

In derseitigen Betrieb werden normalerweise pro Ofen stündlich 730 m^3 Äthan und 220 m^3 Sauerstoff dem 20 m^3 Stickstoff zugegeben sind, eingefahren.

Das Äthan stammt aus der Hydrierung und wird mittels des Zusatzgebläses auf den für die derseitige Belastung notwendigen Verdruk von 160 mm Hg gebracht.

Der Sauerstoff kommt aus dem Sauerstoffbetrieb mit einem Druck von 80 mm Hg an. Durch eine Fenchung wird verhindert, daß evtl. Bruckerhöhlungen in dieser Leitung zu erhöhter Sauerstoffzufuhr in den Ofen führt. Es gäbe dies zu Betriebsstörungen ernsterer Natur Anlass, da der ganze Prozeß nichts anderes als eine gestülpte Explosion vorstellt.

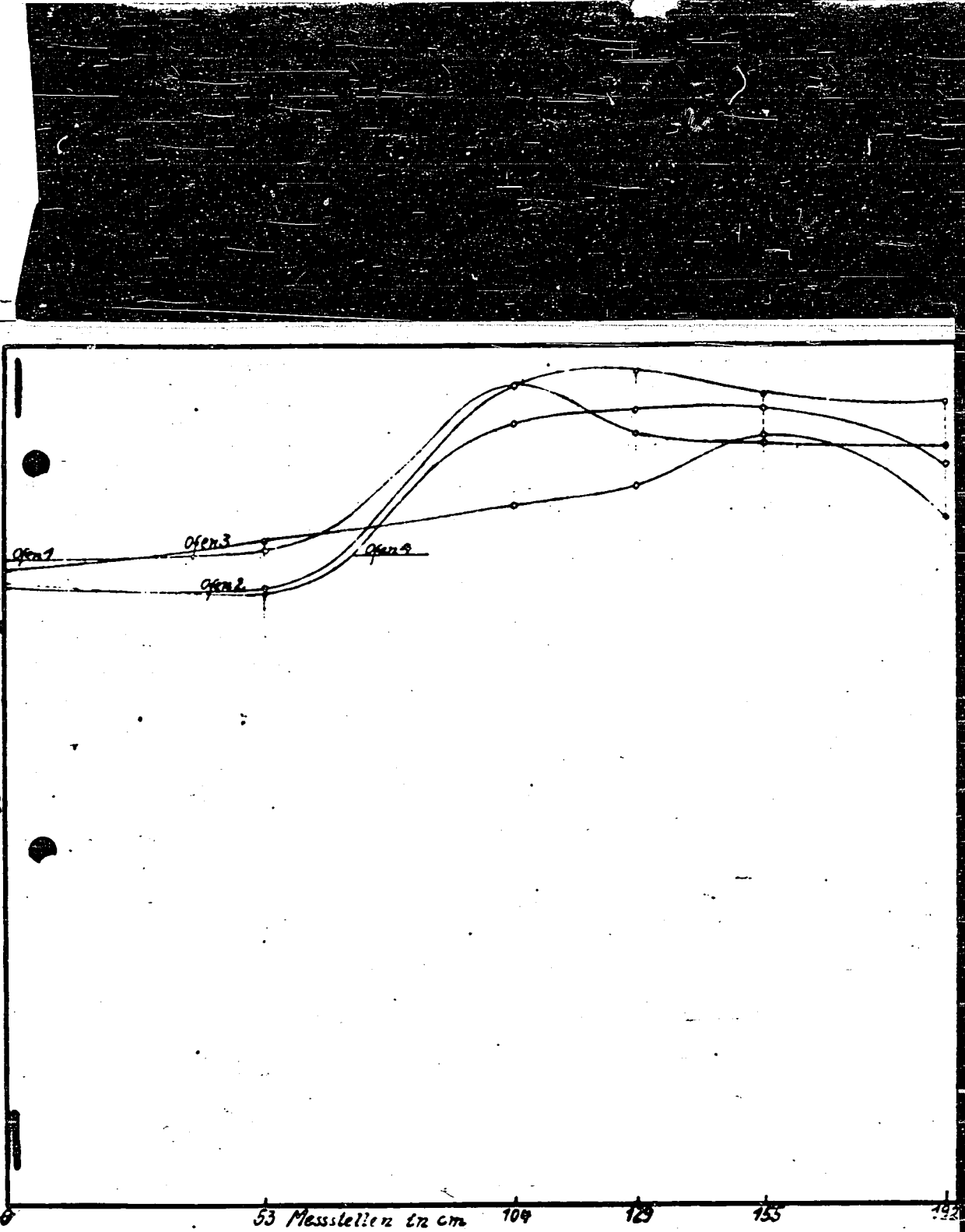
Die Gase gehen zunächst über die Vorwärmer (2 und 3). Das Äthan wird dabei auf 600° , der Sauerstoff auf genau 490° vorgewärmt. (Messstelle 6 und 8). Mit diesen Temperaturen treten sie in den Mischkopf des Ofens ein. Hier werden gleich hinter den Eintrittsstellen die Gastemperatur 9 und 9a gemessen. Sie liegen normalerweise bei 590 bis 600° . Der Gaseintritt ist da, daß gute turbulente Mischung erfolgt.

Durch die "Rosette", welche gleiche Strömungsgeschwindigkeit im Ofenquerschnitt bewirkt, kommt das Gasgemisch in den mit $1,1 \text{ m}^3$ Porzellankugeln gefüllten Ofenraum, in welchem die partielle Verbrennung des Äthans unter gleichzeitiger Spaltung eines Restanteils stattfindet.

Um den Explosionsbereich des Gasgemisches zu verringern, werden dem Sauerstoff die erwähnten 20 m^3 Stickstoff beigegeben und der Ofen vor allem mit einem Unterdruck gefahren, der einem absoluten Druck von 412 bis 413 mm Hg entspricht..

Dieser Unterdruck wird an der Vakuummessstelle V 2 gemessen, von der Wasserpumpe erzeugt und mit Hilfe des Vakuumregelventils eingestellt.

Die Messung ist unter Berücksichtigung des jeweiligen Barometerstandes die wichtigste Unterdruckmessung. Mit diesem Unterdruck verschiebt sich die eigentliche Reaktionszone, deren Lage eine der wichtigsten Bedingungen ist für störungsfreien Betrieb und günstiger Ausbeute bei hoher Leistung. Sie wird durch Ausmessung des Ofens an 6 Temperaturstellen festgestellt und liegt, wie aus der folgenden Skizze zu entnehmen ist, bei den Ofen 1, 2 und 4 in der oberen Hälfte, bei ca. 520 bis 560° . Wenn ein Ofen besonders gut in Schuß ist (guter Mischkopf, kein Kohlebelag auf den Porzellankugeln) wie im Falle des Ofens 3, in oberem Drittel bei einer Temperatur von rd. 500° .



53 Messstellen in cm 109 128 153 192

	Of. 1	Of. 2	Of. 3	Of. 4	
Messstelle 0	670°	640°	660°	645°	
" 53	680°	640°	690°	635°	
" 104	850°	850°	740°	810°	
" 129	880°	865°	745°	820°	
" 155	790°	840°	795°	825°	
" 192	785°	830°	710°	765°	

Mit 0 ist die unterste Messstelle (Ofenboden) bezeichnet. Die übrigen mit ihrem Abstand in cm von dieser.

Unmittelbar an den Ofen, aus welchem rd. 1-340 m³ Spaltgas anstreten, (bei ca. 1000 m³ eingesetztem Gasgemisch) schließt sich der Röhrenkühler (4) und der Einspritzkühler (5) an. In diesen wird das gebildete Spaltgas zunächst auf 400° (Temperaturstelle 12 nach dem Röhrenkühler) und schließlich auf 50° (Temperaturstelle 13 nach dem Einspritzkühler) abgekühlt.

Das abgekühlte Gas geht auf die Saugseite der Wasserringpumpe, die es mit ca. 180 mm Hg. in die Linde-Anlage hindrückt.

Zwischen Ofen und Röhrenkühler, vor und nach dem Einspritzkühler befinden sich die Vakuummessstellen V₃, V₄ und V₅. Bei normalen Betrieb zeigt V₃ 390 mm Hg, V₄ 400 mm und V₅ 410 mm Hg Unterdruck an.

Im Betrieb interessiert hauptsächlich nur die letzte Stelle V₂ mit 352 mm Hg Unterdruck. Die anderen dienen zur Auffindung evtl. Undichtigkeiten bei Betriebsstörungen.

Diese treten normalerweise dann auf, wenn sich

- 1.) entweder das Vakuum verschlechtert oder
- 2.) Zündung am Ofenboden erfolgt.

Wenn der Unterdruck stärker abfällt, verschiebt sich die Reaktionszone nach unten, es besteht die Gefahr, der Zündung am Ofeneingang, womit der Fall 2 eintritt.

Sobald der Alarm ertönt, - er ist so eingestellt, daß er bei ganz geringem Abfall (2 mm) bereits anschlägt - muss der Ofenfahrer sofort den Unterdruckmesser kontrollieren. Wenn dieser tatsächlich nur wenig abgesunken ist und die Gaswaage, welche den Spaltgasausgang mißt, keine Volumvermehrung anzeigt, eine sofortige Messung der Temperaturstelle 0 keine Steigerung anzeigt, so ist durch

Nachstellung des Vakuumregelventils der Ofen wieder in sein Gleichgewicht gebracht.

Sobald der Unterdruckmesser über einen gewissen Grenzwert (z.B. 10 mm und mehr), ein auf die Spaltgasmenge starke Volumvermehrung anzeigt und die Temperaturstelle 0 rasch steigt, so ist das ein sicheres Zeichen dafür, das Zündung am Ofenboden erfolgt ist.

Diese kann wie erwähnt als primäre Ursache des Unterdruckabfall haben, doch dürfte dieser Fall wohl selten gegeben sein, und ist nur bei Auftreten von Undichtigkeiten bzw. Abfall der Pumpenleistung erklärlich. In den meisten Fällen erfolgt das Umfallen des Ofens wohl dadurch, das die Gase in den Ver-
erhitzen durch plötzlich auftretende Gaswerteschwankungen zu hoch vorerhitzt werden. Sobald nun Zündung erfolgt ist, gibt es, um Explosionen zu vermeiden, nur eine Möglichkeit: Abstellen.

Das Abstellen des Ofens erfolgt in der Weise, das durch Umlegen eines Hebels das ölgesteuerte Ventil 6 auf Packel geschaltet, der Sauerstoff sofort abgestellt und durch Stickstoff ersetzt wird. Gleich darauf wird dann das Einsatzgas zurückgenommen und ebenfalls durch Stickstoff ersetzt. Mit der Vorheizung wird zurückgegangen.

Wenn die Temperatur am Ofeneingang, also Temperaturstelle 0, wieder normal ist, wird die Stickstoffzufuhr kleinweise durch Einsatzgas und gleichzeitig durch die entsprechende Menge Sauerstoff ersetzt. Sobald die Temperaturstelle 0 normal bleibt bzw. Tendenz zeigt zu sinken, wird die Vorheizung soweit notwendig nachgestellt und mittels des Regelventils die Reaktionszone richtig eingestellt. Sobald die Analyse ein brauchbares Spaltgas anzeigt, wird wieder in die Linde gefahren.

Die Spaltgasszusammensetzung ist bei einer Michte von 0,82 bis 0,84 % folgendes

Methan	18%
Ethylen	30 %
bzw. Olefine	1,5 %
Sauerstoff	1 - 1,5 %
CO	8,5 - 10 %
CO ₂	0,4 %
Acetylen	ca. 0,5 %

Der Rest besteht aus Methan, Wasserstoff und Stickstoff.

Die Kühlkreisläufe. Es sind 3 vorhanden (7a, 7b u. 7c). 7a für den Einspritzkühler, 7b für den Reaktionskühler und 7c für die Wasserringpumpe. Da das Wasser der Kreisläufe 7a und 7c mit dem Gas direkt in Berührung kommt, wird es durch

Satz von 10% NaOH schwach alkalisch gehalten, um so die gebildeten sauren Anteile des Spaltgases abzutunfen.

Anfahren eines Ofens.

- 1.) Die Kühlkreisläufe 7a, 7b und 7c einschalten, Ventil 8 auf Fackel stellen.
- 2.) Durch den Äthanvorhitzer (2) 350 m³ Stickstoff fahren
" " Sauerstoffvorhitzer (3) 100 m³ Stickstoff fahren
- 3.) Heizgas in den Brennkammern der Vorhitzer anzünden.
- 4.) Wasserringpumpe (6) anfahren und mit dem Regelventil einen Unterdruck von 4 - 500 mm Hg einstellen.
- 5.) Beide Vorwärmer stündlich 20° höher heizen. Temperaturstelle 1 und 3. Bis beim Äthanvorwärmer Meßstelle 6 600° und Meßstelle 8 beim Sauerstoffvorwärmer 400° ansteigt. Meßstelle 0 zeigt dann ungefähr 580° an.
- 6.) Nun wird Äthan und Sauerstoff eingefahren (Menge je nach Belastung, derzeit 780 m³ Äthan + 220 m³ Sauerstoff), und zwar beides gleichzeitig schrittweise im richtigen Verhältnis (auf 3,5 bis 3,6 Teile Gas 1 Teil Sauerstoff). Zugleich wird der Stickstoff zurückgenommen bis auf 10 % des Sauerstoffeinsatzes (d.h. 20 m³). Es muss dann der angegebene Durchsatz erreicht sein. Meßstelle 9 und 0 sind gut zu beobachten.

Es kann nun sein, daß Meßstelle 0 - die im normalen Betrieb ca. 640° anzeigt - ohne Verstärkung der Vorheizung ansteigt. Es muss dann gewartet werden bis sie stehen bleibt bzw. wieder unter 640° fällt. Normalerweise wird sie über 640° hinaus nicht ansteigen, sondern schon meistens bei 600° stehen bleiben. Es werden dann die Vorhitzer langsam wieder auf die bei Punkt 5 angegebenen Temperaturen gebracht (infolge des viel größeren Gasdurchsatzes, 780 bzw. 220 m³ gegenüber 350 bzw. 100 m³ sind sie abgesunken) und vorsichtig durch Verschlechterung des Vakuums (auf ca. 412 mm Hg absolut) die Krackzone in die für den betreffenden Ofen günstigste Lage eingelassen. Dauernde Beobachtung der Ofentemperaturen ist während des Anfahrens unerlässlich.

Schon wenn die Temperatur 0 noch nicht die normalen 640° erreicht hat, werden laufend Analysen des auf fackelgehenden Spaltgases gemacht. Sobald der Sauerstoffgehalt auf ca. 1 % zurückgegangen ist und der Äthylgehalt gegen 30 % beträgt, wird in die Linde gefahren.

Die Lindeanlage.

Die Lindeanlage besteht aus 2 völlig gleichen Einheiten, welche jede für sich das Äthylen aus dem Rohgas herausfraktioniert. Sie können unabhängig von einander in Betrieb genommen bzw. abgestellt werden.

Eine Einheit setzt sich im wesentlichen aus folgenden Teilen zusammen:

- 1.) Ben für beide Einheiten gemeinsamen 4 Gasometern und 9 Hochdruckflaschen für 200 atü zur Aufnahme des produzierten Äthylens.
- 2.) Ben 6 Kompressoren von denen 1 Rohgassasatzkompressor beiden Einheiten gemeinsam ist. Die Kompressoren sind hintereinander aufgestellt und werden ihrer Lage entsprechend durch den Zusatz "Ost" oder "West" unterschieden.
- 3.) Der Abscheideflasche für Natrienlage. Sie ist beiden Apparaten gemeinsam.
- 4.) Dem Rohgasgegenströmer.
- 5.) Dem Ammoniakkühler.
- 6.) Dem Silicagelturm
- 7.) Dem Äthylengegenströmer.
- 8.) Dem Abstreifertopf.
- 9.) Dem Apparat.
- 10.) der Spinne.
- 11.) Den Ülabscheideflaschen der Methan- und Äthylendruckseiten.
- 12.) Dem Sumpftenspannungstopf und der Schnellentspannung. (*translated to here*)

1.) Die Gasometer:

- a) Der Rohgasgasometer ist ein Glockengasometer mit Wasserfüllung und 5000 m³ Fassungsvermögen. Er liegt im Nebenschluß mit der Saugseite der Rohgaskompressoren und dient als Puffer. Bei normalen Betrieb wird so gefahren, daß Rohgas weder hineingeht noch daraus etwas entnommen wird. Wenn aus irgendwelchen Gründen (z.B. Abstellen einer Einheit) die Linde-Anlage die Rohgasabnahme aus der Spaltenlage für längere Zeit reduzieren muss, so setzt gleichzeitig diese Anlage ihre Produktion entsprechend herab. Für kürzer dauernde Betriebsstörungen, wie beispielsweise "Umfallen" eines Ofens in der Klein-Anlage, werden mit Hilfe des Rohgasgasometer überbrückt.

- b) Der Äthangasometer ist ebenfalls ein Glockengasometer mit Wasserfüllung und 1500 m^3 Fassungsvermögen. Die Hydrisierung führt hierher Äthan hinein, ^(Das liegt im Hauptstrom) das die Klein-Anlage an einer anderen Stelle wieder entnimmt. Auf diese Entnahmelitung mündet die Äthanrückleitung aus der Linde-Anlage, in welche das Dampfprodukt der C_2 -Säule abgeschlagen wird.
- c) Der Methangasometer ist ein Glockengasometer mit Ölfüllung und 200 m^3 Fassungsvermögen. Er wird mittels einer kleinen Anlage, welche aus zugeführten ca. 50%igen Rehmethan, Reilmethan macht, aufgefüllt und liegt im Nebenschluß mit der Saugseite des Methan-Kreislaufkompressors, um evtl. Verluste im Methankreislauf auszugleichen. (s.V. auf der Anlage-Skizze). Eine weitere Möglichkeit, den Gasometer aufzufüllen, ist durch eine kleine Methan-Hochdruckbatterie gegeben, welche ebenfalls durch die erwähnte Methan-Anlage gefüllt wird.
- d) Der Äthylengasometer ist ein Glockengasometer mit Wasserfüllung und 1000 m^3 Fassungsvermögen. Er liegt im Nebenschluß mit der Saugseite des Äthylensatzkompressors und hat nur eine Sicherheitsfunktion (s. A.K. und XII auf der Anlage-Skizze). Es wird praktisch weder Äthylen hineingefahren noch daraus entnommen. (Das produzierte Äthylen wird also in seiner Gesamtmenge und immer direkt in die Hochdruckbatterie gedrückt. Das hat den Vorteil, daß dem SS-Öl-Betrieb stets ein Äthylen geliefert wird, wie es aus der C_2 -Säule kommt, also weitgehendst trocken.). Erreicht wird dieses mittels zweier Tauchungen. In den Gasometer kann das Gas erst nach Überwindung einer Tauchung von 130 cm eines Verlaufsöles (T_1). Da der Äthylensatzkompressor eine normale Saugleistung von $620 \text{ m}^3/\text{h}$ hat, erreicht er durch diese Tauchung eine Saugleistung die entsprechend dem Vordruck bis zu 10% höher liegt, als die Normale. Er würde dann ca. 680 m^3 wegschaffen/h, eine Menge, die ungefähr der Höchstproduktion eines Apparates derzeit entspricht. Erst ein Überschuß in dieser Leitung, der aber normalerweise nicht auftritt, würde in den Gasometer gehen.
- Die zweite Tauchung (T_2) beträgt 10 cm desselben Öles und läßt Äthylen erst dann in die Saugleitung des Kompressors, wenn der Druck unter diesen Betrag sinkt. Da es der Kompressorfahrer stets in der Hand hat, durch Ventilregulierung den Vordruck auf über 10 cm zu halten, kann Äthylen aus dem Gasometer normalerweise niemals in die Leitung gelangen.
- e) Die Äthylenhochdruckbatterie besteht aus 9 nebeneinanderliegenden dampf-beheizten Flaschen für 200 atü Betriebsdruck, in welche die Zusatzkompressoren die Linde-Produktion (rd. 13-1400 m^3 Reimäthylen/h) auf den genannten

Druck hineinpressen. Jede Flasche fasst bei 200 atü ca. 600 m³ Äthylen.

Untereinander sind die Flaschen so geschaltet, daß die erste Flasche durchfahren wird, während die restlichen 6 parallel geschaltet sind (s. Skizze C₂H₄-Hochdruckbatterie). Der Grund dafür ist folgender: Sobald durch unsauberes Fahren der C₁-Stufe (absinken lassen der Sumpftemperatur unter -34°) CO in Äthylen enthalten ist - ein CO-Schreiber zeigt das an - muss dieses entweder ins Restgas oder nochmals durch die Linde gefahren werden, da der SS-Öl-Betrieb CO-haltiges Äthylen nicht verarbeiten kann.

Demit man nicht die Füllung in allen 4 Flaschen - so viele sind normalerweise immer angeschaltet, die restlichen 5 sind Reserve - auf einmal unbrauchbar wird, ist die erste Flasche den anderen vorgeschaltet. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass das CO-haltige Äthylen nicht sofort durch die erste Flasche durchgeht, sondern vielmehr als Schicht vorgedrückt wird. Man kann also am Flascheneingang CO-haltiges Äthylen haben, während am Flaschenausgang das Äthylen noch vollkommen in Ordnung ist. Es ist also möglich, durch sofortiges Abhängen der 1. Flasche den Inhalt der übrigen 4 zu retten.

Wie erwähnt, bleiben 5 Flaschen in Reserve für den Fall, daß infolge einer Störung im SS-Öl-Betrieb kein Äthylen abgenommen wird.

Sobald eine Flasche bis auf ca. 100 atü entleert ist - weiter herunter entspannt sie der SS-Öl-Betrieb nicht - wird sie über die Entspannungsleitung auf die Saugseite des Zusatzkompressors völlig entspannt und damit eine halbvoll wieder aufgefüllt.

2.) Die Kompressoren.

- a) Der Rohgaskompressor (Sürth) ist 3-stufig mit einer Saugleistung von 2100 m³/h bei 550 Bab

I. Stufe	1,6 atü
II. "	6 "
III. "	16 "

Er wird mit einem Vordruck von 140 mm Vorlauföl gefahren.

- b) Der Rohgassatzkompressor (Zwickau) ist 2-stufig stehend mit einer Saugleistung von 1500 m³/h bei Bab.

I. Stufe	3,6 atü
II. "	16,5 "

Er dient als Zusatzkompressor für beide Apparate.

Die Rohgaskompressoren drücken das aus der Spaltanlage ankommende Rohgas mit 16 - 17 atü in den Apparat.

Bemerkung: Den Rohgaskompressoren ist ansgeweitig ein grosser Abscheidebehälter vorgeschaltet, wegen der grossen Wassermenge, die das Rohgas mit sich führt.

- c) Der Methan-Kompressor (Sürth) ist 3-stufig mit einer Saugleistung von $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 550 Hub.

I. Stufe	2,6 atü
II. "	12 "
III. "	40 "

Zu Betriebsbeginn drückt er das Methan mit rd. 40 atü in den Kreislauf, sobald der Apparat eingefahren ist, mit 25 atü.

- d) Der Äthylen-Kreislaufkompressor (Sürth) ist 4-stufig mit einer Saugleistung von $2900 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 750 Hub.

I. Stufe	1,5 atü
II. "	5 "
III. "	15 "
IV. "	40 "

Er sorgt für den Äthylenkreislauf u.z. für den des Niederdruck-Äthylens in der 2. Stufe mit 4 atü, für den Hochdruck-Äthylenkreislauf in der 4. Stufe beim Apparatfahren mit 40 atü in Betrieb mit 25 atü.

- e) Der Äthylen-Zusatzkompressor (Sürth) ist 5-stufig mit einer Saugleistung von 620 m^3 bei 400 Hub.

I. Stufe	2,5 atü
II. "	9,6 "
III. "	32 "
IV. "	88 "
V. "	200 "

Er drückt den Produktionsanteil des aus der C_2 -Stufe ankommenden Äthylens in die Hochdruckbatterie.

- f) Die Ammoniakmaschine (Linde) hat eine Leistung von 100 000 Kal./h

Saugseite I.	Stufe	500 mm Hg	Unterdruck
Druckseite I.	"	1	atü
II.	"	7-9	" (richtet sich nach d. Stärke d. Kühlung des Ammoniakcondensator).

Mit Ausnahme der Eismaschine befindet sich an jedem Kompressor:

- 1.) auf der Saugseite der 1. Stufe ein mit Öl gefülltes Manometer, welches den Vordruck anzeigt. Sollte der Kompressorfahrer, dessen zu starkes Absinken nicht beobachten, so wird er durch einen Druckschreiber - Alarm darauf aufmerksam gemacht.
- 2.) Ein Sauerstoffschreiber, der in die letzte Stufe eingeschaltet ist.

Alle Kompressoren und Eismaschine sind mit einem Alarm versehen, der dann in Aktion tritt, wenn der Öldruck in der Lagerschmierung unter einen eingestellten Druck (ca. 1,5 atü) absinkt. Die Abstreifleitungen der einzelnen Abscheideflaschen eines Kompressors gehen auf eine gemeinsame Leitung, welche auf den Ölabscheider des Kompressors geht. Von diesem Behälter geht mitgerissenes Gas zurück auf die Saugseite der 1. Stufe, kann aber auch über einen Dreiweghahn in dieser Leitung über Bach geleitet werden. Es ist so die Möglichkeit gegeben, den Kompressor für sich mit einem Gas zu spülen.

Anfahren eines Kompressors.

- 1.) Ölung prüfen
 - a) die Kolbenölung durch drehen des Boschölers von Hand
 - b) Die Lagerkreislauflölung mit der Handpumpe. Nicht vergessen die Handpumpe wieder abzuschalten, sonst drückt die Zahnradpumpe des Lagerkreislaufts Öl in dieselbe.
- 2.) Alle Umgänge, Druck-, Saugschieber und Abstreifventile öffnen.
Bemerkung: Wenn 2 Kompressoren eine gemeinsame Druckseite haben oder ein Kreislauf von rückwärts gefüllt wird, darf der Druckschieber erst geöffnet werden, bis dieser Druck nach dem Anfahren erreicht ist,
- 3.) Kühlung der Druckseiten und Mäntel anstellen.
- 4.) Saugventile der ersten und zweiten Stufe abheben.
- 5.) Motor einschalten.
- 6.) Abstreifer ^{auf} Gasdurchgang prüfen und wieder schliessen.
- 7.) Ventile auflegen. Halbe Maschine zunächst, d.h. es werden die diametral gegenüberliegenden Ventile der 1. und 2. Stufe aufgelegt.
- 8.) Durch Einstellung der Umgänge die entsprechenden Drücke regulieren.
- 9.) Ganze Maschine auf Anordnung des Apparatfahrers.

