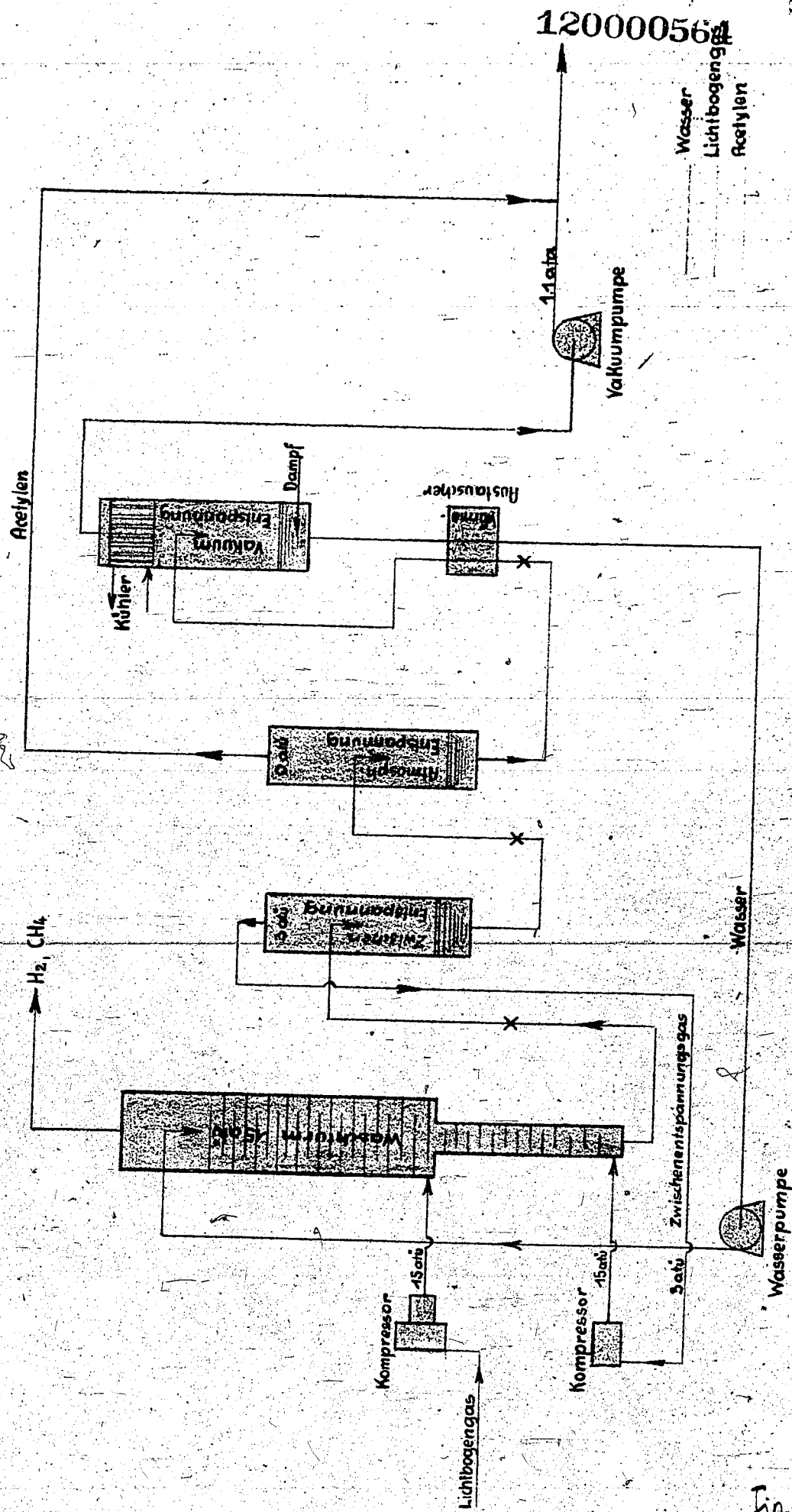
Wasser
 Lichtbogengas
 Acetylen

120000563

Mengen bei -15°C
 und 760 mm Hg.

Schema: Acetylenkonzentrierung für Lichtbogengas einer 2200 KW -
 Lichtbogenanlage.

Fig. 18



Schema einer Acetylenkonzentrierung für Lichtbogengas bei getrennter Einführung des Gases vor der Zwischenentspannungsstufe in den Waschturm.