Wartung eines Kompressors.

während des Betriebes:

- 1.) Die Abscheideflaschen der einzelnen Druckstufen stündlich abstreifen.
Beim Rehgaskompressor halbstündig.
- 2.) Die Lager öfters abfühlen. Sie dürfen nur um 40° herum haben, wenn sie heißer sind, fehlt es an der Schmierung.
- 3.) Die Manometer beobachten.
- 4.) Den Ölstand im Kreislauf überprüfen und das Öl rechtzeitig wechseln bzw. auffüllen.
- 5.) Den Ölstand im Beschüler (Kolbenölung) pro Schicht einmal auffüllen.
Jede Schmierstelle ist so eingestellt, daß in 5 Minuten $0,75^{\circ}$ Öl kommt.
- 6.) Die Temperaturen der einzelnen Saug- und Druckseiten sowie die Kühlwassertemperaturen beobachten.

Anfahren der Eismaschine.

- 1.) Ölung prüfen
 - a) Kolbenölung durch Drehen des Beschülers von Hand.
 - b) Lagerkreislaufölung mit der Handpumpe. Nicht vergessen die Handpumpe wieder abzuschalten, sonst drückt die Zahnradpumpe des Lagerkreislaufs Öl in dieselbe.
- 2.) Beide Druckschieber öffnen, beide Saugchieber geschlossen halten bzw. schliessen.
- 3.) Kondensator kühlung anstellen.
- 4.) Stopfbüchse (welche beim Abstellen angezogen worden war) lockern und wieder handfest anziehen.
- 5.) Ventile der 1. und 2. Stufe müssen abgehoben sein.
- 6.) Motor einschalten.
- 7.) Saugventile der Mitteldruckstufe ganz auflegen, Saugchieber der Mitteldruckstufe langsam öffnen, Manometer P_2 genau beobachten, daß es nicht unter 0 sinkt, sonst besteht Gefahr des Ansaugens von Flüssigkeit.

Bemerkung: Die Eismaschine muss deswegen mit der Mitteldruckstufe angefahren werden, weil in dieser, also der Druckseite der 1. Stufe, nicht wie es im Betrieb sein muss 1 atü, sondern der jeweils herrschenden Temperatur entsprechende Ammoniakdruck herrscht, weil der Kreislauf ja abgestellt ist. Die Mitteldruckstufe muss sozusagen der Niederdruckstufe erst Platz schaffen.

- 8.) Saugventile der Niederdruckstufe auflegen.
Saugchieber der Niederdruckstufe langsam öffnen. Manometer P_1 darf ebenfalls nicht unter 0 gehen (Gefahr des Flüssigkeitsansaugens). Sobald der Saugchieber ganz offen ist, muss dann allerdings der Manometer auf Unterdruck gehen, weil die Ndr.St. mit 500 mm Hg. Unterdruck arbeitet.

Kreislaufbedienung und Wartung der Eismaschine im Betrieb.

- 1.) Mit Hilfe der Ventile 1 und 2 Mitteldruckflasche und Abscheider A auf den vorgeschriebenen Stand halten.
Wenn der Ammoniakinhalt des Kreislaufs zu sehr gesunken ist, muß aus Flaschen über das Füllventil F aufgefüllt werden. (Der Gesamtinhalt des Kreislaufs für beide Apparate beträgt ca. 4800 Kg Ammoniak).
- 2.) Manometer beobachten ist hier besonders wichtig, weil ein Zweigstrom der Druckseite Mittel^{druck}stufe warm durch den taunenden Teil der Ammoniakkühlers geht. (s.rote Leitung der Ammoniakkreislaufskizze und Seite 27).
Wenn nun beim Umstellen von "Kühlen" auf "Tanen" (s.Seite 16/17) das Ausgangsventil für den warmen Ammoniakstrom zu weit aufgemacht wird, geht zuviel warmes Ammoniak direkt in den Abscheider A, also auf die Saugseite der Hdr. Stufe zurück. Der vom Manometer P₁ bzw. P₂ angezeigte Unterdruck von 500 mm Hg geht weg. Der ganze Kreislauf wird umgeworfen.
- 3.) Pro Schicht einmaliges Abstreifen der 3-Öl-Abscheider (an der Abscheideflasche A, Mitteldruckflasche und Kondensator). Es muss mit Gasmaske erfolgen. Das Öl wird in einen Behälter gesammelt und offen stehen gelassen, damit mitgegangenes Ammoniak weggeht. Die nächste Schicht füllt es dann in ein Faß.
Bemerkung: Wenn das Öl sofort in ein Faß gefüllt wird, entgast es hierbei und fängt im Frichter zu blubbern und verspritzen an. Arbeiter zogen sich dabei schon wiederholt ernste Verletzungen an den Händen zu.
- 4.) Der Ölstand im Lagerkreislauf bzw. die Ölqualität ist hier besonders zu überprüfen, da das mit der Kolbenstange in den Lagerkreislauf mitgerissene Eismaschinenöl von wesentlich dünnerer Konsistenz ist, als das Lageröl. Der Ölwechsel wird vorgenommen, sobald sich der Stand um einige Striche vergrößert hat (ca. alle 2 - 4 Wochen).

Abstellen eines Kompressors.

1. Motor ausschalten.
2. Druckschieber und Saugschieber sofort schließen.
3. Über die Ölabetreiber jede einzelne Stufe ^{spannen}entschleimen.
Bemerkung: Wenn Kühler defekt sind (Gas in Kühlwasser), erst dann entschleimen, wenn das Wasser abgelassen ist.
4. Kühlwasser abstellen.
5. Ventile anlegen.

Bemerkung: Bei der Eismaschine wird die Stopfbüchse mit dem Schlüssel angesogen.

3.) Die Abscheideflasche für Natronlauge (s. Anlage-Skizze AF) ist ein leerer liegender Behälter, ca. 20 m lang und 0,6 m in ϕ , mit einem vorgeschalteten langgestreckten Röhrenkühler.

Über diesen strömt nun das Rohgas - nach der letzten NaOH-Wäsche, d.h. vor dem Eintritt in den Rohgasgegenströmer, - durch die Flasche. Hierbei schlägt sich mitgerissene Natronlauge nieder, die von Zeit zu Zeit abgelassen wird.

Damit das Rohgas nun mit einer möglichst konstanten Temperatur in den Gegenströmer kommt, wird der Behälter im Sommer zusätzlich mit Wasser bespült, im Winter das Wasser im Röhrenkühler (K) durch Dampfszufuhr erwärmt.

Vor dem Einbau dieser Abscheideflasche kam es vor, dass Natronlauge nicht nur in den Rohgasgegenströmer (I), sondern sogar bis in den Apparat mitgerissen wurde, sobald die Alkalisitwäsche schäumte.

4.) Der Rohgasgegenströmer besteht aus zwei Austauschern von welchen jeweils einer im Betrieb ist, während der andere taucht. (s. Anlage-Skizze I). Nach 6 Stunden wird immer gewechselt. Dies muss deswegen sein, weil das Rohgas mit einer Temperatur von ca. $+20^{\circ}$ Wasserdampf gesättigt ankommt. Das Wasser friert nun zusammen mit noch enthaltenen öligen Bestandteilen aus und würde den Gegenströmer nach einiger Zeit ganz zumachen.

Das Rohgas wird so geführt, dass es zunächst durch den Austauscher geht, welcher tauen soll und dann erst durch den der kühlt. (In der Skizze kühlt der linke Austauscher, der rechte tauet.). Das Rohgas tauet also direkt seinen eigenen Weg wieder auf.

Im kühlenden Ast geben das Äthylen des Zweigstromes P_2 und das Restgas (Kopfprodukt d. C_1 -Säule) - beide aus dem Apparat kommend - ihre Kälte an das Rohgas ab, welches dadurch eine Temperatur von ca. -25° erreicht (Temperaturstelle 3).

Die Eintrittstemperatur des Restgases und Äthylens beträgt -50° (Temperaturstelle 5 und 7), die Austrittstemperatur $+16^{\circ}$ (Temperaturstelle 1 und 2).

Beide Gase werden so geführt, dass Durchgang nur durch den Austauscher erfolgt welcher kühlt.

$\frac{1}{2}$ stündig ist an den 3 Ventilen 1,2,3 abzustreifen, Dies ist für ein gutes Arbeiten des Gegenströmers sehr wichtig.

Der bereits erwähnte 6-stündige Wechsel wird folgendermaßen vorgenommen:

Zustand:	Links kühlt		Rechts taut		
Ventile	a	b	c	d	e
Stellung	offen	offen	zu	offen	offen
Wechsel	zu	zu	auf	zu	zu

Zustand:	Rechts kühlt		Links taut		
Ventile	a	b	c	d	e
Stellung	zu	zu	offen	zu	zu
Wechsel	auf	auf	zu	auf	auf

Bemerkung: Die unter Wechsel angegebenen Handgriffe sind in der Reihenfolge zeilenweise von links nach rechts auszuführen.

5.) Der Ammoniakkühler ist zweiteilig. Der eine wird vom flüssigen Ammoniak - aus dem Ammoniakkreislauf stammend - durchströmt, er kühlt, während der andere vom warmen Ammoniak (ebenfalls aus dem Ammoniakkreislauf) durchströmt wird, er taut. (In der Skizze kühlt der rechte Ast, der linke taut). Das aus dem Rohgasgegenströmer ankommende Rohgas geht im Gegenstrom durch den Teil, der in Betrieb ist und wird hierbei von -25° (Temperaturstelle 3) auf -45° (Temperaturstelle 4) abgekühlt.

Der Wechsel erfolgt alle 12 Stunden, er wird folgendermaßen vorgenommen:

Zustand: Links taut Rechts kühlt
 Die Ventile b, r, s, w, z, v sind offeh.
 Die Ventile o, q, x, t, y, u sind zu.

1.) Den warmen Ast ausblasen, d.h. allerinfolge des Durchganges von warmen Ammoniak aufgetaute (zwischen o u. q) wird beim Abstreifventil 5 rausgeblasen.

Abstreifventil 5 auf
 q kurz auf und wieder zu
 o " " " " "
 Abstreifventil 5 zu.

2.) Den warmen Ast kalt stellen. Muss so gemacht werden, dass der Durchgang des warmen NH_3 zuerst abgestellt wird und dann erst NH_3 kalt angestellt wird.

a zu, w zu.
 t langsam ganz auf,
 x eine halbe ^U Drehung auf, nach $\frac{1}{4}$ Std. ganz auf.

Nachdem eine halbe Stunde kalt gestanden hat kann

3. gewechselt werden.

q auf, o auf
r zu, p zu

Nun muss der kalte Ast warm gestellt werden, d.h. Durchgang des kalten Ammoniak abgestellt, warmes Ammoniak durchgeschickt werden.

s zu, v zu

u langsam auf, y eine halbe Drehung auf. (Siehe Seite 14)

6. Der Silicagelturm (III) ist zweiteilig. Derzeit ist er praktisch nicht in Betrieb. Jeder Teil stellt einen mit Silicagel gefüllten Behälter vor. Durch das Silicagel sollten dem von Ammoniakkühler kommenden Rohgas die letzten Anteile an Feuchtigkeit entzogen werden. Während der eine Teil von Rohgas durchströmt, also in Betrieb war, wurde der andere mit reinem Stickstoff wieder regeneriert.

Heute wird er wohl noch durchfahren, aber nicht mehr gewechselt, sodass ihm nur noch Abstreiferwirkung zukommt. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass dieser Wegfall der Silicageltrocknung keinerlei nachteilige Wirkung auf den Apparatbetrieb hat.

Die Regeneration erfolgt in der Art, dass zuerst 8 Stunden mit kaltem, denn 12 Stunden mit warmem Stickstoff (70-80°) und dann wieder mit kaltem Stickstoff ausgeblasen wurde. Der Wechsel wurde alle 3 Tage vorgenommen. Hierbei wurde so verfahren, dass der Turm zunächst von rückwärts vorsichtig gefüllt wurde mit Rohgas (durch Öffnen des Ventils 2) unter gleichzeitigem Öffnen des über Dach führenden Abstreiferventils 10, damit der Stickstoff rausgespült wurde. Dann kam der volle Druck drauf und wurde durch öfteres Abstreifen (Abstreifventil 8) die Kälte nach abwärts gezogen. Unmittelbar vor dem Wechsel musste zuerst alles Flüssiggas in den Abstreifertopf abgeschlagen werden, weil sonst dem Apparat plötzlich viel Gas zugeführt werden wäre.

Der eigentliche Wechsel wurde dann durch Öffnen von h und schliessen von g und i ausgeführt.

7.) Der Äthylengasstromer (XI) besteht ebenfalls aus 2 Austauschern. In diesen wird die Kälte des im Zweigstrom B₂ aus dem Apparat kommenden druck losen Äthylens (s. Seite 24) an das Kreislaufäthylens der Niederdruckstufe, das mit 4 atü und +28° (Temperaturstufe 29) aus der 2. Stufe des Äthylens Kreislaufkompressors (AKK) kommt, abgegeben. Letzteres erhält dadurch eine Temperatur von -64° (Temperaturstufe 30).

Die Gaswege sind so geschaltet, dass beide Austauscher kühlen. Der eine Gasstrom geht also jeweils zuerst durch jenen Austauscher, durch den der andere Strom zuletzt geht.

In der Skizze geht der kalte Strom zuerst in den rechten Austauscher (das Dreiwegventil k ist zu), während der warme Strom zuerst in den linken Austauscher strömt (Dreiwegventil l ist zu).

Es ist ohne weiteres möglich, durch Verstellen der Ventile den Gasdurchgang umzukehren, doch wird dies nicht gemacht, da es sich ja um reine trockene Gase handelt. Der beim jeweiligen Anfahren eingestellte Durchgang bleibt es bis zum darauffolgenden Abstellen des Apparates.

8.) Der Abstreifertopf.

Sowohl in den kalten, besonders aber auf "Fanan" gestellten Zweigen des Rohgas (I) und Ammoniakgegenstromkühlers (II) ja sogar noch in dem auf dem Ammoniakkühler folgenden Abscheider B (wegen seiner Form Birne genannt) und im Silicagelturm fällt dauernd ein wässrig-flüssiges Kondensat an, das halbtän- dig über die Abstreiferventile 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, oder 9 in eine Sammelleitung abgestreift wird, die in dem sogenannten Abstreifertopf führt. Es ist dies ein Eisenblechbehälter von ca. 370 l Fassungsvermögen. Von hier aus geht eine Leitung auf die Saugseite des Rohgascompressors zurück, damit beim Abstreifen mitgegangenem Rohgas nicht verloren geht. *Es muss auf die Saugseite fallen*

Der Topf ist zweifach abgesichert u.s. durch ein Sicherheitsventil das über Dach abbläst und durch eine Explosionsabscheibe.

Das Abstreifen ist mit eine der wichtigsten Arbeiten die im Betrieb genau eingehalten werden müssen, da sonst die Gefahr besteht, dass Kondensat mitgerissen wird, was zu häufigeren Verstopfungen der Kühler und Leitungen und somit zu unangenehmen Betriebsstörungen führt.

9.) Der Apparat. Darunter versteht man bei der Linde den Teil der Anlage, in welchem die eigentliche Gastrennung vorgenommen wird.

Er besteht aus 3 Säulen, der C_1 , C_2 und C_3 -Säule (so genannt nach der Kohlenstoffanzahl der Gase, welche in ihnen aus dem Rohgas von Äthylen abgetrennt werden), einem zweiteiligen Rohgasgegenströmer (IV), einem dreiteiligen Methan- gegenströmer (VI) (Methanverflüssiger genannt), einem einfachen Methanunter- kühler (VII), einem Methanabscheider (VIII), einem Ammoniakkühler (IX) und dem Äthangegenströmer (X) (Äthanverdampfer genannt).

Die Gesamtheit dieser Teile ist durch einen ^{von} Blechmantel umgeben und mit Watte isoliert.

Der Rohgasgegenströmer (IV) wird in beiden Teilen gleichzeitig durchströmt. Es entfällt jeder Wechsel und abstreifen.

Der aus dem Silicagelturm kommende Rohgasstrom teilt sich in 2 Teile, die parallel durch die Gegenströmer gehen. Der eine Ast wird durch das entgegen- strömende Äthylen des Zweigstromes P_2 abgekühlt, der andere durch das Restgas. Die beiden Rohgasäste werden mit Hilfe von Ventil 13 und 14 so eingestellt, dass die Austrittstemperaturen des Restgases bzw. Äthylens gleich sind. Sie betragen im normalen Betrieb ca. -50° . (Temperaturstelle 5 und 7).

Das Rohgas erhält dadurch eine Temperatur von -55° (Temperaturstelle 8) und tritt damit in die C_1 -Säule ein.

Die C_1 -Säule wird mit 13,5 atü betrieben und trennt aus dem Rohgas C_1 und Inertgase ab.

Sie besteht aus dem unteren Abstreiferteil und den beiden aufgesetzten Kondensatoren, welche zusammen den Versteckerteil vorstellen.

Der untere Teil ist ca. 2,2 m lang und mit Siebblöcken ausgestattet. Der obere ca. 4 m lang und besteht, dass zwischen 2 Siebblöcken mit einem Durchmesser von ca. 55 cm ca. 15 - 1600 Röhren mit einem Durchmesser von ca. 6 mm gezogen sind. 2,7 m der Röhrenlänge ist von einem Mantel umgeben, in welchen über Ventil 2 das Sumpfprodukt der Säule hinein entspannt wird (von 13,5 auf 0,5-0,6 atü). Damit nun die Kälte gut an das in den Röhren hochgehende Gas über- tragen und so eine wirkungsvolle Kondensation erreicht wird, enthält dieser Kondensatorenteil - er heißt Rohgaskondensator - Böden, auf welchen der entspann- te Sumpf gezwungen ist gut verteilt abzulaufen, um dann erst in die C_2 -Säule zu kommen.

An den Rohrskondensator schliesst sich nun für sich ein 2. ca. 1 m langer Mantel an, der die Röhren bis zur oberen Siebplatte umgibt. Dieser Teil heisst Methankondensator. Er enthält keine Böden. Über Ventil 6 wird das Kreislaufmethan mit einer Temperatur von -100° und 25 atü auf 0,2 atü hineingespannt. Die dadurch entstehende Kälte kondensiert aus dem Restgas die letzten Anteile an C_2 heraus, so dass dieses als Kopfprodukt nur Inertgase und C_1 enthaltend mit einer Temperatur von -140° (Temperaturstelle 10) abgeht.

Die durch die genannten Kondensatoren verflüssigten Rohgasanteile fliessen auf die Siebböden des Abtreiberteiles zurück und bilden so den Rücklauf.

Der Sumpf wird mittels Hochdruckäthylens (Temperatur $+30^{\circ}$, Temperaturstelle 21) aus dem Äthylenkreislauf geheist (siehe dort). Das Sumpfprodukt wird wie erwähnt über Ventil 2 durch den Rohgaskondensator durch, in die C_3 -Säule entspannt.

Die C_3 -Säule stellt im Prinzip eine normale Rektifizier-Kolonne vor. Auffällig an ihr ist die zwischen Abtreiber- und Verstärkerteil eingebaute Kühlturbine, durch welche das gesamte in der Produktionsleitung P aus der C_2 -Säule abgehende Äthylen strömt.

Die Kolonne wird bei ca. 0,5 atü betrieben und trennt aus dem Sumpfprodukt der C_1 -Säule - welches durch die Entspannung von 13,5 auf 0,5 atü eine Temperatur von -82° erreicht hat (Temperaturstelle 11) - C_2 ab. Dieses wird als Sumpfprodukt ins Restgas abgeschlagen, während C_3 über Kopf in die C_2 -Säule geht.

Die Sumpfheizung erfolgt ebenfalls durch Hochdruckäthylen aus dem Äthylenkreislauf (s. dort).

Als Rücklauf wird reines Äthylen zugeführt, welches von oben her die Kolonne berieselt. Es stammt aus dem Äthylenkreislauf u.z. aus der Niederdruckstufe.

Die C_2 -Säule stellt eine normale Rektifizier-Säule vor. Sie wird ebenfalls bei ca. 0,5 atü betrieben und trennt aus dem, mit einer Temperatur von -90° (Temperaturstelle 19) ankommenden Kopfprodukt der C_3 -Säule das Äthan als Sumpfprodukt ab, während reines Äthylen (99 - 99,6%ig) als Kopfprodukt in der Produktionsleitung P abgeht.

Der Rücklauf wird wieder durch Berieselung mit reinem Äthylen - aus der Niederdruck und Hochdruckstufe des Äthylenkreislaufes - gebildet, das vorher als Sumpfheizung dieser Kolonne gedient hat.

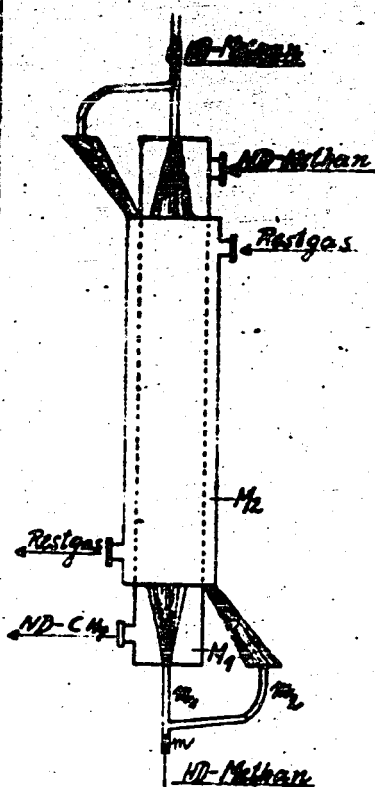
Der 3-teilige Methanverflüssiger (VI) dient der Abkühlung und teilweisen Verflüssigung des Hochdruckmethans im Methankreislauf (s. dort), in dem es in 2 Ästen einströmt (und zwar im Teil VIa) dem Niederdruck Methan - welches über dem Methanunterkühler VII aus dem Methankondensator kommt - und andererseits (und zwar im Teil VI b u. VI c) dem über Ventil 1 entspannten Hochdruckäthylen des Äthylenkreislaufes entgegenströmt.

Das Hochdruckmethan wird dadurch von $+15^{\circ}$ auf -100° abgekühlt (Temperaturstelle 13 und 17). Das Niederdruckmethan erwärmt sich von -100° auf einige Plusgrade (Temperaturstelle 14 und 15). Beim Äthylen wird nur die Temperaturzunahme über den Teil VII gemessen, die Temperaturstelle 15a zeigt -100 , 15b einige Plusgrade an.

Der Methanunterkühler (VII) dient der Verflüssigung des Hochdruckmethans, das aus dem Methanverflüssiger VI kommt und im Gegenstrom zum Restgas, welches mit -140° die C_1 -Säule verlässt, (Temperaturstelle 10) und Niederdruckmethan aus dem Methankondensator kommend, geführt wird.

Da an diesem Gegenströmer eine Reparatur vorgenommen werden musste, konnte er beim Ausbau eingebaut werden und ist in folgender Weise abgebaut:

Der Methanunterkühler.



Der Gegenströmer besteht aus einem Kupferblechmantel von ca. 2,1 m Länge und 30 cm im ϕ , über dem ein zweiter Rührer mit ca. 35 cm ϕ liegt. Durch den inneren Mantel strömt Niederdruckmethan aus dem Methankondensator kommend durch den Äußeren, das Restgas aus der C-1-Säule kommend.

Das aus dem Methanverflüssiger in der Leitung 2 ankommende Hochdruck-Methan teilt sich in die Zweige m_1 und m_2 , die sich dann weiterhin beim Eintritt in die Mäntel (M_1) bzw. knapp vorher (m_2) in eine große Zahl von versetzten Kupferröhren aufteilen, in denen das Hochdruckmethan dem Niederdruckmethan bzw. dem Restgas entgegenströmt und so verflüssigt wird.

Es ist anzunehmen, dass die Röhren sowohl im Inneren als auch im Äußeren Mantel spiralförmig liegen.

Der Grund, warum der Gegenströmer ausgebaut werden musste, war ein ca. 4 cm langes Stück geplateter Lötnaht des unteren Beckens vom inneren Mantel. Beim Ausbau konnte bemerkt werden, dass beide Mäntel auffallend schwach und keinerlei größeren Druckbeanspruchungen gewachsen sind.

Der Methanabscheider (VIII) stellt eine gewöhnliche Hochdruckflasche von ca. 60 cm Länge vor. In der Mitte mündet die Zuführungsleitung des Flüssiggasmethans, das unten abgeht und über Ventil 6 in den Methankondensator entspannt wird. Oben mündet eine Sicherungsventilleitung, die Messerleitung 7 und eine Ausblasleitung

Äthanverdampfer (X), stellt einen lang gestreckten Röhrenkühler vor. Im Mantel strömt Äthan aus dem C 2 Sauf, welches dabei seine Wärme an das in den Röhrenkühler strömende Hochdruckäthlen des Kreislaufs abgibt und dieses von -24° (Temperaturstelle 24) auf -30° (Temperaturstelle 25) abkühlt.

10.) Die Spinnne.

Mit diesem Namen wird die Gesamtheit von nebeneinander aufgestellten Umschaltmöglichkeiten bezeichnet. (S1, S2, S3 und S4), welche dazu dienen, die Äthlen- und Methankreislaufkompressoren der Serie "Ost" bzw. "West" von "Apparat Nord" bzw. "Apparat Süd" gegeneinander auszutauschen. Es ergibt sich nämlich häufig der Fall, dass bei einem Apparat, sobald er zwecks Überholung abgestellt werden muss, an seinen eigenen Kompressoren keine Reparaturen notwendig sind, wohl aber an einen der Kompressoren des weiterlaufenden Apparates. (z.B. die häufigen Kühlerundichtigkeiten).

Wie aus der Skizze leicht ersichtlich, können durch Umstellung ^{von} insgesamt 12 Ventilen von je 4 für die Saug- (S1), Niederdruck- (S3) und Hochdruckseite (S2) die Äthlenkreislaufkompressoren ausgetauscht werden.

Beim Methankompressor sind nur 4 Ventile umzustellen, weil die Saugseiten beider Kreisläufe gemeinsam ist und die Niederdruckstufe wegfällt.

Die Rohgas- und Äthlensusatzkompressoren und die Eismaschinen brauchen diese Umschaltmöglichkeiten nicht, da die entsprechenden Kompressoren sowohl die Ost als auch die Westserie gemeinsame Saug- und gemeinsame Druckseiten haben.

11.) Die Ölabscheideflaschen der Methan- und Äthlen-Ausgangsdruckstufen.

Im Betrieb der Anlage erwies es sich, dass die Abscheideflasche für mitgerissenes Öl, welche normalerweise bei den Kompressoren nach jeder Druckstufe angeschlossen sind, nicht ausreichen, um darin alles Öl niederschlagen. So wurde bei der zweiten und vierten Druckstufe des Äthlenkreislaufes noch genügend Öl mitgerissen, das dann an frühzeitigen Zugehen der Siebböden in den Säulen stark mitbeteiligt war.

Es wurde daher in den Druckleitungen der zweiten und vierten Stufe des Äthlenkreislaufes und der Methanendstufe unmittelbar vor den Ventilen an der Spinne nochmals liegende Abscheideflaschen eingeschaltet (AS 1, AS 2, AS 3), sie sind ca. 11 m lang, 50 cm ϕ und dampfheiß. Die Abstreifleitungen gehen über 1,5 m Öltauchungen auf die Äthlen-, bzw. Methan Gasometerleitungen, praktisch also auf die Saugseite der Kompressoren.

Jede Flasche ist eine über Dach gehende ^{an}Entspannungsleitung ^{angeschlossen}.

12.) Der Sauf-Entspannungstopf und der Schnell-Entspannungsbehälter.

Wenn die Anlage abgestellt wird, werden alle Saufe und Leitungen, welche flüssige Gase führen, über die Anblasventile in den Entspannungstopf - ein Kupferbehälter von ca. 500 l Fassungsvermögen - entleert und von da unter Aufsicht in die Restgasleitung hineinverleitet.

Der Sauf besitzt eine Überdruckleitung und ist durch ein Sicherheitsventil und Explosions Scheibe abgesichert.

Bei Fliegerangriffen werden die Saufe und Leitungen in einem Kupferbehälter abgeschlagen, der so dimensioniert, dass er alle Saufe auf einmal fasst. (ca. 3 m lang und 1,5 m ϕ) Von da entgasen diese dann sich selbst überlassen über eine Tauchung auf Fackel.

Der Weg des Rohgases und des Produktionsäthylens.

Das Rohgas kommt aus der Spaltanlage und geht getrennt durch die beiden umseitig zwischen Rohgaskompressor (RK) aufgestellten Kühltürme (K1 K2).

Diese sind 13 m hoch, haben einen β von 1,1 m, für 0,5 atü Betriebsdruck und werden stündlich mit je 3 m³ 10%iger NaOH berieselt, welche aus den Türmen L₁-L₂ als verbraucht (sowohl CO₂ gefälligt) abgeschlagen wird.

Dann geht es zur Acetylenhydrierung (AH). Hier wird das Gas mit Hochdruckdampf auf 160° erhitzt und geht getrennt über die drei Kontaktstufen. Durch die darin sich abspielende Reaktion verlässt es diesen Kontakt mit einer Temperatur von 220° und wird in zwei darauffolgenden Minispritzkühlern wieder auf 30° heruntergekühlt.

Bei der gerseitigen Überbelastung - es werden statt 4000 insgesamt rund 4800 m³ stündlich gefahren - muss ein Teil des Gases (ca. 800 m³) über einen Umgang (U) direkt zur Saugseite des Rohgaskompressors (RK) gefahren werden, weil der Acetylenkontakt für diese Gasmenge nicht ausgelegt ist.

Es sei ferner bemerkt, dass auch ohne diese Hydrierung gefahren werden kann, doch lässt man sie, da sie auch den Sauerstoffgehalt herabsetzt und man ihr ausserdem eine gewisse Filterleistung zuschreibt, weiter in Betrieb.

Der Acetylengehalt sinkt durch den Kontakt laut vorliegender Analysen von ca. 0,46% auf 0,2 - 0,26 %.

Dieser Teil der Gasreinigung liegt auf der Saugseite des Rohgaskompressors. Von diesen wird das Gas nun bei einem Vordruck von 140 mm Öl auf der Saugseite der 1. Stufe in drei Stufen auf 16,5 atü gebracht und im folgenden durch die beiden parallel geschalteten Öltürme (OE 1 OE 2) gedreht.

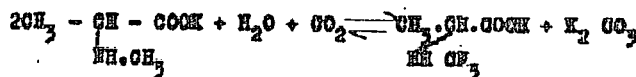
Diese sind 13 m hoch, haben einen β von 0,8 m und 20° atü Betriebsdruck. Es gehören dann noch 2 Regenerationskolonnen 9 m hoch, 0,6 m β und 0,5 atü Betriebsdruck, dazu 2 Verdampfer 2m lang, 42 m β . Die Türme werden stündlich mit 2 m³ Verlaufsöl (aus der SB-Öl-Produktion) im Kreislauf berieselt. Ein Teil des Öles wird dabei dauernd abgeseigt und geht durch die Ölregenerationstürme, wo es durch ansprechen von den aufgenommenen Verunreinigungen befreit wird, um dann wieder auf die Waschtürme zu gehen.

An die Ölwäsche schliessen sich dann 2 hintereinander geschaltete Kohletürme (K1, K2)

Es sind insgesamt 4 vorhanden. 2 werden immer durch Ausblasen mit Dampf und Stickstoff regeneriert, alle 3 - 4 Tage wird gewechselt..

Nach den Kohletürmen kommt das Gas nun in die Alkaliswäsche (AZ1, AZ 2) wobei die Hauptmenge CO₂ herausgewaschen wird.

Sie besteht aus zwei parallel geschalteten Türmen und den zugehörigen Regenerationskolonnen mit Verdampfern. Die Dimensionen sind die gleichen wie bei der Ölwäsche. Wegen der Korrosion ist jedoch alles was mit Alkalit zu tun hat, aus Aluminium. Die Türme werden stündlich mit 6 m³ Alkalit (N-Lauge) im Kreislauf berieselt. Die Wirkung der Wäsche beruht darauf, dass eine wässrige Lösung der Alkalit N-Lauge (Name für das Kaliumsalz der N-methyl- α -aminopropionsäure) in der Kälte mit Kohlensäure reagiert nach:



Diese Reaktion ist in der Hitze umkehrbar, sodass die verbrauchte Lauge in den Alkalitregenerationstürmen durch ansprechen wieder von der Kohlensäure befreit werden kann.

Als letzte Wäsche schliesst sich dann nochmals eine Langwäsche an. Hier wird das Rohgas in vier hintereinander geschalteten Türmen 3, 4, 5, 6 von der letzten Kohlensäureresten befreit.

CO₂-Freiheit des Rohgases ist unbedingt nötig, weil CO₂ durch den Apparat nicht abgetrennt wird, bzw. CO₂-Abscheidungen die Siebböden verstopfen würden. CO₂-haltiges Äthylen kann der SS-Öl-Betrieb aber nicht verarbeiten. Ein Gehalt von mehr als 0,01% ist völlig unbrauchbar.

Diese Laugtürme haben dieselbe Dimension wie L 1 und L 2, nur sind sie für 20 atü Betriebsdruck ausgelegt. Sie werden stündlich mit je 3 m³ 10%iger NaOH im Kreislauf berieselt.

Nach der Laugwäsche geht das Gas noch über einen langen Röhrenkühler K in eine langgestreckte Abscheideflasche (A.F. siehe Seite 15), damit es von mitgerissener Lauge befreit wird und kommt von da mit einer Temperatur = 20° in den Rohgasgegenströmer I (siehe Seite 15).

Um das Rohgas mit einer möglichst konstanten Temperatur (ca. 20°) in den Gegenströmer zu fahren, wird die Abscheideflasche im Sommer mit kaltem Wasser berieselt, im Winter wird das Kühlwasser des Röhrenkühlers (K) durch Dampfzufuhr warm gefahren.

Dieses verlässt es mit -25° (Temperaturstelle 3), geht in den Ammoniakkühler III (siehe Seite 16), verlässt diesen mit einer Temperatur = 45° (Temperaturstelle 4) und geht über das Abscheidegefäß B (wegen der Form Birne genannt) und den Silicagelturm III in den sogenannten Apparat.

Der Turm war früher als Trocknung gedacht, wird heute aber nicht mehr gewechselt, sodass ihm nur noch Abstreiferwirkung zukommt (siehe Silicagelturm Seite 17).

Im Apparat (siehe Seite 18) geht das Gas durch den Rohgasgegenströmer (IV) (siehe Seite 18), wird hier auf -58° abgekühlt (Temperaturstelle 8) und geht damit soweit flüssig sofort auf den obersten Boden des Abstreiferteiles der C₁-Säule, (siehe Seite 18), während der gasförmige Anteil beim Durchströmen des Rohgas- bzw. Methan-Kondensators von C₂ und höheren Bestandteilen befreit wird. Über Kopf geht dann das gesamte Methan und Inertgas als Restgas (bei einer eingesetzten Rohgasmenge = 2 400 m³/h sind es 1300 m³/h = 54%) mit einer Temperatur von -140° (Temperaturstelle 10) ab. (Restgasweg siehe Seite 25).

Die durch die Kondensatoren verflüssigten Rohgasanteile fließen nun über die Siebböden ebenfalls in den Sumpf zurück. Dieser wird mittels Hochdruckäthylen (T = 30°, Temperaturstelle 21) aus dem Äthylenkreislauf (siehe Seite 26) geheizt. Die Regulierung der Heizung erfolgt mittels Ventil 12. Die Sumpftemperatur (Temperaturstelle 12) ist, sobald der Apparat läuft, eine der wichtigsten Temperaturen. Sie muss peinlich konstant auf -32 bis -33° gehalten werden. Schon ein Absinken um 2° bedingt, dass das Sumpfprodukt nicht völlig kohlenoxydfrei gekocht wird und somit das Äthylen, welches in den beiden folgenden Säulen immer zum Kopfprodukt gehört, CO-haltig ist. Aber schon geringe Mengen CO (über 0,01%) machen das Äthylen für die SS-Öl-Produktion unbrauchbar.

Der von C₁ und Inertgasen befreite Sumpf (t = -32°) wird nun über den Rohgaskondensator (siehe Seite 18) von 13,5 atü mittels Ventil 2 auf 0,5 atü entspannt und kommt nun mit einer Temperatur von -32° (Temperaturstelle 11) in die C₂-Säule.

Die über Ventil 2 entspannte Sumpfmenge wird auf Grund des Sumpfstandes in der C₁-Säule reguliert. Dieser kann mittels Schauglas D 1 vom Bedienungsstand aus beobachtet werden.

In der C₂-Säule (siehe Seite 19) wird C₂ von C₃ abgetrennt und zwar gehen Äthylen und Äthan über Kopf ab in die C₂-Säule. Alles was C₃ und höher ist bleibt im Sumpf und wird über Ventil 10 ins Restgas abgeschlagen (bei einer eingesetzten Rohgasmenge von 2 400 m³ pro Std. sind es 40 - 50 m³/h = 1,6%). Die Temperatur (Temperaturstelle 18) wird bei -50 bis -60° gehalten. Sie ist abhängig von der Sumpfszusammensetzung.

setzung. Diese wird dauernd überwacht und mittels der Molekulargewichtswaage (siehe Seite 44) festgestellt, ob es C_2 -haltig ist (Analyse 9 siehe Seite 40). Wenn dies der Fall ist, wird Ventil 10, durch welches der Sumpf ~~abfließt~~ ^{abfließt} ~~wird~~, geschlossen und mehr gehäut, bis wieder weitgehend C_2 frei gekocht wird. Es dürfen nicht wesentlich mehr als 2% C_2 enthalten sein.

Die Sumpfheizung erfolgt mittels eines Zweigstromes des Hochdruckäthylens aus dem Äthylenkreislauf (siehe Seite 26).

Der Rückfluss in diese Kolonne wird durch Berieselung mittels reinem Äthylen eingestellt. Dieses Äthylen strömt aus dem Äthylenkreislauf und zwar aus der Niederdruckstufe (4 atü), welches bei Ventil 7 auf ca. 0,2 atü entspannt wird und vorher in der C_2 -Säule als Sumpfheizung gedient hat.

Das Kopfprodukt der C_3 -Säule kommt nunmehr mit einer Temperatur von -93° (Temperaturstelle 19) in die C_2 -Säule (siehe Seite 19). Hier wird nun endgültig das reine Äthylen abdestilliert, während Äthan und evtl. mitgerissenes höhere Kohlenwasserstoffe im Sumpf zurückbleiben und von da über Ventil 11 als Rückäthan ~~zurück~~ (siehe Seite 25) abgeschlagen werden. Die Sumpftemperatur beträgt ca. -82° (Temperaturstelle 20) und ist von der Sumpfzusammensetzung und vom Reinheitsgrad des abgehenden Äthylens (Analyse 11 und 13 siehe Seite 40) abhängig. Sobald die Analysen einen übermäßig hohen Äthylengehalt (höher als 1 bis 2%) im Sumpf ergeben, muss der Sumpf abgang über Ventil 11 gedrosselt und vorsichtig aufgeheizt werden. Sobald der Äthylengehalt im abgehenden Äthylen zu hoch ist, muss die Heizung etwas zurückgenommen werden.

Bei gutem Betrieb sind nicht mehr als 0,4 bis 1% Äthan und Äthylen enthalten. Nach längerer Betriebsdauer (6-8 Wochen) begnügt man sich unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Produktionshöhe mit einem Äthylen das bis zu 5% Äthan enthält.

Die Sumpfheizung erfolgt in zweifacher Weise und zwar durch Hochdruck- und Niederdruckäthylen (siehe Seite 26). Reguliert wird sie praktisch nur am Hochdruckweig und zwar durch Einstellung des Ammoniakdurchganges im Ammoniakkühler IX, da ja bei eingefahrenem Betrieb die Äthanverdampfer X zugeführte Sumpfmenge konstant ist. Wird aber über Ventil 11 der Sumpf abgang geändert, so muss, wenn die Sumpftemperatur gehalten werden soll, im umgekehrten Sinn der Ammoniakkühler nachreguliert werden, weil ja beide den Hochdruckweig kühlen und so die Heistemperatur -50° (Temperaturstelle 25) ergeben.

Die Einstellung des Ammoniakkühlers ist empfindlich, sie darf nur strichweise erfolgen.

Das Kopfprodukt der C_2 -Säule stellt man einerseits das Produktionsäthylen vor (bei einem Rohgaseinsatz = $2400 \text{ m}^3/\text{h}$ $700 \text{ m}^3/\text{h}$ = 28 - 30%), andererseits ist aber auch jener Teil des Kreislaufäthylens mit dabei, welcher über Ventil 3, 7 und 9 entspannt wird (Ventil 5 bleibt immer zu). Es geht mit dem bereits erwähnten Reinheitsgrad von 95 - 99,5% (je nach Betriebsdauer) in der Leitung P ab; verliert einen Teil seiner Kälte im Deflegmator der C_3 -Säule und teilt sich dann in die Zweigströme P 1 und P 2 auf. Der P 1 - Zweig mit einer Temperatur -74° (Temperaturstelle 31) gibt seine Kälte im Äthylengegenströmer XI (siehe Seite 17) an den Niederdruckweig des Äthylenkreislaufes ab, erhält so eine Temperatur von ca. $+10^\circ$ und vereinigt sich wieder mit P 2.

Dieser Zweig geht zunächst durch den Rohgasgegenströmer IV (siehe Seite 18), gibt hier einen Teil seiner Kälte an das Rohgas ab (welches aus dem Ammoniakkühler II über den Silicagelturm kommt), verlässt den Apparat mit einer Temperatur von -50° (Temperaturstelle 7), geht durch den Rohgasgegenströmer I (siehe Seite 15), um seine Kälte völlig an das aus der Wäsche kommende Rohgas abzugeben (Temperaturstelle 2 = $+16^\circ$) und vereinigt sich wieder mit P 1).

Mit den Zweigströmen P 1 und P 2 vereinigt sich dann auch noch der über Ventil 1 entspannte Teil des Hochdruckäthylensweiges, nachdem er seine Kälte im Methankreislauf (in den Methanverflüssiger siehe Seite 19) abgegeben hat. Da in der Produktionsleitung P, wie schon erwähnt, auch der über Ventil 9 entspannte Teil des Hochdruckäthylens sowie das gesamte Niederdruckäthylen abgeht, ist nunmehr das gesamte Äthylen (Produktions- und Kreislaufäthylen) in einer Leitung V vereinigt. Diese führt nun über die Spinne (siehe Seite 21) auf die Saugseite des Äthylenzusatzkompressors (*A*KK). Von dieser Leitung geht ein Zweig ab zum Äthylenzusatzkompressor (*A*ZK). Was nun der Kreislaufkompressor nicht abnimmt, geht in dieser Leitung über Ventil 41 und den Drehkolbenzähler MKZ zum genannten Zusatzkompressor und stellt den eigentlichen Produktionsanteil vor (700 m³/h bei einem Rohgaseinsatz von 2400 m³/h). Vom Zusatzkompressor wird das Äthylen bis auf 200 atü komprimiert in die Hochdruckbatterie (siehe Seite 9) gedrückt, aus der es dann der SS-Öl-Betrieb entnimmt.

Nach dem Drehkolbenzähler geht eine Abzweigleitung zum Äthylengasometer. Dieser ist jedoch nicht in Benutzung, sondern erfüllt nur eine Sicherheitsfunktion (siehe Seite 9).

Der Restgasweg.

Das Restgas (ca. 54% des eingesetzten Rohgases) enthält in der Hauptsache Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd neben geringen Mengen Sauerstoff und Stickstoff. Aus dem Kopf der C₁-Säule kommt es mit -140° (Temperaturstelle 10) über Ventil 4 in den Methanunterkühler VII (siehe Seite 19), gibt hier Kälte an das Hochdruckmethan ab, erreicht dabei eine Temperatur von -100° (Temperaturstelle 6), geht dann durch den Rohgasgegenströmer IV (siehe Seite 18), verlässt diesen mit -50°, kommt in den Rohgasgegenströmer I (siehe Seite 15) und gelangt von da mit +16° (Temperaturstelle 1) in die Restgasleitung).

Das Rückäthan.

Das Rückäthan ist das Sumpfprodukt der C₂-Säule und darf nicht mehr als ca. 1% Äthylen enthalten. Es stellt ca. 18-20% der eingesetzten Rohgasmenge vor. Aus dem Sumpf kommend geht es im Gegenstrom zum Hochdruckast des Äthylenzusatzkompressors, durch den Äthanverdampfer X (siehe Seite 21), verlässt es dann den Apparat und geht über einen dampfheißten Verdampfer (den sogenannten Leunaverdampfer), den es normalerweise mit +60° verlassen soll, auf die Leitung Äthylengasometer-Spalanlage.

Der Methan-Kreislauf

Der Methankreislauf hat die Aufgabe, aus dem über Kopf der C₁-Säule abgehenden Restgas (dunkelgrün im Schema) die letzten Anteile an Äthylen und Äthan heraus zu kondensieren.

Zu diesem Kreislauf gehören der Methan-Kompressor MK (siehe Seite 11), die Ölabscheideflasche AS 1 (siehe Seite 21), der Methan-Gasometer V (siehe Seite 9), der Methan-Verflüssiger VI (siehe Seite 19), der Methan-Unterkühler VII (siehe Seite 19), der Methanabscheider VIII (siehe Seite 20) und schliesslich der Methan-Kondensator als Abschluss der C₁-Säule (siehe Seite 19).

Beim Anfahren wird der Kreislauf zunächst über die Spinne mit Methan aus dem in Betrieb befindlichen Apparat vorsichtig gefüllt und das dadurch hervorgerufene Absinken des Methan-Gasometers mittels einer Vorratbatterie ausgeglichen.

Solange alles noch warm ist, wird, um rascher auf Kälte zu kommen, mit 40 atü gefahren. Sobald der Apparat eingefahren ist, wird der Methandruck zwischen 25 - 28 atü gehalten.

Der Kompressor wird nur mittels des Umgangs der 1. Stufe gefahren, Umgang 4. Stufe ist zu, die Ventile sind voll aufgelegt.

Das Gas kommt zunächst von der 3. Stufe des Kompressors über die Ölabscheideflasche zur Spinne S 4 (siehe Seite 21) und geht von da mit einer Temperatur $+15^{\circ}$ (Temperaturstelle 13) und einem Druck von 25 atü in den Apparat. Knapp davor verzweigt sich die Leitung. Der Methandurchgang in dieser Verzweigung wird mittels der Ventile 15 und 16 geregelt. Entsprechend dem Umstand, dass der Ventil 15 Ast nur durch einen Gegenströmer, der 16er Ast durch zwei geht, ist das Ventil 15 $1\frac{1}{2}$ Umdrehungen auf, während 16 ganz offen steht. Diese Ventiländerungen sind erprobt und werden auch dann nicht verändert, wenn vielleicht die Temperaturstellen 15b und 14 diese empfehlen würden. Diese Temperaturstellen müssen Plusgrade anzeigen und werden mittels Ventil 1 gegebenenfalls auch besonders eingestellt.

Im Methanverflüssiger VI tauscht nun in dem Teil a das Niederdruck ^{mit} seine Kälte aus, ~~es~~ kommt dabei von ca. -100° (Temperaturstelle 16) auf einige Plusgrade (Temperaturstelle 14), in Teil b und c gibt der über Ventil 1 entspannte Hochdruckteil des Äthylenkreislaufes seine Kälte ab. Vor c wird die Temperatur nicht gemessen, vor b an der Stelle 15a. Sie beträgt hier -100° und soll dann bei 15b einige Plusgrade haben.

Die vereinigten Methanäste haben an der Meßstelle 17 eine Temperatur von -100° . Nun geht es in den Methanverflüssiger VII, wird hier weitgehend verflüssigt (Temperaturstelle 9 zeigt ebenfalls 100° an) und kommt dann in die Abscheideflasche VIII. Hier tritt das Flüssiggas in die Mitte ein, geht unten durch eine Leitung ab zum Ventil 6 und wird hier auf 0,2 atü in den Methan-Kondensator entspannt. Auf der Abscheideflasche sitzt oben das Manometer 7.

Im Methan-Kondensator wird, wie schon beschrieben (s. Seite 23), das Restgas auf -140° abgekühlt (Temperaturstelle 10) und so von den letzten Anteilen an C_2 befreit.

Aus dem Methan-Kondensator geht nun das Niederdruckmethan über den Methan-Unterkühler und Verflüssiger, wo es seine Kälte abgibt über Ventil 38 auf die Saugseite des Kompressors, um hier wieder seinen Kreislauf zu beginnen.

Evtl. Verluste durch Undichtigkeiten werden durch den im Nebenschluss geschalteten Methan-Gasometer ausgeglichen.

Der Äthylen - Kreislauf.

Hier kreisen 2 Stufen und zwar die zweite Stufe mit 4 atü und die vierte Stufe mit 25 - 27 atü. Er dient als Heizung in den Sämpfen der drei Säulen, liefert den Rückfluss in der C_3 und C_2 -Säule und kühlt im Methankreislauf.

Es gehören folgende Anlageteile dazu: der Äthylenkreislauf-Kompressor 'A' KK (s. Seite 11), zwei Abscheideflaschen AS 2, AS 3 (s. Seite 21), der Äthylen-Gegenströmer XI (s. Seite 17), der Ammoniakkühler IX, der Äthan-Verdampfer X (s. Seite 21) und der Äthylen-Gasometer XII (s. Seite 9).

Beim Anfahren wird der Kreislauf über die Spinne (s. Seite 21) aus dem laufenden Apparat zunächst gefüllt und aus der Hochdruck-Äthylenbatterie (s. Seite 9) gespeist. Die Leitung k f. hierfür mündet auf dem Umgang der vierten Stufe und ist in letztem Stück dampfheiß. Das Füllventil befindet sich am Kompressor.

Solange alles noch warm ist, wird mit 40 atü gefahren, im Betrieb dann mit 25 atü. Die Niederdruckstufe wird anfangs mit 6 atü, sobald der Apparat eingefahren ist mit 4 atü gefahren.

Das Hochdruckäthylen kommt von der vierten Stufe mit 25 atü, geht über die Ölabscheideflasche zur Spinne S 2 und von da mit einer Temperatur $+50^{\circ}$ (Temperaturstelle 21) in den Apparat. Hier geht ein kleiner Zweigstrom ab in die C_3 -Säule und dient hier als Sämpfheizung. Die Regulierung dieses Zweigstromes erfolgt durch Ventil 8. Über dieses Ventil wird der Zweigstrom in den Niederdruck-Kreislauf auf 4 atü hinein entspannt. Die Sämpftemperatur (Temperaturstelle 18) wird auf -50 bis -60° gehalten (s. Seite 23).

Der Hauptteil geht teils durch den C_1 -Sumpf als Heizung, teils über einen Umweg, welcher mittels Ventil 12 eingestellt wird. Da die Temperatur des C_1 -Sumpfes (Temperaturstelle 12) stets konstant gehalten werden muss (s. Seite 23), dürfen Regulierungen an diesem Ventil nur strichweise vorgenommen werden.

Der durch den Sumpf gehende Teil hat beim Austritt eine Temperatur von -32° (Temperaturstelle 22), nach der Vereinigung mit dem über Ventil 12 gehenden Hauptstrom werden an der Temperaturstelle 23 $+20^\circ$ gemessen. Nun geht der Hochdruckstrom über den Ammoniakfühler II, verlässt diesen mit einer Temperatur von -24° (Temperaturstelle 24), geht durch den Äthylverdamper X (s. Seite 21), erreicht dadurch eine Temperatur von -50° (Temperaturstelle 25) und tritt mit dieser in die Heisschlange des C_2 -Sumpfes ein. (Sumpftemperatur = -82° , Temperaturstelle 20, Regulierung dieser Heizung s. Seite 24). Beim Austritt hat das Hochdruckäthyl ca. -82° (Temperaturstelle 26) und teilt sich nun in zwei Teile. Der eine wird über Ventil 9 entspannt und gibt zusammen mit dem über Ventil 3 entspannten Niederdruckteil den Rücklauf für die C_2 -Säule. Der andere wird über Ventil 1 entspannt, seine Kälte gibt er im Methan-Verflüssiger an den Methan-Kreislauf ab. (s. Seite 26). Die Einstellung des Ventils 1 richtet sich nach der Temperatur 15b, diese muss in Betrieb Plusgrade anzeigen. Nach dem Verlassen des Apparates geht dieser Teil über Ventil 37 zum Vereinigungspunkt V des aus dem Apparat kommenden Gesamtäthylens.