Fig. 19

B. Diacetylenreinigung.

Es bereits in Teil I, Seite 10 erwähnt wurde, sind die höheren Acetylene aus dem Gasgemisch durch die höheren Acetylene, insbesondere die höheren Acetylene, hervor-
holt als die Ursache von störenden Begleiterscheinungen bei der Ver-
arbeitung des Lichtbogenacetylenes aufzutreten. Diese Störungen sind so
se, das die höheren Acetylene an oder in dem Kontakt polymerisiert werden
und dabei die Lebensdauer des Kontaktschließers.

Es ist daher, eine Beseitigung der störenden höheren Acetylene in dem
Gasgemisch, um man diese mit geeigneten Kontakten zu fassen
oder durch Reduktion polymerisierte. Versuche in dieser Richtung waren
bisher nicht erfolgreich, weil dabei stets das in viel höherer Konzen-
tration vorhandene Acetylen ebenfalls umgesetzt wurde. Die einzige
Möglichkeit eine dieser Art ein in Laboratoriumsmaßstab beschriebenes
Verfahren zu beschreiben (S. 2, 476), bei dem nach dem Durchgang durch
des Lichtbogen-gases mit konzentrierten Mineralsäuren (Schwefelsäure
bisher als 10%) polymerisierte. Da jedoch infolge der normalen Dampf-
druckentwicklung des Gases die Schwefelsäure durch Aufnahme aus dem
Gasgemisch entfernt wird und wieder aufkonzentriert werden muß, ist das
Verfahren in der Praxis nicht wirtschaftlich. Zudem scheint die er-
zielte Reinigung hinsichtlich der katalytischen Verarbeitung des Lichtbogen-
gases nicht genügend wirksam zu sein.

In ähnlicher Weise haben sich die höheren Acetylene partiell aus
dem Lichtbogen-gas durch Oxidation, oder Polymerisation,
ohne die Wirkung des Acetylenes, zu entfernen, die heute erfolglos. Dieser
trat dabei die Wirkung des Lichtbogen-gases in der Oxidation als die in
geringerem Maße, so zum Beispiel höheren Acetylenhomologen.

Es wesentlich bessere Resultate zu erzielen, die auf kein
physisches Verfahren zur Entfernung der höheren Acetylenhomologen aus
dem Gasgemisch beruht. Der Vergleich des Siedepunktes von Acetylen
- 84°, des Propylen - 31° und des Acetylen - 10° zeigt, das die Dampf-
drücke dieser Gase bei einer bestimmten Temperatur in der Reihen-
folge von Acetylen, Propylen, Acetylen stark abfallen. In überein-
stimmung mit dem Verlauf des Dampfdruckes der höheren Acetylen-
homologen, die in konzentrierten Lichtbogen-
acetylen enthalten sind, wird durch eine ähnliche Abkühlung auf
- 80° in der Praxis die von Acetylen abzutrennen. Bei dem halbtechnischen

Die längste Zeit erprobten Verfahren (s. S. 34) sind, die durch die Vermeidung von Verstopfungen durch ausfrierende Lösungsmittel, die Lösung im Methanol zugeben. Die Abkühlung erfolgt in, durch einen Kühlern, deren kälteste Stelle oben ist; die Lösungsmittel werden unten in flüssiger Form in Methanol gelöst und praktisch frei von Acetylen abgezogen. Das Methanol dient gleichzeitig auch als Lösungsmittel für die stark ungesättigten Acetylenkohlen, um durch Verfallstendenzen herabzusetzen.

In gleicher Weise, wie die Verstopfungen im durchgeführten Verfahren I Acetylen - Diacetylen abfallen, schmerzt es, die Löslichkeiten dieser Stoffe in flüssigen Lösungsmitteln in der selben Reihenfolge stark zu. Nach vielen Versuchsreihen erwiesen sich in dieser Hinsicht die in der folgenden Tabelle 31 enthaltenen Lösungsmittel Gasöl, Acetylen-tetrahydrofuran, Diäthyläther und Cyclohexanon als besonders wirksam.

Von diesen Lösungsmitteln hat Gasöl wegen seines günstigen Preises und niedrigen Dampfdruckes, womit die Lösungsmittelverluste gering werden, den Vorzug. Von rein theoretischen Standpunkte sind für den vorliegenden Zweck solche Lösungsmittel günstig, die eine hohe Siedetemperatur und ein möglichst niedriges Molekulargewicht aufweisen; unter diesem Gesichtspunkte könnten vielleicht noch Kohlenäther, Tetralin und Formamid Interesse gewinnen.