Das Niederdruckäthyl dient neben dem Hochdruckteil als Heizung für den C_2 -Sumpf, bildet dann einen Teil des C_2 -Rückflusses und des C_3 -Rückflusses. Es kommt aus der zweiten Stufe des Äthylkreislauf-Kompressors und wird hier mittels des Umganges von der zweiten Stufe eingestellt. Mit 4 atü kommt es über die Ölabscheideflasche zur Spinne S 3, geht von da mit $+28^\circ$ (Temperaturstelle 29) in den Äthylengegenströmer XI (Siehe Seite 17) verlässt diesen mit -64° (Temperaturstelle 30) und tritt damit in den Apparat ein. Hier geht es in den C_2 -Sumpf, um diesen neben dem Hochdruckteil mit zu heizen. Vor dem Eintritt in die C_2 -Säule mündet über Ventil 8 jener Hochdruckzweig, der den C_3 -Sumpf heizt (siehe Seite 26). Nach dem Verlassen des C_2 -Sumpfes wird über Ventil 3 und 7 (fünf ist dauernd geschlossen) zur Berieselung der C_2 und C_3 -Säule entspannt.

In der C_2 -Säule vereinigt sich nunmehr der gesamte entspannte Äthylkreislauf, mit Ausnahme des über Ventil 1 entspannten Teiles mit dem Produktionsäthyl. (siehe Seite 24).

Nur Anmerkung

Der Ammoniakkreislauf.

Der Ammoniakkreislauf hat die Aufgabe, im Ammoniakkühler II, (siehe Seite 16) das Rohgas von -24° (Temperaturstelle 3) auf -44 bis -50° (Temperaturstelle 4) und im Äthylkreislauf das Hochdruckäthyl im Ammoniakkühler IX von $+20^\circ$ (Temperaturstelle 23) auf -24° (Temperaturstelle 24) herunter zu kühlen.

Die Beschickung der genannten Kühler mit flüssigem Ammoniak erfolgt aus dem großen Ammoniakflüssig-Abscheider A, in welchem ein Unterdruck von 500 mm Hg herrscht. Nach dem Durchströmen der Kühler geht das Ammoniak wieder in den Behälter zurück. Von da saugt die Niederdruckstufe der Kismaschine das gasförmige Ammoniak mit einem Unterdruck von ca. 500 mm Hg an und drückt es mit 1 atü in die Mitteldruckflasche MDFl. Vor Eintritt in diese Flasche mündet flüssiges Ammoniak aus dem Kondensator K über Ventil 1 kommend in diese Leitung ein und kühlt so das Ammoniak ab.

An der Mitteldruckflasche liegt nun die Saugseite für die Mitteldruckstufe. Diese drückt das Ammoniak mit 7 - 9 atü und $+90^\circ$ hauptsächlich in den wassergekühlten Ammoniakkondensator K, wo es verflüssigt wird. Ein Zweigstrom dient zum Auffüllen des jeweils stillgelegten Ammoniakkühlerteiles (siehe Seite 16). Dieser Zweigstrom wird am Ausgangsventil des Kühlers eingestellt. Die Einstellung dieses Ventils ist für den ganzen Kreislauf sehr wichtig. Wenn es zu weit aufgemacht wird, geht ein grosser Teil der Mitteldruckstufe nicht in den Kondensator um hier verflüssigt

zu werden, sondern warn über den Kühler in den Abscheider A, also auf die Saugseite der Niederdruckstufe zurück. Hierdurch wird das Vakuum schlechter, die Temperatur des flüssigen Ammoniaks in Abscheider steigt und der ganze Kreislauf verliert an Kühlwirkung.

Vom Kondensator K geht das flüssige Ammoniak über das Schauglas S und wird mittels Ventil 1, wie bereits erwähnt, auf die Druckleitung der Niederdruckstufe entspannt, welche in die Mitteldruckflasche mündet.

Aus der Mitteldruckflasche geht es nun über Ventil 2 in den Abscheider A. Wie erwähnt, herrscht hier zufolge der Saugwirkung der Eismaschine ein Unterdruck von ca. 500 mm Hg und beträgt die Ammoniaktemperatur dementsprechend ca. -55° . Mit diesem Ammoniak werden die Kühler gespeist.

Da die Eismaschine mit Unterdruck arbeitet, wird durch die Stopfbuchsen auch die Luft mit eingesaugt, die naturgemäß aus dem Kreislauf wieder entfernt werden muss. (Drucksteigerung, Energieverlust). Dies geschieht so, daß von der oberen Seite des Kondensators eine schräg aufsteigende Leitung zum Entlüfter geht, wo die abströmende Luft nochmals mit flüssigem Ammoniak gekühlt wird. Auskondensiertes Ammoniak läuft in der gleichen Leitung wieder in den Kondensator zurück.

Abstellen des Apparates und Reinigung.

- 1.) Sämtliche Gaswaagen und Druckschreiber abschalten.
- 2.) Äthylenzasatzkompressor ÄZK abstellen (s. Seite 14)
- 3.) Produktionsäthylens ins Restgas, hierzu Ventil 41 zu, Ventil 40 auf, R Rückäthylens ins Restgas, Ventil 42 zu, Ventil 43 auf.

Da der Druck in der Restgasleitung höher ist als in den genannten Leitungen, ist die Reihenfolge der Handgriffe unbedingt einzuhalten.

- 4.) Äthylenskreislauf abstellen.
Zunächst nur Motor des ÄKK abstellen und während er ausläuft die Ventile 2, 1, 3, 7, 9, 8 und 12 schliessen (sonst geht der Gesamtdruck auf die Saugseite). Nun Saugschieber zu, Stufen entspannen usw. (s. Seite 14). Ölabscheideflasche AS 2 und AS 3 abhängen, damit darin enthaltenes Gas nicht verloren geht. Spinne abschalten und entspannen.
- 5.) Methankreislauf abstellen.
Ebenfalls zuerst nur Motor des Kompressors MK abstellen und noch während des Auslaufens Ventil 6 schliessen, dann erst Saugschieber zu, Stufen entspannen usw. (s. Seite 14). Ebenfalls Ölabscheideflasche AS 1 abhängen. Spinne abschalten,

Vorher muss man sich schon entschieden haben, ob man das im Kreislauf enthaltene Gas in den Gasometer oder über die Ausblas-Ventile 54, 55, 56 und 57 ins Restgas fahren will. Im ersten Fall muss man dafür sorgen, dass im Gasometer - gegebenenfalls - Entleeren in die Methanbatterie genügend Platz ist.

- 6.) Rohgas abstellen.
Noch während der Motor des Rohgaskompressors RK ausläuft, Ventil 4 schliessen und dann erst Kompressor fertig abstellen. Ventil B an der Rohgasverteilung schliessen. Ventil 4 kann dann wieder etwas geöffnet werden zur Entspannung der C₂-Stufe.
- 7.) Sumpfe in den Sumpfspannungstopf (s. Seite 21) abschlagen und von da ins Restgas fahren. Druck im Entspannungstopf darf nicht über 0,3 atü ansteigen.

Ventil 10 und 11 werden soweit aufgemacht, dass die Ableitungen nicht allzustark weiß werden.

Alle Ausblasventile A 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 64a u. b, 65, 66, 67 werden geöffnet. Sie münden alle in den Sumpfspannungstopf.

Die Ventile 54, 55, 56 und 57 nur dann öffnen, wenn das Kreislaufmethan auch ins Restgas soll, ansonsten werden sie geöffnet sobald das Methan weg ist.

Zur rascheren Sumpfeentleerung in C₂ und C₃ über Ventil 2 Druck draufstellen

- 8.) Alle Ausgangsventile schliessen (29, 30, 36, 37 und 38), Rohgas und Methan-
eingang schliessen (13 und 14, 15 und 16), NH_3 -Kühler warm stellen u. abstreifen
- 9.) Ventil r a (oberhalb Dreiwegventil a am Rohgasgegenströmer I) ~~Ventil xxxxx~~ in der
Restgasleitung schliessen, damit Restgas nicht in den Apparat geht. Statt
dessen sind die ins freie mündenden Ausblasventile A 70 und 71 zu öffnen.
- 10.) Rohgasleitung über Abstreifer (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) entspannen,
- 11.) Sobald alles abgelassen ist (dies kann ^{nach} durch Öffnen von Regulierventil 1, 3, 7,
9, 6 beschleunigt werden) werden vor dem Draufstellen von Stickstoff insgesamt
11 Blindscheiben gesetzt, und die Ventile 40 u. 43 geschlossen (siehe Pkt. 3)

Es muss vermieden werden, dass einerseits Stickstoff in den weiterlau-
fenden Apparat kommt, andererseits aus diesem Gas in die Leitungen des
abgestellten Apparates geht.

Auftreten können solche Verunreinigungen bzw. Verluste überall da, wo
Umschaltmöglichkeiten (Spinne) bzw. Saugseiten beiden Apparaten gemein-
sam sind, weil die Ventile nicht dicht halten. Insgesamt werden 11
Blindscheiben gesetzt und zwar:

1. Über dem Abstreifertopf (s. Seite 18) in der Leitung zur Saugseite des
Rohgaskompressors (gemeinsame Saugseite!).
2. Vor Ventil 38 (gemeinsame Saugseiten der Methankompressoren)
3. Vor Ventil E an der Rohgasverteilung.
4. An der Spinne S 1, Saugseite Äthylen und zwar vor der Spinne in der
Leitung vom Vereinigungspunkt V zur Spinne (gegen H_2) und
5. hinter der Spinne in der Leitung zum Kreislaufkompressor gegen Verluste
6. An S 2 unmittelbar hinter der Spinne (gegen den Apparat zu und somit
gegen H_2) und
7. davor, aber unmittelbar hinter dem Kompressor.
8. An S₃ dahinter und
9. nahe am Kompressor.
10. an S 4 dahinter und
11. nahe am Kompressor.

- 12.) Sämtliche Manometer und Hampsonmeter am Bedienungsstand abschrauben, damit
auch diese Leitungen gut durchgeblasen werden.

Nun kann der Apparat gereinigt werden.

Zunächst wird mit kaltem Stickstoff gasfrei gespült. Der Entspannungstopf wird
hierfür vorher von Restgas auf über Dach umgestellt. Druck des N_2 nicht über 0,4 atü.

Die Stickstoffleitung erfolgt über die Ventile W 71 (am Kopf der C_1 -Säule)
W 72 (in der Restgasleitung vor Ventil 30), W 73 (am Übergang von der C_2 in die
 C_1 -Säule), W 75 (in der Äthylen-drucklos-Leitung vor Ventil 29), W 76 (in der
Äthylen-drucklos-Leitung vor Ventil 37) und W 77 (in der Niederdruck-Methan-Lei-
tung vor Ventil 38).

Nach ca. 1/2 Stunden werden die Rücklauf Ventile W 74 (an der C_2 -Säule) W 70 (in
der C_1 -Säule) und W 53 (an der Restgasleitung nach Ventil 4) geöffnet, Alle Re-
gulierventile 1-12 aufgemacht und das Gebläse des Stickstoff-Kreislaufes ange-
fahren. Der druckseitig mit 0,4 atü abgehende Stickstoff wird durch einen Anwär-
mer geschickt und so auf 45° erwärmt.

Auf allen Ausblausleitungen werden hinter den Ausblausventilen die eingebauten
Paßstücke herausgenommen. Der Stickstoff geht nun ins freie, der Entspannungstopf
ist abgeschaltet, seine Leitungen werden mittel Gummistopfen abgedichtet.

Soweit der Stickstoff nicht durch die Ausblasventile entweicht, geht er über die genannten Rücklaufventile auf die Saugseite des Gebläses. Der ins Freie gegangene Anteil wird aus der Stickstoff-Leitung ersetzt.

Die Leitungen der Ausblasventile im Apparat sind ummantelt und zwar so, dass der Mantel an der Ausgangsstelle dieser Leitungen offen ist.

Auf diese Mantel-Leitungen geht eine zweite Stickstoff-Leitung. Es werden so einerseits die Ausblasleitungen von aussen gewärmt, andererseits geht Stickstoff in die Wolle. Letzteres ist sehr wichtig, weil auch die Wolle warm werden muss. Wäre dies nicht der Fall, dann würde die Apparate-Trocknung nur mangelhaft sein.

Während dieser Zeit werden die normalen Überholungen und im Betrieb angefallene Reparaturen vorgenommen.

Normale Überholungen sind: Kühlerreinigung an den Kompressoren, Reinigung und Dichtung an den Ventilen der Gegenströmer I, II und XI, sowie Säuberung aller Manometer und Hampsonmeter am Bedienungsstand.

Die Trocknung wird durch dauernde Kontrolle der Temperaturstellen 1 - 33 überwacht. Sobald eine Temperaturstelle nicht richtig warm wird, muss durch entsprechende Ventilregulierung der N_2 -Strom dortbin verstärkt werden.

Anfahren des Apparates.

Nach ca. 60 - 72 Stunden ist der Apparat im allgemeinen trocken. Festgestellt wird dies auf Grund der Temperaturen, diese müssen ca. 25 - 40° betragen und der Stickstoff vor allem trocken austreten. Vor dem Anfahren werden die Leitungen und Apparateteile noch auf Dichtigkeit geprüft. Hierzu wird erstens die Stickstoffspülung abgestellt, alle Ausblas-, Anwär- und Regulierventile geschlossen, zweitens sämtliche Apparateteile mittels Stickstoff aus der Hochdruckleitung und der auf 25 atü reduziert und unter Betriebedruck gesetzt.

a) Der Rohgasweg: Bis Ventil 13 und 14 unter 14 - 15 atü (Prüfung am Manometer 1). Über Ventil 13 - 14 die C1-Skule bis Regulierventil 2 ebenfalls unter 14 atü setzen (Prüfung an den Manometern 2 und 4).

Über Regulierventil 4 Restgasleitung bis Ventil 24^{na} unter 0,5 atü setzen (Prüfung am Manometer 5).

Über RV 2 Rohgas-Kondensator C₃ und C₂-Skule unter 0,5 atü setzen (Prüfung an den Manometern 3, 9 und 10).

b) Der Methankreislauf:
Bis Ventil 15, 16 und zur Blindscheibe an S4 werden 25 atü draufgestellt und Manometer 6 beobachtet.

Über V 15 und 16 bis Regulierventil 6 der gleiche Druck draufgestellt. (Kontrolle am Manometer 7).

Über RV 6 werden nun bis Ausgangsventil 38 0,5 atü draufgestellt. (Kontrolle am Manometer 8, am Methankondensator.)

c) Der Äthylenkreislauf.

Bis zu den Regulierventilen 1, 8, 9 und zur Blindscheibe an S 2 werden 25 atü draufgestellt. (Kontrolle an den Manometern 13, 14 und 15).

Über Regulierventil 8 werden nun bis RV 3, 5, 7 und zur Blindscheibe an S 3, 6 atü draufgestellt. (Kontrolle am Manometer 12).

Wenn nun alles abgepresst ist, wird über die Ausblas- und Regulierventile die ganze Anlage wieder entspannt. Sämtliche Manometer-, Hampsonmeter- und Analysenleitung wieder nach der Atmosphäre hin geöffnet und der ganze Apparat mittels Stickstoff auf der 25 atü-Leitung kräftig durchgeblasen, um evtl. Feuchtigkeitssäcke sicher auszutreiben. Hiernach werden sämtliche Stickstoffzuleitungen abgeblindet bzw. die 25 atü Leitungen abgebaut. Nun beginnt das eigentliche Anfahren des Apparates.

- 1.) Eismaschine anfahren (s.S. 13) und Ammoniakkühler E kalt stellen.
 - 2.) Sämtliche Blindscheiben (s.S. 29) ziehen, Regulierventile schließen, Ausblasventile aber offen lassen.
 - 3.) Alle Meßinstrumente anschalten (Gaswaagen, Druckschreiber, Manometer, Hampsonmeter, Temperaturschreiber usw.)
 - 4.) Durch Öffnen des Ventils E Rohgas draufstellen bis zum Ammoniakkühlerausgang. Über die Abstreifventile 1-6, den Rohgasgegenströmer I und den Ammoniakkühler II stickstofffrei blasen. Nun wird das Rohgas bis Ventil 13 und 14 gestellt, die Birne B und der Silicagelturm III ausgeblasen (Abstreifventil 7 und 8 oder
- Zuletzt werden Ventil 13 und 14 geöffnet und so das Rohgas bis Regulierventil 4 gestellt. Die C₁-Säule wird über Ausblasventil A 51 gespült, das Ventil r a in der Restgasleitung geöffnet und der Abstreifertopf von über Dach auf Saugseite Rohgaskompressor umgestellt. Nun wird
- 5.) der Rohgaskompressor angefahren (s.S. 12), die Endstufe auf ca. 17 atü, über Regulierventil 4 wird auf 0,7 atü entspannt (Kontrolle an Manometer 5) Umgang am HK entsprechend einstellen.

Rohgaseingang beträgt so ca. 1150 m³/h, Manometer 1, 2 und 4 zeigen 13,5 atü an. Die Differenz gegenüber der 3. Stufe am Rohgaskompressor, also ca. 3 atü, sind ~~stetig~~ durch die Wäsche und die Leitungswiderstände.

Am Rohgasgegenströmer I und Ammoniakkühler II befindet sich am Ein- und Ausgang jeweils 1 Manometer. Sie sind öfters zu beobachten, weil sie anzeigen, ob einer der Kühler verstopft ist. Namentlich der Ammoniakkühler geht bald zu, da er ja zunächst das gesamte Wasser des Rohgases zum Aufkühlen bekommt.

Der Rohgasgegenströmer wird erst wirksam, sobald das Restgas (zu Anfang ist es noch mit dem Rohgas identisch, weil ja die C₁-Säule noch nicht arbeitet) richtig kalt ist.

Ferner ist es sehr wichtig, dass alle 10 - 15 Minuten an den Abstreifventilen 1, 2 usw. bis 7, sowie 8 oder 9 (das richtet sich danach, welcher Silicagelturm in Betrieb ist), ~~also sowie 8 oder 9~~ gut abgestreift wird. Wird dies nicht oder nur schlecht gemacht, so ist die Möglichkeit gegeben, dass Flüssigkeit bis in den Apparat mitgerissen wird, wodurch die Leistungsfähigkeit und Betriebsdauer stark absinken. Sobald Rohgas läuft, wird

- 6.) der Methan-Kreislauf (s.S. 25) angefahren. Zuvor wird er aber noch über die Ausblasventile A 54, 55 und 56 von der Spinne her stickstofffrei gespült. Ist dies geschehen, dann wird der Kreislauf über die Spinne vorsichtig bis Ventil 6 gefüllt.

Vorsichtig, weil vermieden werden muss, dass dem anderen Apparat plötzlich zuviel weggenommen wird.

Die Ölabscheideflasche AS 1 wieder einschalten.

Nun Ventil 38 aufmachen, dadurch wird die Niederdruckseite bis zum Ventil 6 gefüllt und zunächst über das Ausblasseventil des Methan-Kondensators A 57 stickstofffrei gespült.

Dies ist möglich, weil beide Methankreisläufe eine gemeinsame Saugseite haben.

Jetzt erst wird der Methan-Kompressor III angefahren und zwar halbe Maschine (s. Seite 12), Kompressor langsam hineinnehmen, sonst entsteht Unterdruck. Ein Mann beobachtet den Methan-Gasometerstand und füllt gegebenenfalls aus der Methanflasche Gas nach.

POOR
COPY

Der Kompressor wird so eingefahren, daß Manometer 6 und 7 38-40 atü anzeigen. Entspannt wir über Ventil 6 so, daß Manometer 8 0,2 atü anzeigt, der Umgang der 3. Stufe des Kompressors ganz zu und der 1. Stufe fast ganz zu.

Es wäre grundsätzlich falsch, den Kreislauf so einzufahren, daß Ventil 6 wenig offen ist und der Umgang an der 1. Stufe dafür umso mehr. Wie leicht einzusehen ist, kommt man so niemals auf Kälte.

Sobald man die Temperatur 8 (Zugaseingang in die C₁-Stüle) ca. -40°, Temperatur 9 ca. -50 - 60° und 10 ca. -50° anzeigen. Dies ist normalerweise nach 2 Stunden bereits der Fall. Wenn der Methan-Kompressor auf volle Maschine geschaltet wird, wobei jedoch der Umgang der 1. Stufe soweit auf ist, dass diese Stufe statt 2,6 atü nur 1,3 atü erhält. Dann wird

7.) der Äthylenkreislauf (siehe Seite 26) angefahren.

Vorher schon ist der Ammoniakkühler $\frac{1}{2}$ gut kaltgestellt worden (NH₃-Anfangsventil ist 2 Umdrehungen auf) und der ganze Kreislauf über die Spinne 8 2 durch die Ausblasventile 4 61, 62, 64a, 64b, 65, 66 und 67 stickstofffrei gespült und dann gefüllt worden. Die Ölabscheideflasche wird angehängt. Das Regulierventil 12 und die Ventile 29, 36, 37 und 40 sind offen, 41 ist zu.

Das Regulierventil 12 ist ganz offen, damit möglichst kein warmes Äthylen durch C₁ geht, sonst unterbleibt Sumpfanfall.

Nun wird der Äthylenkreislaufkompressor halbe Maschine angefahren. Gleichzeitig wird der Kreislauf aus der Hochdruckbatterie über Leitung $\frac{1}{2}$ solange gespeist, bis über HV 2 C₁-Sumpf entspannt wird.

Das Hochdruckentspannungsventil befindet sich am Kompressor. Der Äthylenstrom wird so eingestellt, dass saugseitig ein Druck von 0,2 atü nicht überschritten wird. Ein Teil des zugeführten Kreislaufs Äthylens geht über Ventil 40 in die Restgasleitung ab. ~~Der Niederdruckkreislauf bleibt noch ausgeschaltet.~~ Der Niederdruckkreislauf bleibt noch ausgeschaltet. Es wird zunächst nur der Hochdruckzweig mit 38 - 40 atü gefahren.

Die Entspannung erfolgt vorerst nur über HV 1 und 9. Sie sind ca. 75 - 100 Striche offen (100 Striche = 1 Umdrehung). HV 11 ist ca. 1/2 Umdrehung offen, damit die Kälte in den Sumpf zieht. Aus demselben Grund ist an der C₂-Stüle HV 10 offen.

Der Kreislauf wird so einreguliert, daß die Manometer 13, 14 und 15 38-40 atü anzeigen. Die Manometer 9 und 10 (an der C₃ und C₂-Stüle) werden über HV 9 und mittels 10 und 11 auf 0,5 atü gehalten.

Ventil 1 muss mit einiger Vorsicht gehandhabt werden. Durch zu starkes plötzliches Anfreisen, von dem der Mann, welcher aus der Hochdruckbatterie an Kreislaufkompressor auf dessen Saugseite entspannt, nichts weiss, kann es sehr leicht sein, daß der Kompressor Unterdruck bekommt und dann aus der Restgasleitung über Ventil 40 ansaugt, was besser vermieden wird. Weiterhin muss vermieden werden, dass die Temperaturstelle 15b allzukalt wird.

Bei jedem Anfahren konnte beobachtet werden, dass diese Temperaturstelle zeitweilig bis zu -80° anzeigte. Gefahr des Leitungsreisens.

Am Kompressor ist der Umgang der 2. Stufe fast auf, der der 4. Stufe ist zu.

Es sind die Temperaturstellen 14, 15a, 15b, 17, 9 10, 2 und 32 beobachten. Wenn alle richtig läuft, so muss nach 20-30 Minuten Temperaturstelle, 9, 17, 15a und 10 an die -100°, 14, 15b, 2 und 32 +-Grade anzeigen.

Wenn beispielsweise Temperaturstelle 2 -Grade anzeigt, so ist der Zuggasgegenstromer falsch eingestellt. Wenn 15b -Grade hat, so muss entweder der Methanstrom über V 15 verstärkt werden oder

POOR
COPY

über RV 1 weniger Äthylen entspannt werden.

Wenn 14 -Grade anzeigt, entweder über V 16 Methanstrom verstärken oder Umgag am Methankompressor etwas aufmachen und mit RV 6 nachregulieren.

Wenn nun nach der erwähnten $\frac{1}{2}$ Stunde die genannten Temperaturstellen die angegebenen Temperaturen erreicht haben, wird gleichzeitig im Schauglas D₁ des C₁-Sumpfes Flüssigkeitsanfall bemerkt. Dieser 1. Sumpfanfall wird noch durch Ausblasventil A 51 abgeschlagen.

Im Maße wie das Rohgas kälter wird, sinkt der Druck in seiner Leitung, muss entsprechend mit dem Kompressor nachgefahren werden, bis schließlich die volle Belastung = 2.300 - 2.400 m³/h erreicht ist.

Sobald sich der Sumpf wieder auffüllt und normale Höhe erreicht, wird Äthylenkompressor voll hineingenommen, RV 12 wird soweit geschlossen, dass es nur noch ca. 5 Striche über die normale Stellung offen ist, also bis auf ca. 35 Striche.

Analyse 7 und 6 werden gemacht (siehe Seite 40). Sie darf keine Olefine anzeigen.

Nun wird über RV 2 C₁ in die C₂-Säule entspannt. Der Sumpfstand muss dabei gehalten werden. Die Äthylenzufuhr aus der Batterie über die Leitung kf wird nun abgestellt.

Sehr wichtig ist es nun, mit der Temperatur 12 sofort auf -32 bis -33° zu kommen, wie sie kälter ist, bleibt CO im Sumpf. Dies wird durch strichweise Regulierung am Ventil 12 erreicht.

Unter Beobachtung aller Temperaturen und Drucks, besonders den bisher genannten, wird nun der Anfall des C₂ und C₂-Sumpfes abgewartet. Um rascher zu C₃ Sumpf zu kommen, kann über RV 7 beriebelt werden.

Nach ca. 1 Stunde sind beide Sumpfe da. Sobald der Hampsonmeter D2 (Sumpf der C₂-Säule) 35 Striche anzeigt, wird der Niederdruckkreislauf mit 4 atü hinein genommen, zum Zwecke einer stärkeren Sumpfheizung. Dies geschieht durch Schließen des Umganges der 2. Stufe am Kreislaufkompressor.

Der C₂-Sumpf steigt nun rasch an, die Sumpfheizung reicht nicht aus, um ihn wegzuschaffen. Sobald dies bemerkt wird, muss daher der Ammoniakkühler IX durch Regulierung am Ammoniakausgang zurückgenommen werden. Bisher war dieser zwei Umdrehungen auf. (Siehe Seite 32). Nun wird er bis auf ca. 15 Striche geschlossen.

Temperatur 24 muss dann bald auf die normale Betriebstemperatur -24° kommen. Die Stelle 25 auf -50°. Die Temperatur 20 stellt sich dann ebenfalls mit -80 bis -82° richtig ein.

Inzwischen muss auch RV 8 geöffnet worden sein, damit der C₂-Sumpf geheizt wird. Es wird gleich soweit geöffnet, wie es im normalen Betrieb üblich ist, das sind ca. 15 Striche. Sobald sich nun der Apparat auf normalen Betrieb einzuführen beginnt (siehe die folgenden Tabellen) werden die Analysen 9, 11 und 13 laufend gemacht. (Siehe die Betriebsanalysen). 9 - 11 dürfen höchstens 1 - 2% Äthylen enthalten. Bei höherem Gehalt werden die Ventile 10 - 11 gedrosselt und die Sumpfe stärker angeheizt. (C₂-Sumpf mittels Ventil 8, C₂-Sumpf mittels Ammoniakkühler IX).

Wenn die dreizehner Analyse 96% Äthylen anzeigt, wird auf CO-Gehalt geprüft (siehe Seite 42). Wenn kein CO darin ist, wird auf Produkt umgestellt. Ventil 40 wird zugemacht, 41 auf. Nicht umgekehrt, weil Druck in der Restgasleitung höher als in der Äthylenleitung. Gleichzeitig wird der Äthylensatzkompressor angefahren, der nunmehr den Produktionsanteil \approx 200 atü in die Hochdruckbatterie drückt.

Sobald die neunten Analyse über 90%iges Äthan anzeigt, wird Ventil 43 geschlossen, 42 geöffnet und so das Mäkäthan in die Spaltanlage gefahren.

Im Folgenden seien die Temperaturen, Drucke und Flüssigkeitsstände im eingefahrenen Betrieb sowie die Ventile bzw. RV hier angegeben, durch die sie eingestellt werden,

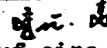
1. Der Rohgasweg bis zum Reinäthylen.

Temp.Stelle	befindet sich	zeigt in °C an	wird beeinflusst durch bzw. gegeben durch:	wird gehalten bzw. eingestellt mittels:
3	nach I	-25 bis -30°	Ist durch den Kälteinhalt der den Apparat verlassenen Gase, Äthylen u. Restgas sowie durch die Dimension I gegeben.	stellt sich von selbst ein
4	nach II	-44 bis -48°	durch den absoluten Druck im Ammoniakabscheider A.	Eismaschine
8	Eingang C ₁ -Sküle	-55 bis -58°	durch die Temperatur 42°C gegeben	stellt sich von selbst ein
12	C ₁ -Sküle	-32 bis -33°	wird beeinflusst durch RV 12 u. RV 2 und Methankreislauf	RV 12
11	Übergang C ₁ + C ₃ -Sküle	-82 bis -85°	gegeben durch Temp. 12 u. die Entspannung von 13,5 auf 0,5 atü über RV 2	stellt sich von selbst ein
18	Sumpf C ₃ -Sküle	-50 bis -60°	Beeinflusst durch Berieselung und Heizung RV 7 u. RV 8	RV 8
19	Übergang C ₃ u. C ₂ -Sküle	-90 bis -93°	Beeinflusst durch Berieselung C ₃ -Sküle	RV 7
20	Sumpf C ₂ -Sküle	-80 bis -82°	Beeinflusst durch Ammoniakkühler IX (Ammoniakgang, Äthanverdampfer I (RV 11) u. Berieselung (RV 3 u. 9).	Ammoniakkühler und RV 11
2. Der Restgasweg.				
10	Kopf C ₁ -Sküle	-140°	Gegeben durch den Methankreislauf, d.h. durch den Methandurchsatz sowie der Tatsache, daß über RV 6 von 25 auf 0,2 atü entspannt wird.	stellt sich von selbst ein
6	vor IV, nach VII	-100°	Gegeben durch Dimension des Methanunterkühlers VII und der Tatsache, daß CH ₄ unter den gegebenen Verhältnissen bei -100° kondensiert.	stellt sich von selbst ein.
5	nach IV, Apparatausgang	-50°	Gegeben durch Einstellung des Rohgaszweigstromes über V 13	wird einmalig eingestellt.

1	Nach I	+ 16°	Gegeben durch Dimension vor I	stellt sich von selbst ein
<u>3. Der Methankreislauf</u>				
13	Apparateingang vor VI	+ 15°	Gegeben durch Kompressorkühlung im Sommer, Beheizung des Ölabscheiders im Winter.	Kühlwasser am Kompressor Dampfheizung des Ölabscheiders.
17	Nach VIc	-100°	Gegeben durch den Methankreislauf und der über RV1 entspannten Hochdruckäthylmenge.	RV 6, Umgang MK-Kompressor und RV 1
9	Nach VII	-100°	Gegeben durch Temperatur 17 und der Tatsache daß unter den gegebenen Bedingungen bei dieser Temp. Methanverflüssigung erfolgt	RV 6, Umgang MK Kompressor und RV 1
16	Zwischen VII und VI a	-100°	Wie bei Temperatur 6	stellt sich von selbst ein.
14	Nach VI, Apparatenausgang	über 0°	Gegeben durch den über Ventil 16 gehenden H-D CH ₄ -Ast, dessen Stärke wiederum abgestimmt sein muss auf den über V15 gehenden und durch RV1 beeinflusst, da Temp. 15b ebenfalls +Grade haben muss.	durch V 16 bzw. 15 sowie RV1
<u>4. Der Äthylenkreislauf</u>				
21	Nach der Spinne Apparateingang	+ 25 bis +30°	Kompressorkühlung bzw. Beheizung des Ölabscheid.	Kompressorkühlung und Beheizung des Ölabscheiders AS3
22	Nach C ₁ -Sumpf	-32° bis -33°	Gegeben durch die Sumpftemperatur.	wird nicht besonders reguliert
23	Vor IX	+ 20°	RV 12	wird nicht besonders reguliert.
24	Nach IX	-24°	Ammoniakkühler	Ammoniakkühlerausgang
25	Nach X, vor C ₂ -Sumpf	-45 bis -50°	Ammoniakkühler und RV 11	Ammoniakkühlerausgang u. RV11
26	Nach dem Austritt C ₂ -Sumpf	-80 bis -82°	Gegeben durch die Sumpftemperatur	wird nicht besonders reguliert.
29	Vor XII	+25 bis + 30°	Kompressorkühlung bzw. Heizung von AS 2	Kompressorkühl. bzw. Heizung von AS2

30	Nach XI	-64°	Gegeben durch die Dimension des Äthylengegenströmers und der Kälte des drucklosen Äthylens	stellt sich von selbst ein
28	Vor Eintritt in den C ₂ -Sumpf	zw. -70 bis -75°	Gegeben durch die Temp. des Hochdruckäthylens -50° und seine Entspannung von 25 auf 4 atü	RV 8
31	Apparataustritt vor XI	-74°	stellt sich von selbst ein	stellt sich von selbst ein
32	Nach XI	+ 10°	Gegeben durch die Dimension des Äthylengegenströmers	stellt sich von selbst ein.
7	Nach IV Apparat- ausgang	-50°	Beeinflusst durch den Rohgasast über V 14	einmalig mit V 14
2	Nach I	+ 16°	gegeben durch die Dimension von I	stellt sich von selbst ein.
15a	Zwischen VI b und c	-100°	Beeinflusst durch den Hochdruckmethanast über V 16 und Regulierventil 1	RV 1
15b	Nach VIb	über 0°	Beeinflusst durch den Hochdruckmethanast über V 15 (siehe auch Temp. 14)	RV 1, V 16 und V 15

Die Sicherheitsventile:

Die im Schema mit  eingezeichneten Ventile sind Sicherheitsventile. Ihre Leitungen münden auf eine über Dach gehende Sammelleitung.

Vor dem ging diese Sammelleitung auf die Rückgasleitung (Saugseite Rohgaskompr. bzw. Gasometer) Da die Abgasleitung der Ölausstreiberkolonne in der Wäsche ebenfalls auf die Rückgasleitung mündet, kam es bei starkem Schäumen des Öles vor, daß dieses bis zu den Sicherheitsventilen gelangte. Um nun eine Verunreinigung derselben zu vermeiden, wurde die Sicherheitsventilsammelleitung über Dach geschaltet.

Die Manometer und Hampsonmeter, was sie anzeigen und ihre Anzeige im eingefahrenen Betrieb.

Manometer 1	Rohgasdruck nach dem Ammoniakkühler	13,5 atü
" 2	Druck in der C ₁ -Skale unterer Teil	13,5 "
" 3	Druck im Rohgaskondensator nach W 2	0,52 "
" 4	Druck in der C ₁ -Skale, Kopf.	13,5 "
" 5	Druck in Restgas, nach RV 4 hinter dem CH ₄ -Unterkühler	0,46 "
" 6	Druck im Hochdruckteil des CH ₄ -Kreislaufs vor Apparateingang	26,0 "
" 7	Druck im Hochdruckteil des CH ₄ -Kreislaufs im Apparat am Abscheider VIII	26,0 "
" 8	Druck im Methankondensator	0,2 "
" 9	Druck in der C ₃ -Skale	0,6 "
" 10	Druck in der C ₂ - "	0,6 "
" 11	Druck im Äthylenkreislauf. Äthylen drucklos nach I	0,08 "
" 12	Druck im Äthylenkreislauf nach RV 8	4,0 "
" 13	Druck im Äthylenkreislauf nach der Spinne vor Apparateintritt	25,0 "
" 14	Druck im Äthylenkreislauf vor RV 8	25,0 "
" 15	Druck im Äthylenkreislauf vor RV 1	25,0 "
" 16	Druck im Äthylenkreislauf nach RV 1, hinter VI.	0,08 "
" 17	Druck im Äthylenkreislauf nach Kopf C ₂ -Skale, hinter C ₃ -Skale	0,35 "
Hampsonmeter D1	(in ein Schauglas umgewandelt, zeigt Sumpfstand in der C ₁ -Skale)	1/2 - 3/4 voll
" D1	zeigt Druckabfall im unteren Teil der C ₁ -Skale an	28 Striche
" D2	Sumpfstand C ₂ -Skale	55 Striche
" D2+D2"	Druckabfall C ₂ -Skale	50 Striche
" D3	Sumpfstand C ₃ -Skale	60 Striche
" D3+D3+D3"	Druckabfall C ₃ -Skale	85 Striche
"	an der Berieselung nach RV 3	18 Striche
"	" " " " " RV 9	10 "
"	" " " " " RV 7	2 "

Die Einstellung der Regulierventile in Strichen (100 Striche = 1 Ventilumdrehung), ihre Regelmäßigkeit, Betrag dieser Regulierung, was damit reguliert wird und wo die Wirkung beobachtet wird.

Die Zahlen wurden dem Betriebsbuch entnommen, in welches die Ventilstellungen stündlich eingetragen werden. Es wurden 36 aufeinanderfolgende Eintragungen ausgewertet und zwar vom 8. Betriebstag ab. Der Rohgasdurchsatz betrug ca. 2.400 m³/h.

Tabelle siehe nächste Seite.

HV	Was damit reguliert wird:	wo die Wirkg. beobachtet wird	Einstell. Intervall innerh. v. 36 Std.	wie oft anders ein- gestellt in 36 Std. abgelesen zu jeder vollen Stunde	Betrag dieser Einstellungs- schwankung
2	C ₁ -Sumpfstand	Schauglas D1, Manometer 3	190 - 210	18	± 10 Striche 9x ± 5 " 9x
4	Druck in der C ₁ -Sküle	Manometer 1, 2, 4	200 - 250	7	± 10 " 1x ± 6 " 6x
6	Methankreislauf, gemeinsam mit dem Ungang der 1. Stufe am CH ₄ -Kompress.	Manometer 6, 7, 8	75	0	
8	C ₂ -Sumpftemperatur	Temp. Stelle 18, Manom. 12	16 - 20	10	± 3 " 1x ± 2 " 5x ± 1 " 4x
10	C ₃ -Sumpfstand	Hampsonmeter D3	25 - 30	11	± 5 " 5x ± 3 " 2x ± 2 " 3x + 1 " 1x
12	C ₁ -Sumpftemperatur	Temperaturstelle 12	29 - 30	1	+ 1 " 1x
1	Die Temp. 15a u. b im Äthylen- Kreislauf u. 17 in Methankreisl.	an den genannten Temp. Stellen	21	0	
3	Rücklauf in der C ₂ -Sküle	Hampsonmeter an d. Berieselung C ₂ -Sküle (in d. Skizze n. eingezeich- net)	210-240	3	± 10 Striche 2x ± 5 " 1x
5	bleibt dauernd geschlossen				
7	Rücklauf in der C ₃ -Sküle	Hampsonmeter an der Berieselung C ₃ -Sküle nach HV 7 (in d. Skizze n. eingezeichnet)	20	0	
9	Rücklauf in der C ₂ -Sküle	Hampsonmeter an d. Berieselung C ₂ -Sküle (in der Skizze n. einge- zeichnet)	55 - 56	2	± 1 Strich 2x
11	Sumpfstand in der C ₂ -Sküle und Sumpf Temp. " " "	Hampsonmeter D2, Temp. Stelle 25 und 20	230 - 260	3	± 20 " 2x - 10 " 1x

Ammoniakausgang vom Kühler IX reguliert ebenfalls die Sumpftemperatur in der C₂-Sküle (Temp. Stelle 24 u. 20). Er ist 12 - 13 Striche offen und wird wenn überhaupt, nur strichweise reguliert.

Die so eingefahrene Anlage bleibt bei einem Durchsatz von rund 2.400 m^3 Rohgas/h, bei guter Wartung und wenn der Betrieb nicht allzuhäufig durch Fliegeralarm gestört wird,

- in solchen Fällen muss die Anlage meist auf halbe Leistung zurückgefahren, ja sogar vorübergehend ganz abgestellt werden, weil die Spaltgasanlage infolge reduzierter Äthanlieferung nicht mehr soviel Rohgas erzeugt.

durchschnittlich 60 Tage in Betrieb, doch wurden auch schon Betriebszeiten von mehr als 60 Tagen erzielt.

Unter guter Wartung wird verstanden, dass erstens die vorgeschriebenen Temp., Drucke, Druckabfälle und Sumpfstände möglichst konstant eingehalten werden und

zweitens Abweichungen hiervon möglichst ohne Veränderung von anderen Messstellen raschest ausgeglichen werden. Dies besonders ist von der Erfahrung und dem Fingerspitzengefühl des Apparatefahrers abhängig.

Nach dieser Zeit ist ein reguläres Fahren nicht mehr möglich, da die Kolonnenböden schon soweit zu sind, dass durch den Hampsonmeter die herrschenden Druckabfälle trotz Reduktion des Rohgasdurchsatzes nicht mehr angezeigt werden können.

Die Leistung geht von ursprünglich rund $680 - 700 \text{ m}^3/\text{h}$ auf $600 - 600 \text{ m}^3$ und darunter zurück, wobei meist auch noch der Reinheitsgrad des Äthylens bis auf 95 - 96% absinkt.

Der Äthylengehalt im Rückäthan steigt an. Dieses Äthylen bedeutet aber einen glatten Verlust, weil es die Spaltanlage nicht wieder hervorbringt. Kurz, der Betrieb wird gegenüber einer Stilllegung für ca. 3 Tg. und einem neuerlichen Anfahren mit voller Leistung unwirtschaftlich und wird daher, wie S. 28 beschrieben abgestellt und gereinigt.

Zurücknehmen des Apparates.

Bei Fliegeralarm und Störungen in der Spaltanlage sowie gegen Ende einer Betriebsperiode wird zurückfahren des Rohgasdurchsatzes angeordnet.

Als erstes wird der Rohgaskompressor zurückgenommen. Der Mann am Apparatestand hält dabei mit RV 4 die Manometeranzeigen M 1, M 2 und M 4 auf 13,5 atü.

Sobald nun der neue Rohgasdurchsatz eingestellt ist, müssen entsprechend der aufrechtbleibenden Grundbedingung, dass die Drucke und Temperaturen sowie Sumpfstände auch weiterhin auf derselben Höhe gehalten werden müssen, die Regulierventile zurückgestellt bzw. die Kreislaufdurchsätze reduziert werden.

Bei einer eingefahrenen Apparatebelagschaft, hat es damit keinerlei Schwierigkeiten, weil diese die Ventilstellungen bei den verschiedenen Durchsätzen genau kennen.

Die Betriebsanalysen.

1.) In der Spaltanlage werden vierstündig in einer 100 cm^3 Probe des Produktionsgases der Reihe nach bestimmt:

CO_2 , Gesamtolefine, Sauerstoff und CO und in einer zweiten Probe die höheren Olefine. Bei normal gutem Betrieb werden gefunden: CO_2 0,4%, C_2H_4 30-31%

C_3H_6 1,5%, O_2 1 - 1,2%

CO 8,5% - 10%.

2.) Linde-Anlage:

a) Acetylenhydrierung

Das aus der Spaltanlage kommende Gas wird hier über einen auf 160° erhitzten Kontakt

geschickt um das darin enthaltene Acetylen aufzuhydrieren.

Vor und nach dem Kontakt werden nun noch einmal dieselben Bestimmungen wie in der Spaltanlage ausgeführt, + einer Acetylenbestimmung.

Es werden durchschnittlich gefunden: 0,4 - 0,2% C₂H₂ vor dem Kontakt und 0,2% hinter dem Kontakt. Die anderen Analysenergebnisse fallen in den Rahmen der in der Spaltanlage ausgeführten.

b) Gastrennung:

Hier werden folgende Analysen ausgeführt:

1.) Analyse 1: Es werden zweistündig im Rohgas vor dem Rohgasgegenströmer I (siehe Skizze Analysenstelle 1) bestimmt: Höhere Olefine und Äthylen. Bei normalem Betrieb werden gefunden: 30-31% Äthylen und 1% höhere Olefine.

2.) Analyse 6: Es werden zweistündig im Restgas nach dem Austritt aus der C1-Säule (vor Ventil 4 siehe Skizze Analysenstelle 6) bestimmt: Sauerstoff und Gesamtolefine.

Normalerweise werden gefunden: O₂ 0,4 - 1%, Olefine 0,0 %.

3.) Analyse 7: Es werden vierstündig im C1-Sumpf (Analysenstelle 7) der Gehalt an höheren Olefinen und Äthylen bestimmt. Es werden gefunden: 1,2% h.O., C₂H₄ 59%.

4.) Analyse 9: Es werden vierstündig im C3-Sumpf (siehe Y9) bestimmt: höhere Olefine und Äthylen. Es werden gefunden: 36% HO, C₂H₄ 2,6.

5.) Analyse 11: Es wird im C2-Sumpf (Y 11) stündlich der Äthylengehalt bestimmt. Er beträgt normalerweise 44 - 1%.

6.) Analyse 13: Es wird das Kopfprodukt (Reinäthylen der C2-Säule (Y 13) durch Bestimmung des Äthylengehaltes halbstündig auf seine Reinheit geprüft. C₂H₄ = 99 - 99,6%..

Ausserdem wird einmal täglich der CO-Gehalt im Reinäthylen bestimmt und stündlich mit der Molekulargewichtswaage das Molekulargewicht der Gase an den Analysenstellen 1, 6, 7, 8, 9, 10, 11 und 13 bestimmt.

Im normalen Betrieb werden diese wie folgt gefunden:

Analysenstelle 1	20,4	Analysenstelle 9	über 42
" 6	10,8 - 11	" 10	29
" 7	29,6 - 30	" 11	30,2
" 8	29,6 - 30	" 13	28,2

Ausführung der Bestimmungen:

CO₂: Absorptionsmittel 30%ige KOH. 1 Min. schütteln .

Ges. Olef.: Absorptionsmittel Bromwasser. 1 Min. schütteln

Sauerstoff: " Chromchlorür.

Die Gasprobe wird 2 - 3 mal durch die Absorptionsflüssigkeit gedrückt, wobei durch geeigneten Bau des Eintrittsrohres für gute Verteilung zu sorgen ist. Nach rückwärts ist das Absorptionsgefäß durch ein wassergefülltes U-Rohr gegen Luftzutritt abgesichert.

Herstellung des Chromchlorürs: 200 g Chromsäure + 1 l HCl konz. werden elektrolysiert. Die Lösung wird dann ohne weiteres Verdünnung verwendet.

CO₂ Absorptionsmittel ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Es werden zwei Absorptionsgefäße verwendet. Eines mit gebrauchter und eines mit frischer Lösung. Zuerst wird die Hauptmenge durch die gebrauchte, der Rest an CO durch die frische Lösung herausgeholt. Es wird 1 Min. geschüttelt.

Herstellung der Kupferchlorürlösung. 1 kg Kupferchlorür + 5 l HCl konz. + Kupferdraht werden mit dest. Wasser auf 10 l aufgefüllt und warm stehen gelassen, bis die Reduktion beendet ist.

Höhere Olefine: 1.) Für kleine Mengen. Absorptionsmittel 80%ige Schwefelsäure. Apparatur: 1 norm. Gasbürette und 1 Absorptionsgefäß aus Glas ca. 16 cm hoch und 4 cm im Ø mit 3 Anschlüssen. Oben 2. Einer rechtwinklig abgebogen mit 3 Weghahn, um einerseits mit der Gasbürette andererseits mit der Atmosphäre verbinden zu können; der 2. senkrecht mit 2 Weghahn und kleinem Meßgefäß zum Einfüllen der Schwefelsäure. Der 3. Anschluss befindet sich an der Unterseite und dient der Verbindung zum Niveaugefäß. Es ist vollständig mit Glasperlen gefüllt. Sperrflüssigkeit ist Quecksilber.

Durch Heben des Quecksilberniveaugefäßes wird das Hg bis zum Dreiweghahn gedrückt und so das Absorptionsgefäß gasfrei gemacht. Nach dem Anschluss der Gasbürette mit der eingemessenen Gasprobe wird durch Senken des Hg-Spiegels ein Unterdruck geschaffen, damit die Gasprobe hinübergedrückt werden kann. Wenn dies geschehen ist, muss noch immer ein kleiner Unterdruck da sein, damit die nunmehr in das kleine Meßgefäß eingefüllten $\frac{3}{4}$ cm³ 80%ige Schwefelsäure zufließen können, ohne dass Gas herausgedrückt wird. Sobald die Schwefelsäure drinnen ist, wird 1 Min. ruhig stehen gelassen. Dann wird das Gas in die Bürette zurückgedrückt. Vor dem Quecksilber wandert jetzt die Schwefelsäure, welche über den Dreiweghahn in einen darunter gestellten Erlemeyer abgestellt wird. Nach der Ablesung wird der ganze Vorgang sooft wiederholt, bis die Abnahme konstant ist.

Berechnung:

Eingesetzt 50 cm ³ ,	1. Ablesung:	48,7
	2. "	48
	3. "	47,8
	4. "	<u>47,8</u>

Abnahme $2,2 \times 2 = 4,4 \%$
abzüglich 0,5% Fehlbestimmung

ergibt 3,9 % Propylen.

2.) Für grössere Mengen: Die Gasprobe wird mit 87%iger Schwefelsäure im normalen Absorptionsgefäß 1 Min. geschüttelt und die Abnahme festgestellt. Wieder 1 Min. geschüttelt, wieder die Abnahme bestimmt. Dies wird solange wiederholt, bis die Abnahme eine konstante ist.

Diese stellt dann den durch die Anwesenheit von Ätjylen bei jeder Schüttelung gemachten Fehler vor. Sie ist daher der letzten Ablesung sooft zuzählen, als geschüttelt wurde.

Beispiel: 1. Ablesung (bei 100 cm ³ Gasprobe)	80 cm ³
2. "	75,8 "
3. "	74,6 "
4. "	74,4 "
5. "	<u>74,2 "</u>
konstante Abnahme	0,2 x 5 Ablesungen = 1
zur letzten Ablesung zugehört	= 75,2 woraus sich dann der Gehalt an
Propylen mit 24,6% ergibt.	

C₂H₂: Dieses wird sowohl mit Quecksilbercyanid als auch Colorimetrisch nach Ilosvay ausgeführt.

Die Quecksilbercyanidmethode: Apparatur wie bei der CO-Bestimmung für kleine Mengen. Absorptionsmittel: in 500 cm³ Wasser werden 45 g NaOH + 100 g Quecksilbercyanid gelöst. Sperrlösung: gesättigte Kochsalzlösung.

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt genau wie bei der Propylenbestimmung. Statt Schwefelsäure wird 1 cm³ der alkalischen Quecksilbercyanidlösung zugegeben und nur 1/2 Min. stehen gelassen. Der Vorgang wird sofort wiederholt, bis keine Volum-Abnahme mehr erfolgt. Bei Einsatz von 100 cm³ Gasprobe ist Volum-Abnahme gleich % C₂H₂.

Die Colorimetrische Methode nach Ilosvay.

Das Absorptionsmittel wird unmittelbar vor Ausführung der Bestimmung durch mischen folgender Lösungen hergestellt:

- a) 460 cm³ Wasser + 20 g Kupfersulfat + 120 g 20%iges Ammoniakwasser.
- b) 180 g Hydroxylamin (Raschig) + 1.000 cm³ Wasser
- c) 1 g Gelatine in 200 cm³ Wasser kochend gelöst.

Es werden genommen: 2 Tl. der Lösung a + 1 Teil der Lösung b und einige Tropfen der Gelatinelösung. Sperrflüssigkeit ist Quecksilber, als Absorptionsgefäß wird ein Glasgefäßchen verwendet, ca. 8 - 10 cm hoch und 2 cm im ϕ , oben und seitwärts mit Rohransatz.

Ausführung:

In der Absorptionsgefäß werden 10 cm³ der Lösung a + 5 cm³ der Lösung b + einige Tropfen der Gelatinelösung gegeben und von oben her ein Glasröhrchen mit feiner ausgezogener Spitze eingeführt das an die Bürette angeschlossen ist. Nun wird solange Gas aus der abgemessenen Probe der Bürette durchperlen gelassen, bis das Reagenz dieselbe rosa Färbung anzeigt, wie eine Vergleichsviole, welche auf einen Gehalt von 0,034 % Acetylen geeicht ist. (Wenn das Gas gesundheitsschädlich ist, kann an das seitliche Absatzstück des Absorptionsgefäßes zur Gasableitung ein Schlauch angeschlossen werden.