Infolge des gegen Diacetylen stets wesentlich höheren Acetylenpartialdruckes werden von jedem Lösungsmittel neben Diacetylen auch stets gewisse Mengen an Acetylen gelöst. Man muß daher das Reinigungsverfahren so durchführen, daß die dabei auftretenden Acetylenverluste möglichst klein bleiben. Figur 20 gibt ein Fließschema über die Anordnung der Acetylenreinigung mit Gasöl, wie sie in den Anlagen unter Punkt und Punkt (S. 34) durchgeführt wurde, mit den Betriebszahlen für die Reinigung von 20 000 cbm. Gas. Lichtbogen gas wieder. Das Gas wird dabei in einem Schwammkammer I mit 30 Böden mit Öl unter 3,5 atü gewaschen. Das Öl wird in einem Ausgasser II entspannt und dort mit einem geringen Menge Blasegas geblasen bis das gelöste Acetylen praktisch völlig ausgegast ist; dieses Blasegas wird

Lösungsmittel	Siedepunkt	Dichte	Brechungsindex	Viskosität	Cyclohexanon
Siedetemperatur des Lösungsmittels	211°	1,160	1,400	157	40°
Betriebs-temperatur	23°	40°	20°	40°	20°
Löslichkeit von Diäcetylen C ₄ H ₂	311	146	311	140	140
Löslichkeit von Acetylen C ₂ H ₂	3,10	2,40	3,7	2,5	15,0
Verhältnis C ₄ H ₂ /C ₂ H ₂	120	61,0	10,5	34,4	24,8

120000567

Beilage 40

Verhältnis der Stoffmengen von Acetylen und Diäcetylen

C

Der im ersten Moment im Lichtbogen gas im Kreislauf wieder zufließt
 von einem Lagerer zu dem so in einem zweiten Lagerer die an
 den es mit einer bestimmten Menge Blasegas (im allgemeinen das Gas von
 der Acetylenanlage) zugeführt wird bis es praktisch frei von Acetylen
 ist. Darauf kehrt das Gas im Kreislauf wieder zum Lagerer zurück. Im
 allgemeinen erzielt man mit dieser Einrichtung eine Entfernung von
 95% des Acetylens aus dem Lichtbogen gas; der Verlust an Acetylen
 beträgt etwa 5% des Acetylens im Lichtbogen gas.

Die Entfernung von Acetylen kann nie 100%ig sein, da es
 technisch nicht möglich ist, das Gas in dem Blaseturm wieder völlig
 acetylenfrei zu bekommen; für das letztere wäre ein unendlich hoher
 Blaseturm und absolut acetylenfreies Blasegas nötig. Man ist aber
 auch mit den beschriebenen Vorrichtungen nicht in der Lage, gleichzeitig
 eine hohe Reinigung für sowohl Acetylen, als auch Ethylacetylen
 oder andere Kohlenwasserstoffe zu erzielen, da für diese, infolge der
 verschiedenen Löslichkeiten und ungleichen Entzündpunkte, sehr ver-
 schiedene Vorrichtungen notwendig sind, in denen die Reinigung des
 Blasegas nicht immer durch eine Figur 21 illustriert diese Vorrichtung
 welche Kohlenwasserstoffe und Acetylen und Ethylacetylen bei einer
 Temperatur von 30°C. Wie man sieht, erhält man dann, wenn man etwa
 die 1,7-fache theoretische Menge für Entfernung des Acetylens
 benötigt, ein Gemisch von ausgegasenem Acetylen, Ethylacetylen

und Ethylacetylen ebenfalls entfernt, wenn man bereits 1,7-fache
 des Acetylens. Bitte man die Kohlenwasserstoffe eine völlige Entfernung
 des Ethylacetylens erzielen, so würde der Hauptbestandteil Acetylen
 verlust bereits etwa 10% betragen und die Reinigung auf
 etwa 80% zurückgehen.

Man kann sich sehr leicht dadurch, das man der auf ethylene Acetylen-
 reichhaltige Kohlenwasserstoffe eine Gasreinigung mit Kohle nach-
 schafft, der Reinigungseffekt verbessern und die auf diese Weise
 bei ethylenen Kohlenwasserstoffen etwas recht guten Reinigungseffekt.
 In dem ersten Lagerer ist eine bestimmte Lichtbogen gas eine Kohle
 reiche Kohle, welche die Kohlenwasserstoffe 24 Stunden = 43.000 cbr
 (0,700) mit Kohle im Lagerer zufließen werden, wobei Kohle aus der mit
 Kohle im Lagerer fließt bis zu 10 Liter einer flüssigen Kohle
 Kohle im Lagerer durch die vom Lagerer mitgeführten Kohle

ENDING OF
REEL 24
Documents - Photographed

--	--

Date: July 7 1945

Mach. No. _____

Photographed By: P. J. Carr SPIA/C
U.S.N.R.