Der Gasrest in der Bürette wird nun gemessen und bei einem Einsatz von 100 cm³ Gasprobe nach dem Verbrauch der Acetylengehalt wie folgt berechnet: % Acetylen = $100 \times 0,034$

Verbrauchte cm³ d. Gasprobe

Vorschrift für die Analyse von CO durch Hämoglobinlösung.

Die Methode gründet sich auf die Beobachtung, dass die CO-Absorptionsgeschwindigkeit durch eine geeignete Blutlösung, gemessen durch die Berührungsdauer zwischen Blutlösung und Gas bis zum Auftreten der CO-Doppelbande im Blutspektrum, der CO-Konzentration proportional ist. Die CO-Doppelbande erscheint, sobald ein gewisser Mindest- oder Schwellenwert (ca. 0,12 cm CO/cm reines Blut) aufgenommen ist.

Erforderliche Zubehör: 1 Handspektroskop, 1 ltr. Schüttelgefäß mit Marke für die einfüllende Hämoglobinlösung, 1 ltr. Niveaugefäß, Messgefäß bis 100 cm, Schläuche etc. Stativ und 0,2%ige Hämoglobinlösung. Zusammensetzung der letzteren: 1 ltr. Wasser wird mit 10 cm konzentriertem Ammoniak versetzt und 6 gr Natriumhydrogensulfid darin gelöst, dazu 2 gr Hämoglobin und 20 cm Alkohol 96%.

Die nach obigem Rezept angesetzte Lösung muss eine tiefrote Farbe haben und darf in einer Schicht von 10 cm nicht mehr durchsichtig sein. Sie ist vor Luftzutritt zu schützen. Der Zusatz von Na₂S₂O₄ soll das Auftreten des Oxyhämoglobin-Spektrums.

das dem CO-Spektrum sehr ähnlich ist, verhüten, schützt jedoch nur gegen begrenzte O₂-Mengen.

Man lässt das zu untersuchende Gasgemisch in den mit Wasser gefüllten Behälter eintreten, verdrängt das Wasser bis zur oberen Füllmarke in die Niveauflasche, saugt den Wasserrest nach Schliessung des oberen Hahnes ab und lässt von unten 15 ccm Hämoglobinlösung bis zur unteren Marke eintreten. Hierauf wird das Gefäß (nach Schließung des unteren Hahnes) in gleichmäßiger Weise bewegt. Am besten geschieht dies durch Drehen des zylindrischen Gefäßes um seine Querachse. Steht ein Motor zur Verfügung, so befestigt man das Gefäß mittels eines Ringes an der Achse desselben, unter Umständen nach Einschalten eines Vorlegers. Man stellt die Zahl der Umdrehungen des Gefäßes fest, kontrolliert von 10 zu 10 Umdrehungen das Spektrum und notiert:

- 1.) die letzte festgestellte Umdrehungszahl, bei der eine Doppelbande noch nicht festzustellen ist.
- 2.) die Ablesungen, die Zweifel lassen und
- 3.) diejenigen, bei der die Doppelbande deutlich erkenntlich ist.
Man nimmt das Mittel aus den drei Ablesungen.

Auswertung der Versuche:

Die Zahl der Umdrehungen ist dem CO-Gehalt ^{Zugabe} proportional. Die gesuchte CO-Konzentration sei $x\%$, die gefundene Umdrehungszahl z . Es ist $x\% = k/z$ wobei k eine von der Gasmenge, der angewendeten Hämoglobinmenge sowie der Intensität der Gas-Flüssigkeitsberührung abhängige Konstante darstellt. Bei Anwendung von 15 ccm Lösung obiger Zusammensetzung einer Gasmenge von 1200 ccm und bei Drehung des Gefäßes um seine Querachse (1 - 1/2 Umdrehungen/Sek.) ist die Konstante = 1. Die grössten Abweichungen der gefundenen vom wahren Wert betragen ca. ± 20%. Die untere Empfindlichkeitsgrenze beträgt 0,004% bei obigen Bedingungen.

COS- und Merkaptanbestimmung.

Probenahme:

Es werden stündlich 40 l Gas durch die Waschflaschen geschickt. Fahrdauer 24 Stunden.

A) COS - (Kohlenoxysulfid) Bestimmung.

- a) Ansatz: In einer 500 cm³ Waschflasche mit Fritteneinsatz werden vorgelegt:
- | | |
|----------------------|-------------------|
| 60,0 cm ³ | Isobutylamin |
| 10,0 " | Cadmiumacetat 10% |
| 140,0 " | dest. Wasser |

Eine evtl. vorhandene Trübung muss durch Zugabe von Essigsäure conc. aufgehoben werden.

- b) Aufarbeitung: Der Inhalt der Waschflasche wird filtriert. Anschliessend wird die Waschflasche mit 30%iger Essigsäure und heissem Wasser nachgespült. In die Waschflasche (die Fritte bleibt immer darin) werden 5,0 cm³ J n/10 mit der Bürette einpipettiert und noch ca. 10,0 cm³ HCl 1:1 zugegeben. Mit dieser Lösung wird die Waschflasche und Fritte gespült. Hierauf wird das Filter und die Jodlösung der Waschflasche mit nochmals 5,0 cm³ J n/10, ohne Verlust in einen 500er Schlifferrlenmeyerkolben gebracht. Sobald das Filter gut zerschnitten, wird mit Na₂S₂O₃ n/10 unter ~~Wasserzugabe~~ Zugabe von Stärkelösung auf farblos titriert.

I

$$\frac{\text{Verbrauch} \times 1,0 \times 1000}{\text{Gasdurchgang}} = \text{mgr CO}_2 \text{ l/m}^3$$

II

$$\frac{\text{Verbrauch} \times 1,6 \times 1000}{\text{Gasdurchgang}} = \text{mgr S (von CO}_2 \text{ Best.) l/m}^3$$

B)

Methylenmercaptanbestimmung (CH₃HS)

- a) Ansatz: In einer 500,0 cm³ Waschflasche mit einfachem Einleitungsrohr werden vorgelegt:

$$\begin{array}{l} 10,0 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3 \text{ } \frac{n}{10} \\ 10,0 \text{ " } \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ } \frac{n}{1} \\ 150,0 \text{ " } \text{ dest. Wasser} \end{array}$$

- b) Aufarbeitung: Der Inhalt der Waschflasche wird mit Ammonrhodanid $\frac{n}{10}$ bis zum bräunlichen Umschlag titriert. Indikator: Ferriammonsulfat,

- c) Berechnung: vorgelegt 10,0 cm³ AgNO₃ $\frac{n}{10}$
zurücktitriert 9,5 " (NH₄)₂CNS $\frac{n}{10}$

I

$$\frac{\text{Verbrauch} \times 4,8 \times 1000}{\text{Gasdurchgang}} = \text{mgr (CH}_3\text{HS) l/m}^3$$

II

$$\frac{\text{Verbrauch} \times 3,2 \times 1000}{\text{Gasdurchgang}} = \text{mgr S (von CH}_3\text{HS Best) l/m}^3$$

Die Ansatzlösungen müssen vorher eingestellt werden.

Die Molekulargewichtswaage (Gassäulenwaage) (siehe Anlageskizze)

Nach Kreßl dient Seriendichtebestimmungen. Es wird hierbei die Gewichts-differenz zweier gleich hoher Gassäulen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur bestimmt.

Die Dichte (Molekulargewicht) des einen Vergleichsgases muss bekannt sein. In vorliegendem Fall wird Stickstoff verwendet.

Die Skala ist die Einheit der Molekulargewichte 30 geteilt, dass der Punkt mit dem Molekulargewicht des Stickstoffs (Vergleichsgases) bezeichnet ist. Die Neigung der Waage, welche auf die Zeigeskala S übertragen wird stellt man empirisch mit Stickstoff und Sauerstoff so ein, dass der Ausschlag dieser Differenz mit 4 Einheiten eingesetzt wird.

Das Manometer dessen eine Seite zur Kugel erweitert ist, liegt auf einer Metallschiene auf, welche durch Drehen der Einstellschraube E um eine Auflage A gehoben bzw. gesenkt werden kann. Als Füllung wird Petroleum genommen. Die Schiene hat eine bewegliche Markierung M.

Die Analysenleitungen, sowie die des Vergleichsgases sind alle zum Analysenstand verlegt, wo die Waage aufgestellt wird. Um nun Serienbestimmungen rasch ausführen zu können, wird das in der Skizze wiedergegebene Schaltbrett verwendet. Die Analysenhähnen 1, 6 usw. bis 13 sind immer etwas offen, so dass dauernd ein schwacher

POOR
COPY

45 -
om (wie es in der Skizze eingezeichnet ist) über einen entsprechenden Hahn in
der Steigleitung hoch geht. Der zweite Weg in die „Überdachleitung“ wird durch
eine kleine Petroleumtauchung versperrt.

Alle gesamten Steigleitungen müssen für alle Gase gleich dimensioniert sein (sie
haben ca. Bleistiftstärke) und vereinigen sich gleich hinter dem Brett zu einem
Bündel um dann gemeinsam ca. 10 m hoch zu gehen, wo sie einfach ins Freie münden.

Durch den erwähnten schwachen Gasstrom in den Steigleitungen ist man stets mess-
bereit.

Einstellung der Marke M auf den OPunkt und Ausführung einer Messung.

Die OPunkteinstellung erfolgt dadurch, dass man zunächst den Zeiger der Skala S
mittels der Einstellschraube E auf 0 = 28 (Vergleichsgas H_2) stellt. Dann wird der
Hahn H so gedreht, dass der Stickstoff nicht mehr in die Steigleitung mit der Waage
verbunden ist. Gleichzeitig wird der 2Weghahn h aufgemacht. Die Stellung des Vier-
weghahnes 4 W ist gleichgültig, er muss nur offen sein.

Jetzt lastet das Gewicht der Stickstoffsäule der Steigleitung gleichzeitig auf
beiden Seiten der Waage. Nun wird die Marke M genau auf den Flüssigkeitsminiskus
eingestellt. Dies ist der OPunkt,

Der Hahn h wird wieder geschlossen und kann nun irgend eine andere Gassäule neben
Stickstoff auf die Waage gesetzt werden. Wenn das Gas einanderes Molekulargewicht
hat, wird sich der Miniskus verschieben. Durch Drehen der Einstellschraube E wird
er wieder auf die Marke M gebracht. Auf der Skala kann dann das zu bestimmende Mo-
lekulargewicht abgelesen werden. Während der Messung gehen die Gase durch die
Tauchung T über Dach.

Der Vierweghahn 4 W gestattet es, dass Vergleichsgas bzw. das zu bestimmende Gas
auf die eine oder andere Seite der Waage zu legen, wodurch es möglich ist, sowohl
Molekulargewichte die grösser, als auch solche die kleiner sind, als das des Ver-
gleichsgases zu bestimmen.

J. Leuna

Leuna-Werke, den 31. 3. 1944

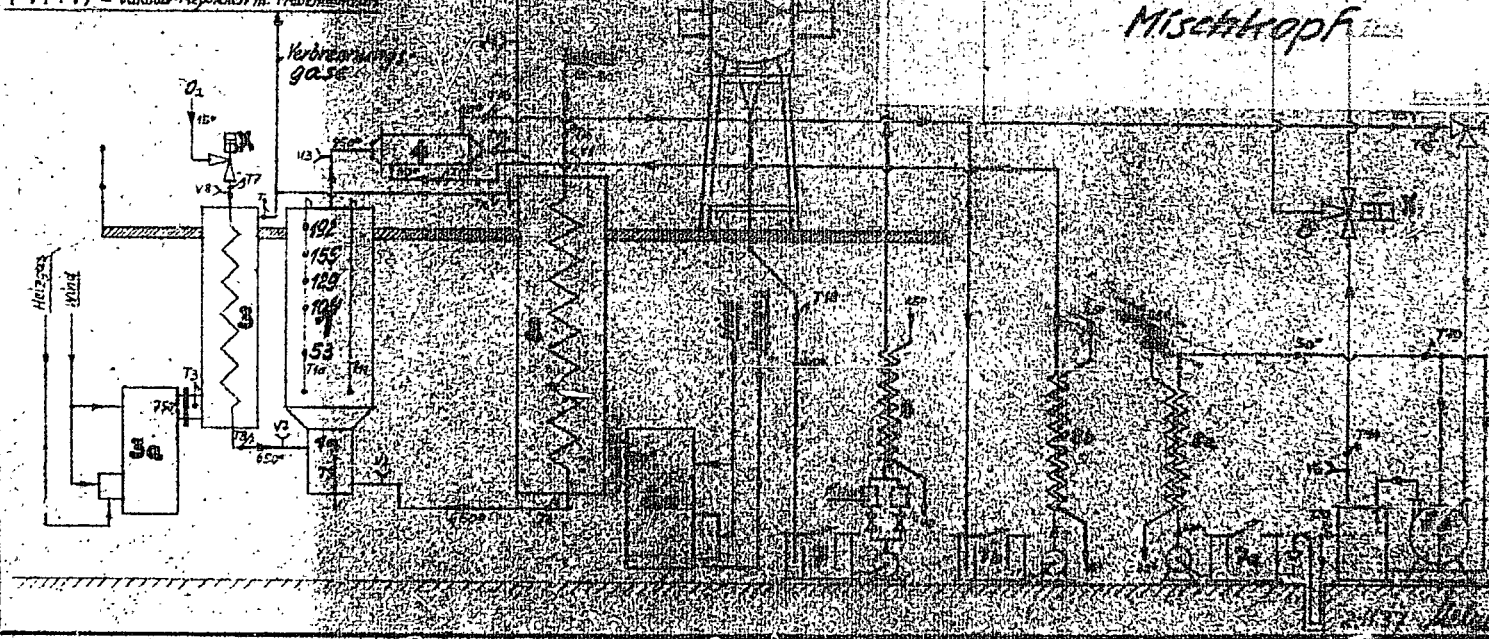
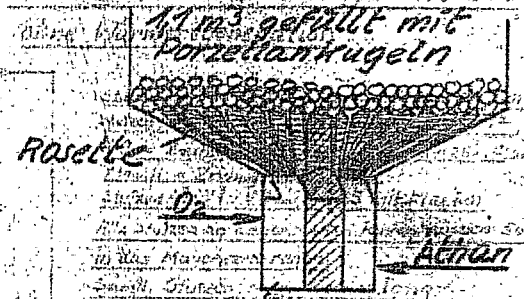
POOR
COPY

DtF-Papier A 4

Ammoniakwerk Harsburg G. m. b. H.

- 1 Ofen m. Mischkopf
- 2 Rohgasvorwärmer
- 2a Brennkammer z. Rohgasvorw.
- 3 O₂-Vorwärmer
- 3a Brennkammer z. O₂-Vorw.
- 4 Rohgaskühler
- 5 Einspritzkühler
- 7a Kreislaufwasservorlage z. H₂O-Pumpe
- 7b " " z. Einspritzkühler
- 7c " " z. Rohgaskühler
- 80 Wasserringpumpe
- X Ögesteuerte Schieber
- T1-T20 = Temperaturmeßstellen
- Y V1-V7 = Vakuum-Meßstellen m. Probebehälter

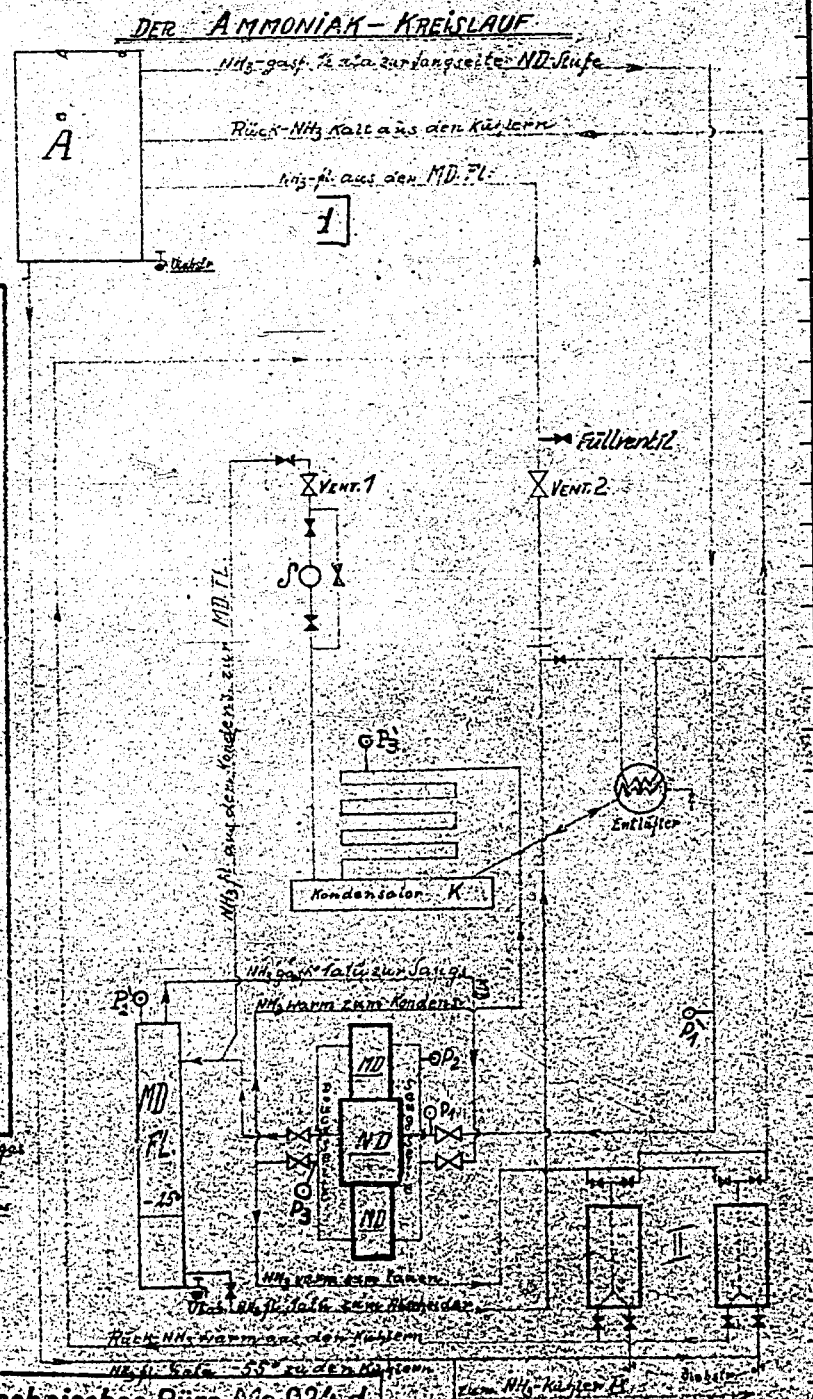
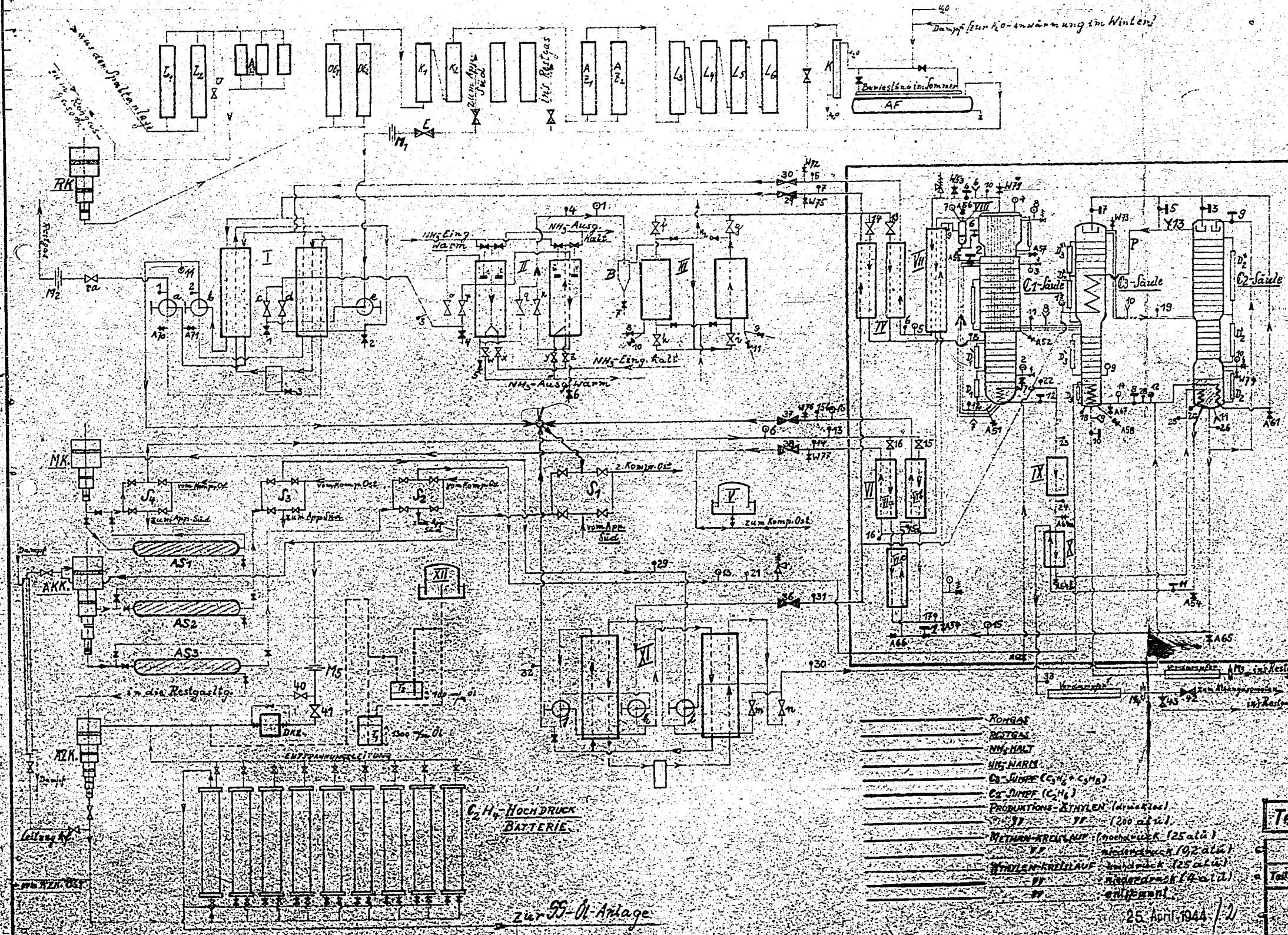
Schematische Darstellung Me 388



M 2005 r-16

POOR COPY

Zugehörige Zeichnungen Zchg. Nr.



RONGAS
 METRAN
 NH₃-HALT
 NH₃-MANG
 C₂H₆ (C₂H₆ + C₂H₄)
 C₂H₆-DAMPF (C₂H₆)
 PROPAN-ETHYLEN (drucklos)
 22 (230 at 24)
 RETURN-KREISLAUF (hochdruck 125 at 2)
 22 (hochdruck 192 at 2)
 22 (hochdruck 125 at 2)
 22 (hochdruck 125 at 2)
 22 (hochdruck 125 at 2)

Technisches Büro Me 924 d

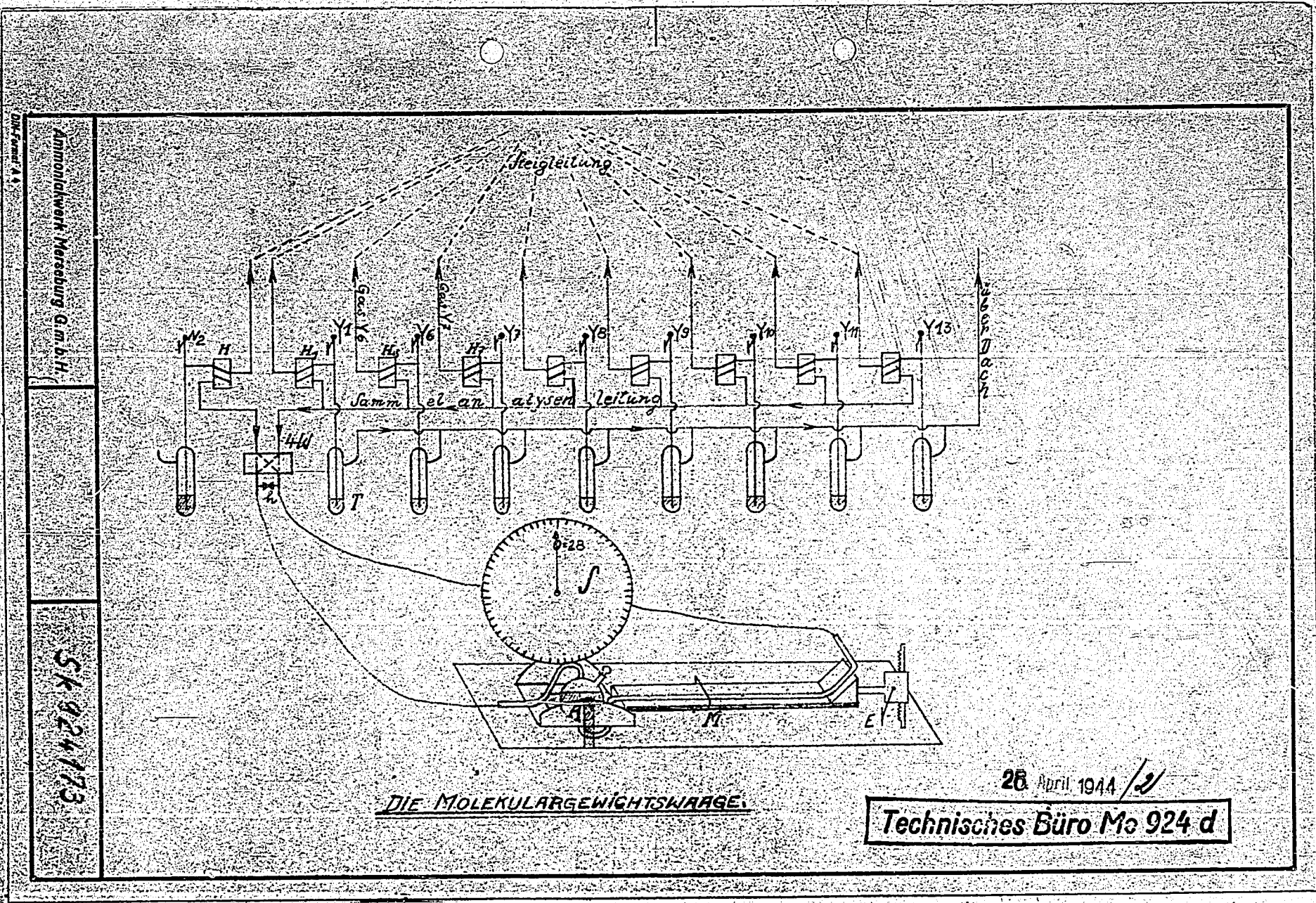
Linsanlage Me 387 M. Baule

25. April 1944 / 2

M 9844 - 4

Teil	Stück	Benennung	Abmessung	Material	Mont. an Lager-Nr.	Gezeichnet	Benennung
------	-------	-----------	-----------	----------	--------------------	------------	-----------

POOR COPY



Ammoniakwerk Messung G.m.b.H.

SK 924/173

DIE MOLEKULARGEWICHTSWAAGE.

26. April 1944 / 2

Technisches Büro Mo 924 d

Attachment XVI

"Gestehkostenvorausschätzung für Athylen aus Athan durch thermische
Spaltung im Rohrenofen nach Hauber."

(I. G. Leuna Bericht of 11 June 1941)

2470
Abteilung für
Wirtschaftlichkeitsprüfung
Dr.Kb./Dr.Kh./Tr./1869

GS-15
Hoy Gas
Leuna Werke, den 11. Juni 1941

Altennotiz

Gestekostenvorausschätzung für Äthylen aus Äthan durch thermische
Spaltung im Röhrenofen nach Häuber.

(Betr.: Aktennotiz Nr. 63 Dr. Häuber/Dr. Weinhart Op. v. 28.10.40
Nr. 69 Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck Op. v. 29.5.41.)

Die auf Ergebnissen von Spalt- und Waschversuchen in Me 924 und
Oppau fussende Kostenvorausschätzung für 10 000 jato Reinäthylen
(A.N. Nr. 63 Op. vom 28.10.40) durch thermische Spaltung von Äthan
im Röhrenofen und Abtrennung des Äthylens durch Kupferwäsche wurde
überprüft.

Unter Berücksichtigung von Reserven in der Spaltung und der Kupfer-
wäsche kann für erstere ein Anlagekapitalbedarf von etwa
RM 1 500 000, für letztere ein solcher von etwa RM 1 200 000 (je-
weils ohne Geländeaufschluss) als ausreichend angesehen werden,
d. s. RM 300 000 bezw. RM 200 000 mehr als in der obengenannten Ko-
stenschätzung. Energie- und Personalbedarf blieben praktisch unver-
ändert.

Für die folgende Kostenschätzung wurde nur die "Fahrweise II", die
ein 99,5 %iges Äthylen liefern soll, herangezogen. Sie trennt durch
eine der Kupferwäsche vorgeschaltete Druckdestillation den mehr als
2 C enthaltenden Anteil einschliesslich des auch nach Entspannung
flüssig bleibenden Anfalles als Sumpf ab und führt nur das Destil-
lat der Kupfer- und Ölwäsche zu. Als Kupferlauge kommt eine hoch-
kupfernitratthaltige Lösung auf Äthanolaminbasis zur Anwendung.

Wa
Ku
Ca
Än
Ph
Hy
KW

In der genannten Aktennotiz war ohne Berücksichtigung von Ausbeuteverlusten (also 100 %ige C_2H_4 -Abtrennung, 100 %ige C_2H_6 -Rückführung)

eine Reinäthylenausbeute von 85,8 Gew.% vom Rohäthaneinsatz zugrundegelegt, die auf Versuchsergebnissen bei folgender Rohäthanzusammensetzung fusst:

$C_2H_6 = 90,0$ Vol.%	$CH_4 = 1,5$ Vol.%
$C_2H_4 = 3,4$ Vol.%	$C_3H_8 = 2,5$ Vol.%
	$C_3H_6 = 2,5$ Vol.%

Dabei war für die Spaltung des Rohäthans eine Äthylenausbeute von 81,3 Gew.% (auf Grund von Stockanalysen des Rohgases und des Spaltgases) und für die des etwa 97-98 %igen Rückäthans eine Ausbeute von 90,7 Gew.% zugrundegelegt (geschätzt in Ermangelung effektiver Ergebnisse). Auf Grund der lt. Aktennotiz Nr. 69 Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck vom 29.5.41 nunmehr vorliegenden Spaltversuches von 97,6 %igem Rückäthan (C_2H_4 -Ausbeute bei 100 %iger C_2H_6 -Rückführung: 86,4 Gew.%) errechnet sich bei 100 %iger Äthanrückführung ohne Verluste

eine Reinäthylenausbeute von 83,8 Gew.%,

bei 5 % Verlust (als Äthan)

eine Reinäthylenausbeute von 79,8 Gew.%,

Die anliegende Vorkalkulation (Anlage 1), die die beiden Verfahrensstufen Spaltung und Trennung spesenmässig getrennt erfasst, ist - losgelöst von der Rohmaterialfrage - zwecks besserer Vergleichsmöglichkeit ebenfalls auf 10 000 Jato Reinäthylen bei folgenden Ausbeuten abgestellt:

- I. 79,8 Gew.% Reinäthylenausbeute (effektive Versuchsergebnisse unter Berücksichtigung von 5 % Verlusten (als Äthan)),
- II. 70 Gew.% Reinäthylenausbeute bei 5 % Äthanverlust,
- III. 60 Gew.% Reinäthylenausbeute bei 5 % Äthanverlust.

In allen Fällen teilen sich die Verluste hälftig auf Spaltung und Trennung.

Demnach ergeben sich in der Verfahrensstufe Spaltung Gestehpreise von etwa RM 23,90 bis RM 25,65 % kg Äthylen im Spaltgas.

Die Trennkosten (Druckdestillation, Kupfer- und Ölwäsche) betragen etwa RM 6,90 bis RM 7,20 % kg Reinäthylen, so dass die vorausgeschätzten Gesteungskosten für Reinäthylen nach dem Häuberverfahren bei

etwa RM 30,80 bis RM 32,80 % kg

liegen. Demgegenüber sind die effektiven Gesteungskosten in der Äthanverarbeitung Me 388/387 (Kleinverfahren mit Lindetrennung)

RM 24,50 % kg Äthylen im Spaltgas (Ø 1940)
bezw. RM 47,00 % kg Reinäthylen (Ø 2.-4. Quartal 1940).

Der wesentlich höhere Einstandswert des Reinäthylens wird demnach in diesem Falle durch die teure Lindetrennung verursacht.

Bei gleichen Kosten des verdünnten Äthylens im Spaltgas verspricht daher das Röhrenofenverfahren nach Häuber durch die billiger arbeitende Kupferwäsche auch bei schlechteren Ausbeuten, als nach den Ergebnissen der genannten Artennotizen unterstellt werden kann, eine kostenmässig vorteilhafte Gewinnung von Reinäthylen.

Die wirtschaftliche Beurteilung wäre gesicherter, wenn auch die Verfahrensstufe der Reinäthylenabtrennung durch Kupferwäsche im Verband einer in sich geschlossen arbeitenden Grossversuchsanlage im Dauerversuch ausgeprüft werden könnte. Dies ist durch die bevorstehende Inbetriebnahme einer Waschanlage, die nur etwa 1/10 des Häuber-Spaltgases verarbeitet, noch nicht im wünschenswerten Masse der Fall.

Anlagen.

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
" Dr. Giesen
" Dr. Herold ✓
AWP Bln.

Reck
Stadny

Gestehkostenvorausschätzung für 10 000 tate Reinäthylen aus Äthan nach Häuber.

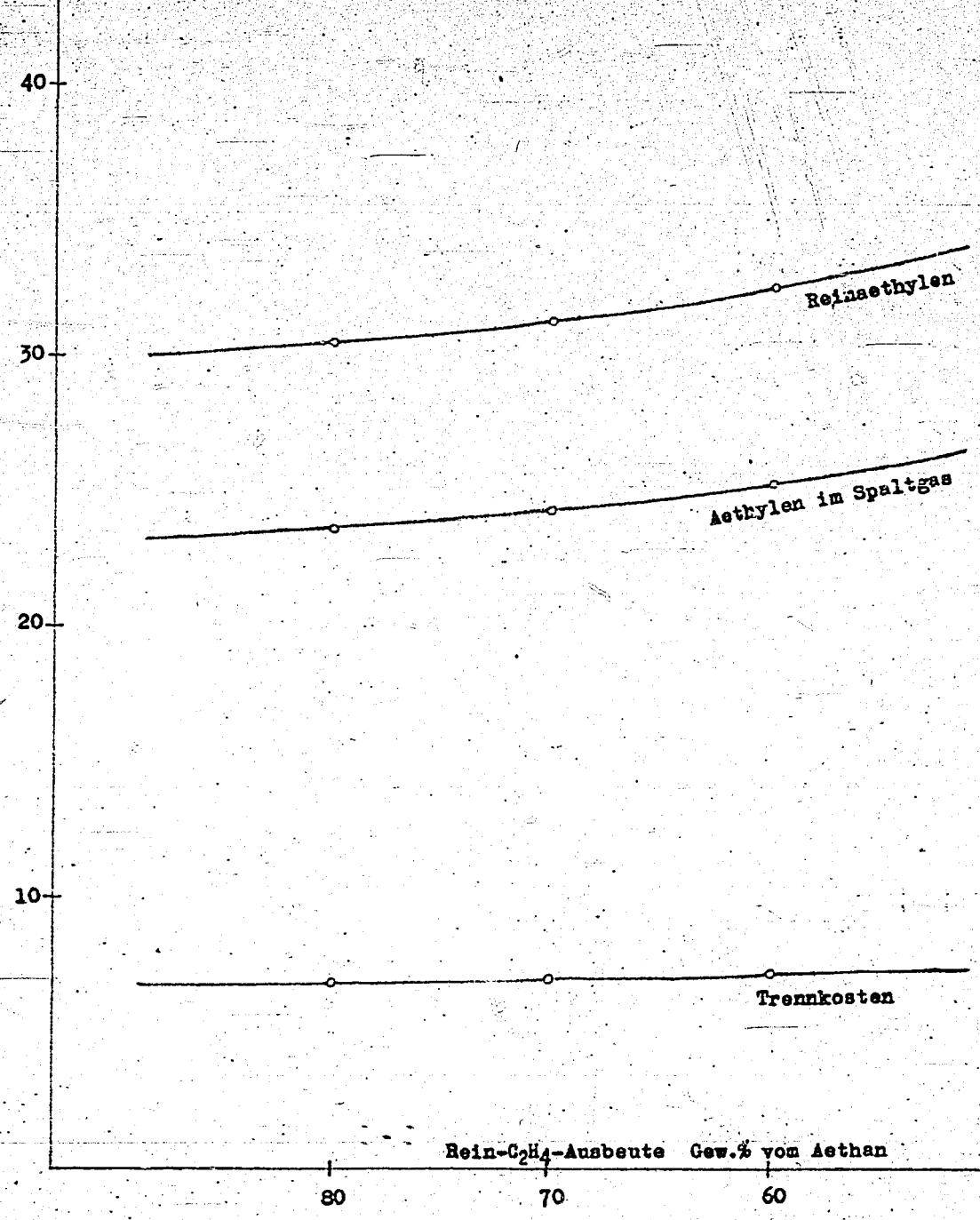
	Einheitspreise RM	I		II		III		
		Rein C ₂ H ₄ -Ausbeute 79,8 Gew.-% Mengen	RM % kg C ₂ H ₄	Rein C ₂ H ₄ -Ausbeute 70 Gew.-% Mengen	RM % kg C ₂ H ₄	Rein C ₂ H ₄ -Ausbeute 60 Gew.-% Mengen	RM % kg C ₂ H ₄	
Rohmaterial:								
Äthan	1/2 kg 12,60	122,3	15,41	138,9	17,50	161,3	20,32	
A-Kohle	" 120,—	0,014	0,02	0,014	0,02	0,014	0,02	
C ₂ H ₂ -Hydrierkontakte	" 80,—	0,002	0,02	0,002	0,02	0,002	0,02	
Restgas	Mio WS 7,—	0,258	1,83	0,45	3,15	0,697	4,89	
flüss. Produkte	1/2 kg 10,—	0,61	0,06	0,69	0,07	0,80	0,08	
Sa. Rohmaterial			15,56		14,32		15,40	
Spesen:								
Energien			4,86		4,84		4,82	
Löhne u. Gehälter			0,76		0,76		0,75	
Betriebsmat., Labor, usw.			0,08		0,08		0,08	
Reparaturen			2,34		2,33		2,32	
Zinsen, Steuern, Feuerschutz			0,72		0,72		0,71	
Amortisation (10 %) v. RM 1,6 Mio			1,56		1,55		1,55	
Sa. Gestehkosten C₂H₄ im Spaltgas			23,88		24,60		25,63	
Z. Trennung:								
Rohmaterial:								
Verluste Gas			0,37		0,50		0,68	
" Kupferlauge	1/2 kg 250,—	0,12	0,32	0,12	0,32	0,12	0,32	
" Waschöl	" 20,—	0,06	0,01	0,06	0,01	0,06	0,01	
" Ammoniak	" 50,—	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	
A-Kohle	120,—							
Sa. Rohmaterial			0,95		1,08		1,26	
Spesen:								
Energien			1,86		1,86		1,86	
Löhne u. Gehälter			0,78		0,78		0,79	
Betriebsmat., Labor, usw.			0,08		0,08		0,08	
Reparaturen			1,44		1,44		1,44	
Zinsen, Steuern, Feuerschutz			0,56		0,56		0,56	
Amortisation (10 %) v. RM 1,2 Mio			1,20		1,20		1,20	
Sa. Gestehkosten Trennung			6,87		7,00		7,18	
Sa. 1. und 2. Gestehkosten Reinäthylen			30,75		31,60		32,81	

Klein

Anlage 2

Figur 1

RM % kg C₂H₄-Gestehkosten in Abhängigkeit von der C₂H₄- Ausbeute.

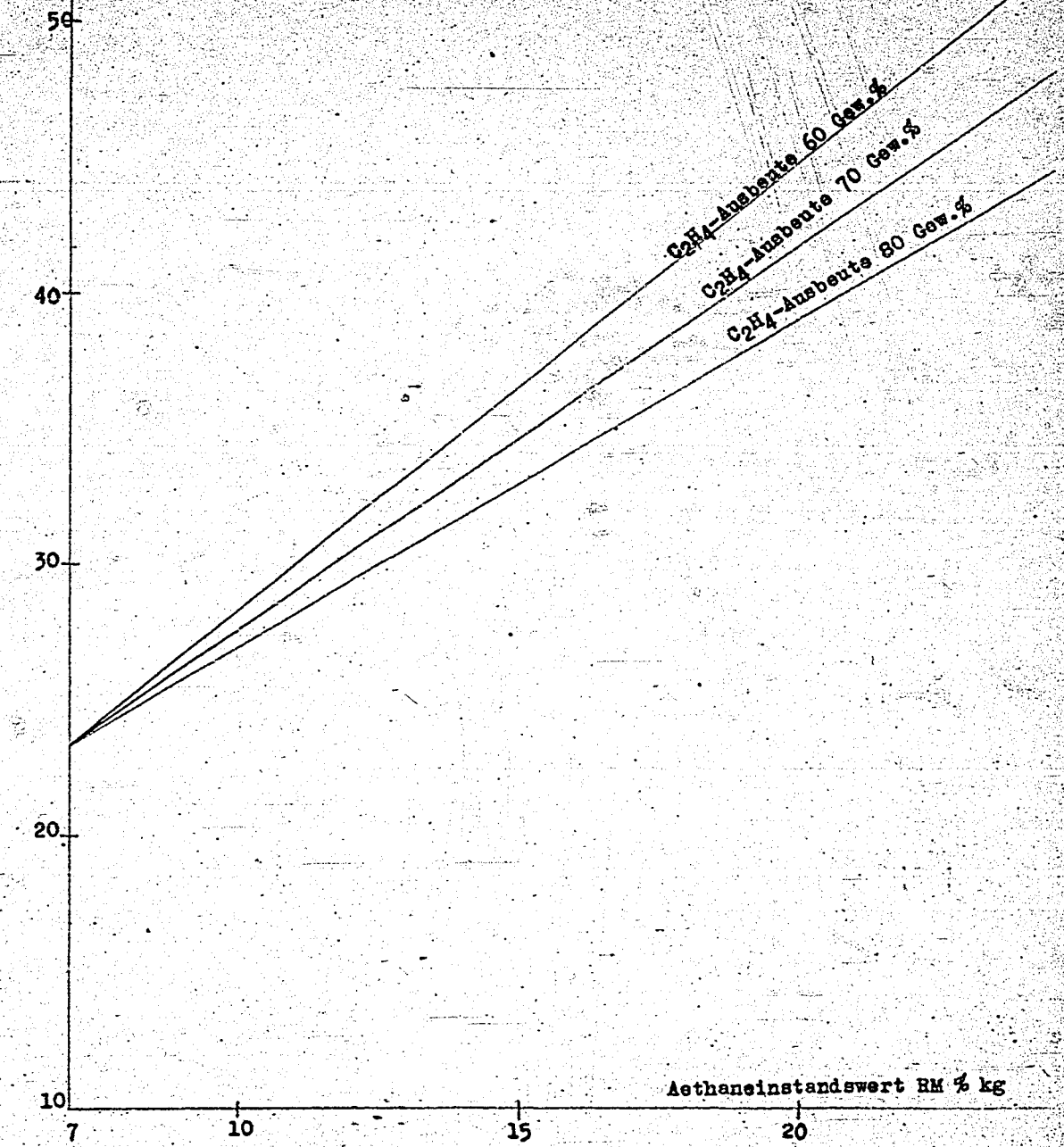


luc

Anlage 3
Figur 2

RM $\frac{1}{2}$ kg Rein-
äthylen.

C₂H₄-Gestehkosten in Abhängigkeit vom
Äthan-Einstandswert bei verschiedenen C₂H₄-Ausbeuten.



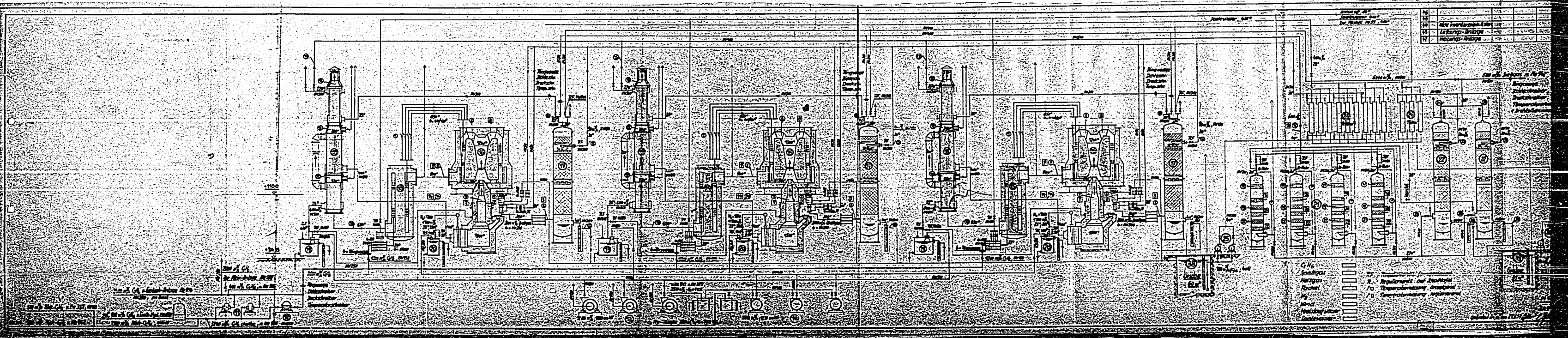
Äthaneinstandswert RM $\frac{1}{2}$ kg

Koll

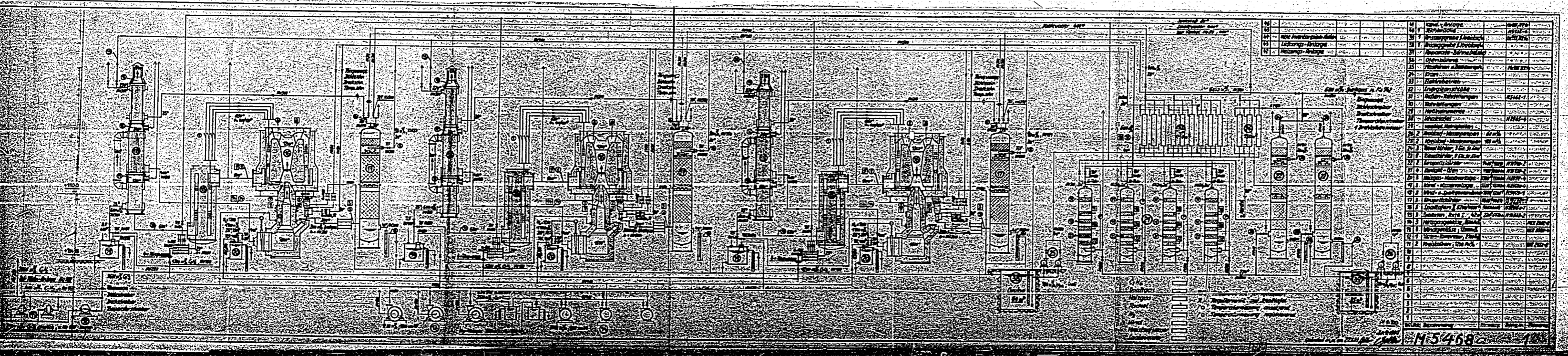
Attachment XVII

"Schema zur Spaltenlage"

(I. G. Leuna Flow diagram of Ethane Thermal Cracking
Unit-20 April 1943)



SAFETY FILM



No.	Part Name	Material	Quantity	Remarks
1	Cylinder Block	Cast Iron	1	
2	Piston and Ring	Aluminum	3	
3	Valve Train	Steel	1	
4	Crankshaft	Cast Steel	1	
5	Camshaft	Steel	1	
6	Timing Belt	Rubber	1	
7	Water Pump	Cast Iron	1	
8	Oil Pan	Cast Iron	1	
9	Timing Cover	Cast Iron	1	
10	Valve Cover	Cast Iron	1	
11	Timing Chain	Steel	1	
12	Timing Sprockets	Steel	2	
13	Timing Tensioner	Steel	1	
14	Timing Guide	Steel	1	
15	Timing Pin	Steel	1	
16	Timing Chain Links	Steel	10	
17	Timing Chain Plates	Steel	2	
18	Timing Chain Sprockets	Steel	2	
19	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
20	Timing Chain Guide	Steel	1	
21	Timing Chain Pin	Steel	1	
22	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
23	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
24	Timing Chain Guide	Steel	1	
25	Timing Chain Pin	Steel	1	
26	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
27	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
28	Timing Chain Guide	Steel	1	
29	Timing Chain Pin	Steel	1	
30	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
31	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
32	Timing Chain Guide	Steel	1	
33	Timing Chain Pin	Steel	1	
34	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
35	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
36	Timing Chain Guide	Steel	1	
37	Timing Chain Pin	Steel	1	
38	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
39	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
40	Timing Chain Guide	Steel	1	
41	Timing Chain Pin	Steel	1	
42	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
43	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
44	Timing Chain Guide	Steel	1	
45	Timing Chain Pin	Steel	1	
46	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
47	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
48	Timing Chain Guide	Steel	1	
49	Timing Chain Pin	Steel	1	
50	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
51	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
52	Timing Chain Guide	Steel	1	
53	Timing Chain Pin	Steel	1	
54	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
55	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
56	Timing Chain Guide	Steel	1	
57	Timing Chain Pin	Steel	1	
58	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
59	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
60	Timing Chain Guide	Steel	1	
61	Timing Chain Pin	Steel	1	
62	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
63	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
64	Timing Chain Guide	Steel	1	
65	Timing Chain Pin	Steel	1	
66	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
67	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
68	Timing Chain Guide	Steel	1	
69	Timing Chain Pin	Steel	1	
70	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
71	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
72	Timing Chain Guide	Steel	1	
73	Timing Chain Pin	Steel	1	
74	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
75	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
76	Timing Chain Guide	Steel	1	
77	Timing Chain Pin	Steel	1	
78	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
79	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
80	Timing Chain Guide	Steel	1	
81	Timing Chain Pin	Steel	1	
82	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
83	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
84	Timing Chain Guide	Steel	1	
85	Timing Chain Pin	Steel	1	
86	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
87	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
88	Timing Chain Guide	Steel	1	
89	Timing Chain Pin	Steel	1	
90	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
91	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
92	Timing Chain Guide	Steel	1	
93	Timing Chain Pin	Steel	1	
94	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
95	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
96	Timing Chain Guide	Steel	1	
97	Timing Chain Pin	Steel	1	
98	Timing Chain Sprocket	Steel	1	
99	Timing Chain Tensioner	Steel	1	
100	Timing Chain Guide	Steel	1	

Attachment XVIII

"Olefinabsorption mittels Cuprosalzlosungen - II Mitteilung"

(I. G. Leuna. Dr. Hauber report of 27 July 1942)

G.S-17

I. G. Ludwigshafen

Betreff: **Olafinabsorption mittels Cyprosalösungen - II. Mitteilung.**

Klasse

Abteilung:

Patent:

Nr.

Bericht des Herrn **an Dr. Häuber - Dr. Hagen**

vom **27. Juli 1942**

Gesehen vom Abteilungsvorstand:

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Herrn Dr. Dr. Müller-Guradi			
Herrn Dr. Fr. Winkler			
Herrn Dr. Häuber			
Herrn Dr. Hagen			
Ammoniak-Laboratorium Op			
Stickstoffbüro Op			

Aufzubewahren im Archiv des:

Eingegangen beim Archivar:

Laufende Nr. des Archivs:

STICKSTOFF-ABTEILUNG OPPAU
Versuche Dr. Fr. Winkler
Kohlenwasserstoff-Vers. Op. 198/339
(Dr. Häuber)

Dr. Häuber - Dr. Hagen :

Olefinabsorption mittels Cuprosalzlösungen -
II. Mitteilung. +)

(Bericht Nr. 90)

Oppau, den 27. Juli 1942.

+) I. Mitteilung: Aktennotiz (Nr. 67) Dr. Häuber - Dr. Hagen v. 25.3.41 :
"Die Löslichkeit niederer Monoolefine in einer
Äthanolamin-Cupronitratlauge."

Inhalts - Verzeichnis.

	<u>Seite:</u>
Einleitung.	1
1) Ammoniakalische Cuprosalzlösungen als Absorptionsmittel für Olefine.	3
2) Cuprosalzlösungen, welche organische Stickstoffverbindungen als Komplexbildner enthalten, als Absorptionsmittel für Olefine.	8
3) Äthanolamin-Cupronitratlösungen als Absorptionsmittel für Olefine.	12
4) Anwendungsgebiete für die Äthanolamin - Cupronitratlauge (halbtechnische Versuche).	16
5) Zusammenfassung.	19

In Op 198/339 (Kohlenwasserstoff-Versuche, Dr. Fr. Winkler - Dr. Häuber) werden aus gasförmigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen durch thermische Spaltung hergestellte Olefine, vor allem Äthylen, mittels einer Cupro-Salzlösung aus dem Spaltgas abgetrennt. Als Kupferlösung wurde bis 1939 die zur CO-Abtrennung in der Wasserstoffreinigung übliche Betriebslauge (ammoniakalische Cuprocarbonatlösung) verwendet, mit welcher monatelang störungsfreie Dauerversuche durchgeführt worden sind, wobei ein Olefingehalt von mehr als 95 % erreicht wurde¹⁾.

Die Notwendigkeit, die bei der Entgasung der Lauge mit den Olefinen gleichzeitig entweichenden flüchtigen Laugenbestandteile (CO₂ und NH₃) laufend wieder in den Prozeß zurückzuführen bzw. zu ersetzen und die verhältnismäßig geringe Gasmenge, die bezogen auf einen Raumteil Lauge ausgewaschen werden kann, gaben Veranlassung nach einer von flüchtigen Bestandteilen freien Kupfer(I)-Lösung von wesentlich höherer Aufnahmefähigkeit zu suchen.

Wir waren uns hierbei von vornherein im klaren, daß eine wesentliche Steigerung des Absorptionsvermögens nur durch Erhöhung des Kupfergehaltes erzielt werden kann. Konzentrierte Kupferlauge haben aber, wie aus ihrer Nichtanwendung bei der Kohlenoxydabtrennung geschlossen werden kann, verschiedene Nachteile, die ihre praktische Anwendung bisher verhinderten: leichte Zersetzlichkeit, hochliegender Erstarrungs- bzw. Kristallisationspunkt, hohe Viskosität und geringe Absorptionsgeschwindigkeit. Es galt somit eine Laugezusammensetzung zu finden, bei welcher diese Nachteile nicht oder nur wenig in Erscheinung traten.

Wir konnten uns hierbei auf die Prüfung der basischen Kupferlösungen beschränken, da die sauer reagierenden Lösungen von Cupro-halogeniden in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure oder Ammonsalz infolge der korrodierenden Wirkung als Waschlauge nicht in Betracht kamen.

- /-
- 1) Bericht (Nr.29) Dr. Häuber-Dr. Hirschbeck vom 1.7.38:
"Herstellung von konzentrierten gasförmigen Olefinen (insbes. Äthylen) aus gasförmigen oder verdampfbaren Paraffinkohlenwasserstoffen nach Dr. Häuber, Oppau."
Aktennotiz Nr.40 Dr. Häuber-Dr. Hirschbeck vom 19.7.39:
"Olefinanreicherung durch Kupferlaugewäsche nach Dr. Häuber.
- Versuche bei verschiedenen Gas- und Laugebelastungen der Waschanlage." -

Untersuchungen über die Olefinabsorption in konzentrierten Cuprosalzlösungen, d.h. in Lösungen, die mehr als 10 ccm Cu(I) 100 cm³ enthalten, sind unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht worden. Eine Zeitschriftenliteratur gibt es auf dem Gebiet der Olefinabsorption mit Kupfersalzlösungen so gut wie überhaupt nicht. Außer der älteren Arbeit von Manchot und Brandt ¹⁾, in welcher der Einfluß des Kupfergehaltes auf die Äthylenabsorption in verdünnten salzsauren und ammoniakalischen CuCl-Lösungen untersucht wird, sind nur noch zwei Arbeiten von Tropsch und Mattox ²⁾ und Gilliland und Mitarbeiter ³⁾ bekannt, die sich indessen mit der Reaktion zwischen Olefinen und festen Cuprohalogeniden befassen. Die Patentliteratur ⁴⁾ zählt demgegenüber zwar eine größere Zahl von Patentschriften über die Olefinabsorption in Kupferlaugen auf. Es handelt sich hierbei indessen um Laugen, die meist erheblich unter 10 g Kupfer in 100 cm³ Lauge enthalten.

-/-

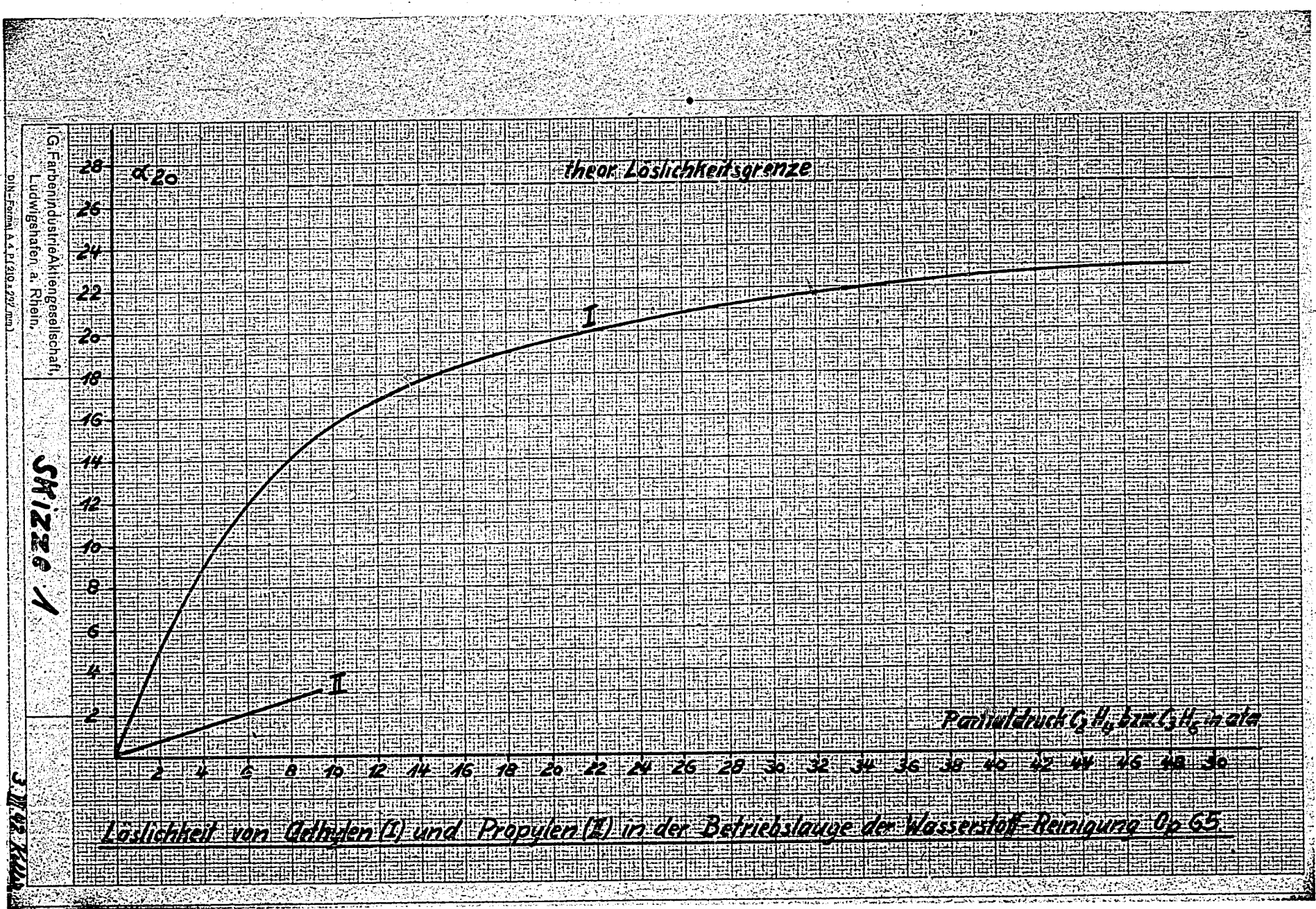
1) Ann. 370, 286 (1909).

2) J. Am. Chem. Soc. 57, 1102 (1935).

3) J. Am. Chem. Soc. 61, 1960 (1939).

4) Vergl. hierzu den Bericht der K.W.-Versuche Nr. 45 vom 15.10.39: (Dr. Häuber - Dr. Hirschbeck - Dr. Hagen) :

" Die Patentliteratur auf dem Gebiet der Zerlegung gasförmiger Kohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Abtrennung gasförmiger Olefine. "



1.) Ammoniakalische Cuprosalzlösungen als Absorptionsmittel für Olefine.

Wie einleitend bereits erwähnt, verwendeten wir bisher als Waschlauge die ammoniakalische Cuprocarbonatlauge der Wasserstoffreinigung Op 65.

Eine solche Lauge von der damals üblichen Zusammensetzung

Cu (I)	=	7,7 g/100 ccm
Cu (II)	=	1,0 "
NH ₃	=	8,5 "
CO ₂	=	10,0 "

absorbiert bei 20° und Normaldruck 3,1 Raumteile ¹⁾ Äthylen oder 0,5 Raumteile Propylen, während Butylen unter diesen Bedingungen nicht messbar gelöst wird. Da nach den Untersuchungen von Manchot und Brandt ²⁾ von einem Mol Cu ein Mol Olefine gebunden wird, kann eine Lauge der obigen Zusammensetzung maximal 27,1 Raumteile Olefingas aufnehmen. Unter Normaldruck tritt also nur ein kleiner Teil des Kupfers in Reaktion und zwar ein umso kleinerer Bruchteil, je größer das Molgewicht des Olefins ist. Auch unter ziemlich hohem Druck wird aber keine volle Sättigung erreicht, wie Skizze 1 für Äthylen (Kurve I) und für Propylen (Kurve II) nach bei 20° durchgeführten Versuchen zeigt. ³⁾ Die Äthylenkurve erreicht auch bei 50 atm noch nicht theoretische Sättigungsgrenze. Bei der Propylenkurve ist, soweit die bis zum Sättigungsdruck des Propylens bei 20° durchgeführten Versuche dies erkennen lassen, überhaupt keine Annäherung an den theoretischen Grenzwert festzustellen. Wurden an Stelle von Reinäthylen Äthylen-Stickstoff-Gemische mit 20 % und 50 % Äthylengehalt verwendet, so löste sich das Äthylen gemäß seinem Partialdruck ebenfalls nach Kurve I. Stickstoff wurde nicht gelöst. Auch andere Inertgase wie Wasserstoff und Methan bleiben nach Tabelle 1 praktisch ungelöst.

-/-

- 1) Alle in diesem Bericht angegebenen Löslichkeitswerte sind auf 0° u. 760 Torr umgerechnet. In den nachfolgenden Tabellen sind die Absorptionswerte der Laugen allgemein mit 20 bezeichnet. Diese Zahl bedeutet die bei 20° Versuchstemperatur von einem R.-Teil Lauge absorbierten R.-Teil Olefingas, auf 0° und 760 Torr umgerechnet. Falls nicht anders angegeben bezieht sich der Wert auf die Löslichkeit von Äthylen, das als Testolefin verwendet wurde, bei ca. 1 ata und 20°.
- 2) Ann. 370, 286 (1909).
- 3) Die Bestimmungen wurden in einer von Dr. Steinheil beschriebenen Apparatur ausgeführt; vgl. den Ber. Dr. Steinheil vom 11.10.37: "Untersuchungen über die CO-Aufnahme von Kupferlösungen im Hinblick auf die CO-Reinigung des NH₃-Synthesegases."

Tabelle 1

Gas	atü	α 20
Wasserstoff	10	0,0
"	50	0,3
Methan	10	0,1
"	50	0,6

Auf der geringen Löslichkeit der Inertgase beruht die hohe Selektivität der ammoniakalischen Cuprocarbonatlauge.

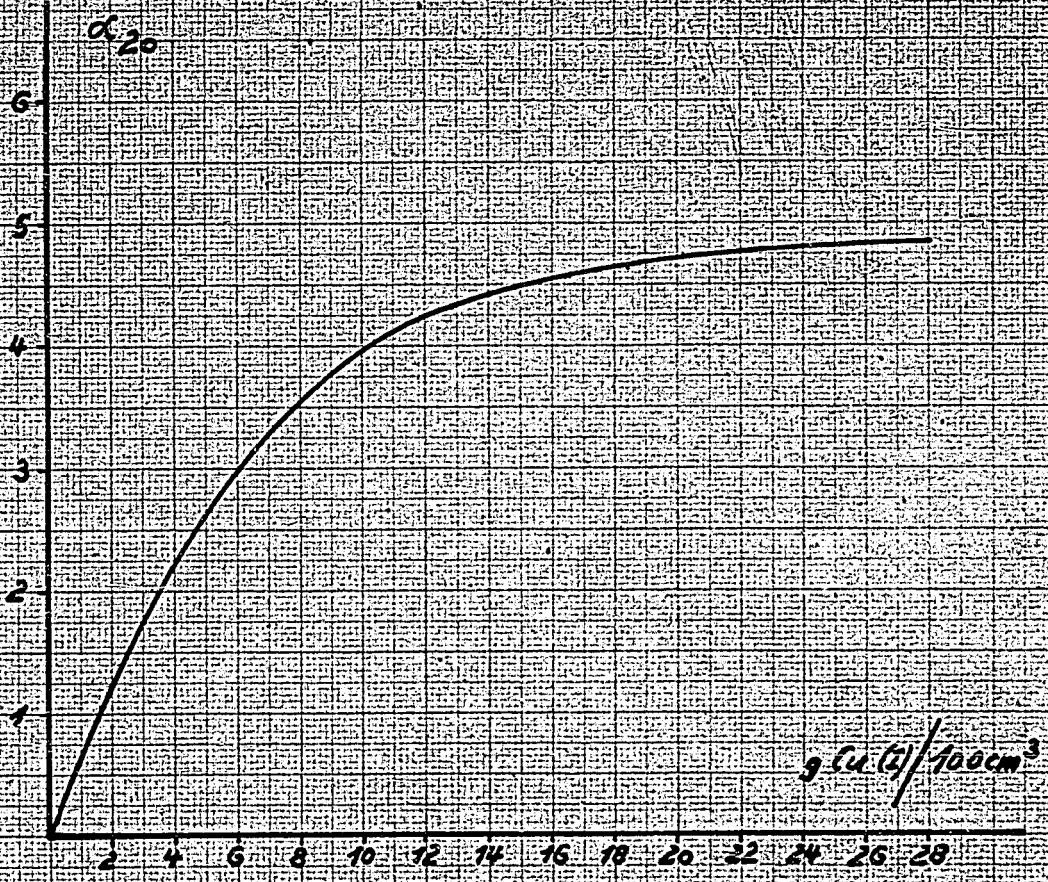
Wir versuchten nun als erstes, die Aufnahmefähigkeit der Carbonatlauge durch Änderung ihres Kupfergehaltes zu verbessern, weil hiervon die Absorptionsfähigkeit in erster Linie abhängig ist. Man erkennt diese Abhängigkeit leicht beim Verdünnen der Betriebslauge, wobei der α -Wert dem immer geringer werdenden Cu(I)-Gehalt entsprechend ständig weiter abnimmt (Tabelle 2). Wie aber aus der letzten Spalte von Tabelle 2 hervorgeht, sinkt die Absorption

Tabelle 2

Wasserzusatz (R.-Teile Wasser je R.-Teil Lauge)	Cu(I) - Geh. (g/100 ccm)	α 20	Ltr. C ₂ H ₄ Mol Cu(I)
-	7,7	3,13	2,59
1/3	5,8	2,66	2,92
1	3,9	2,06	3,36
3	1,9	1,52	5,08

nicht genau proportional mit der Verdünnung; bezogen auf den Kupfergehalt absorbieren die verdünnten Lösungen relativ stärker als die konzentrierten. Manchot und Brandt, die dasselbe bei CuCl-Lösungen beobachteten, haben festgestellt, daß die in der letzten Spalte dargestellte Verhältniszahl mit wachsender Verdünnung dem Grenzwert 22,4 zustrebt. Wenn auch nach diesen Versuchen eine Erhöhung des Kupfergehaltes der Betriebslauge keine proportionale Absorptionssteigerung zur Folge haben kann, so war doch immerhin eine merkliche Zunahme der Aufnahmefähigkeit zu erwarten.

Der Kupfergehalt der Betriebslauge kann nun nicht einfach dadurch erhöht werden, daß man eine zusätzliche Kupferoxydmenge zur Auflösung bringt, denn die Lauge ist hieran nahezu gesättigt. Nach den



Löslichkeit von Äthylen in ammoniakalischer Cupro-
carbonatlösung in Abhängigkeit von der Cu (I)-
Konzentration.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

Skizze 2

3.11.42. K.W.

DIN-Format A 4 (120 x 227 mm)

Untersuchungen von Dr. Steinheil ist eine gleichzeitige Erhöhung des Ammoniak- und Kohlensäuregehaltes notwendig. Zur Gewinnung einer kupferreicheren Carbonatlauge sättigten wir deshalb 20%iges Ammoniakwasser mit Ammonkarbonat und mit nach Dybina ¹⁾ hergestelltem Kupferoxydul durch Schütteln des Gemisches bei Normaltemperatur unter Luftabschluß. Die erhaltene Lösung der nachstehenden Zusammensetzung:

Cu (I)	=	19,3	g/100	ccm
Cu (II)	=	5,0	"	"
NH ₃	=	17,3	"	"
CO ₂	=	26,3	"	"

absorbierte trotz ihres 2,5-fachen Cu(I)-Gehaltes nur 1,5-mal so viel Äthylen (Sättigungswert bei Normaldruck) wie die übliche Betriebslauge. Daß diese relativ schlechte Aufnahmefähigkeit lediglich eine Folge der hohen Konzentration ist, ergibt sich daraus, daß beim Verdünnen der Lösung auf den Cu(I)-Gehalt der Betriebslauge deren Aufnahmefähigkeit und bei noch stärkerer Verdünnung die Verdünnungswerte der Tabelle 2 wiedererhalten wurden. Aus Skizze 2, wo die bei den Carbonatlösungen gemessenen α -Werte in Abhängigkeit vom Cu(I)-Gehalt (=c) graphisch dargestellt sind, erkennt man, daß der α -Wert mit steigender Kupferkonzentration immer weniger zunimmt und schließlich bei der Konzentration $c = 25$ g/100 ccm nicht weiter ansteigt. Bei unter Normaldruck und Normaltemperatur durchgeführter Olefinabsorption ist danach eine Steigerung des Kupfergehaltes der Carbonatlösung über 25 g/100 ccm hinaus zwecklos.

Die starke Krümmung der "Verdünnungskurve" (Skizze 2) läßt das Cuprocarbonat als Basis einer konzentrierteren Waschlage nicht geeignet erscheinen und es erhob sich die Frage, ob es nicht für unsere Zwecke günstigere Cuprosalze gibt, deren Verdünnungskurven bis in höhere Konzentrationsbereiche steil ansteigen.

Um diese Fragen zu beantworten, stellten wir von einer möglichst großen Zahl von Cuprosalzen konzentrierte ammoniakalische Lösungen her. Die Herstellung erfolgte durch Auflösen von Kupferoxydul und Ammonsalz in wässrigem Ammoniak. Je nach Art des verwendeten Ammonsalzes kann man dabei Cuprosalzlösungen der verschiedensten Säuren gewinnen. Da nach Vorversuchen umsomehr Oxydul gelöst wird, je höher der Ammoniak- und Ammonsalzgehalt der Lösung ist, so verwendeten wir

1) Z.chem.Ind. (russ.) 15. Nr. 11.57. Nov.1938 -
C. 1939 II, S. 1347

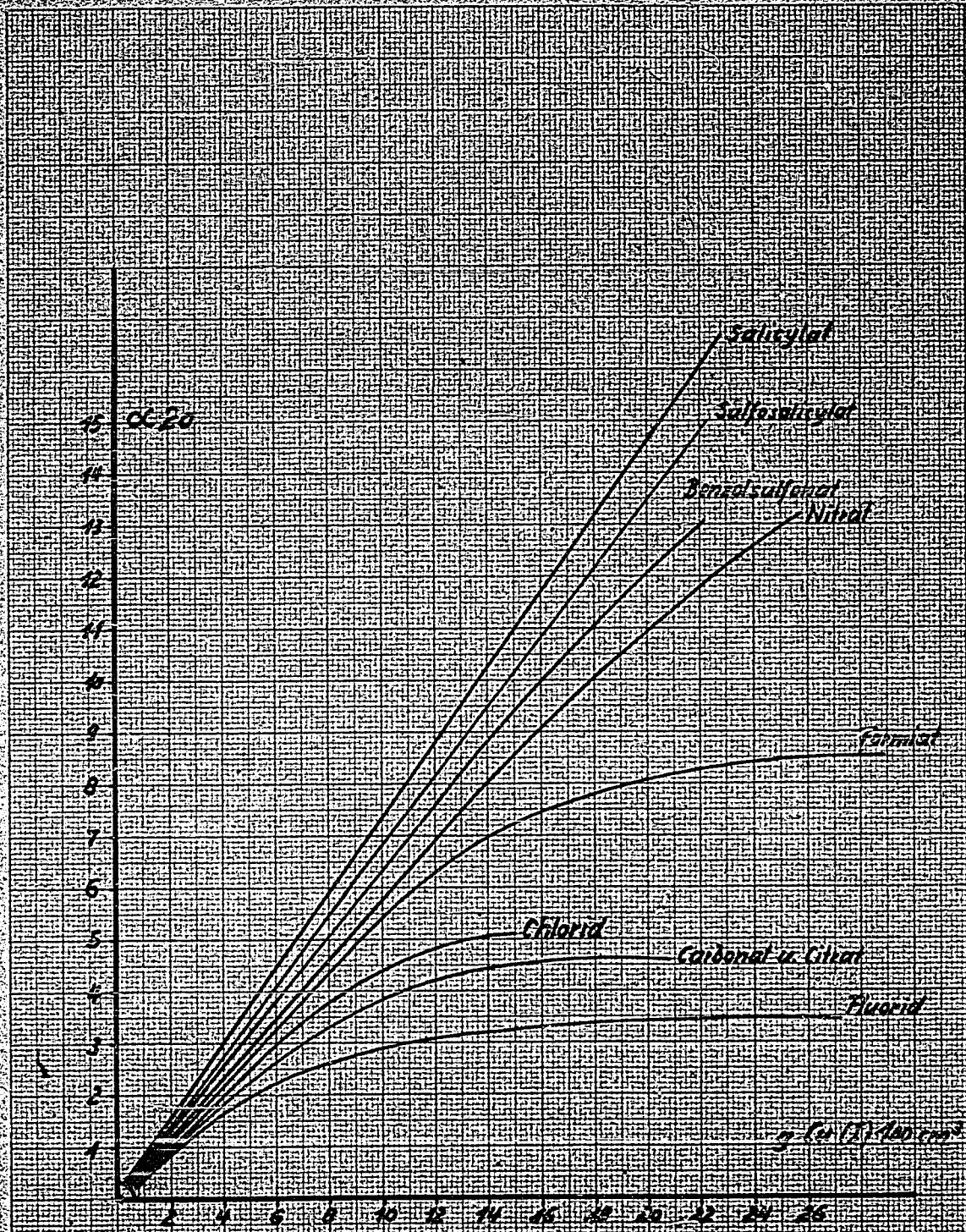
20%iges Ammoniakwasser und sättigten durch Schütteln bei Normaltemperatur unter Luftabschluß mit Kupferoxydul und dem Ammonsalz der Säure des gewünschten Cuprosalzes. Im ganzen wurden ammoniakalische Lösungen von 29 verschiedenen Cuprosalzen hergestellt. In einigen Fällen (Nr.1, 3-5 und 7 in Tabelle 3) löste sich allerdings fast nichts vom angewandten Oxydul. Die bei Normaldruck und 20° mit Athylen als Testgas gemessenen α -Werte der verschiedenen Lösungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Nr.	Cuprosalz	α 20	Nr.	Cuprosalz	α 20
1	Rhodanid	1,28	16	Nitrobenzoat	5,88
2	Sulfit	1,60	17	Oxalat	6,90
3	Sulfat	2,00	18	Glykokollat	7,46
4	Perchlorat	2,44	19	Azetat	8,32
5	Ferrocyanid	2,60	20	Formiat	8,60
6	Glykolat	2,80	21	p-Oxybenzoat	9,16
7	Bromid	3,28	22	Phenylazetat	10,00
8	Fluorid	3,28	23	Sulfanilat	10,28
9	Metavanadinat	4,00	24	Benzolsulfonat	11,04
10	Phthalat	4,45	25	Anthranilat	11,80
11	Carbonat	4,55	26	Benzoat	11,80
12	Chlorid	4,87	27	Nitrat	12,44
13	Zitronat	5,04	28	Sulfosalicylat	14,20
14	Acrylat	5,50	29	Salicylat	14,80
15	Phenolat	5,55			

Die Tabelle zeigt, daß der größte Teil der dargestellten Lösungen eine erheblich höhere Aufnahmefähigkeit besitzt als die gesättigte Carbonatlösung (Nr.11).

Die bis dreimal so hohen Absorptionswerte erklären sich nicht durch einen entsprechend höheren Kupfergehalt der Lösungen, wie man an den Beispielen in Tabelle 4 ersieht; es kommen also spezifische Einflüsse des Anions hinzu.



Absorptionsfähigkeit für Gelbtönen bei H-Druck und ca. von ammoniakalischen Lösungen verschmeibter Kupfersalze.

Tabelle 4

Nr.	Cuprosalz	Gesamt-Cu g/100 ccm	Cu (I) g/100 ccm	α 20
1	Fluorid	30,4	26,4	3,56
2	Carbonat	24,3	19,3	4,55
3	Chlorid	17,8	15,4	4,87
4	Zitrat	26,9	23,7	5,04
5	Formiat	31,1	28,1	8,60
6	Benzolsulfonat	21,4	18,1	11,04
7	Benzoat	20,2	18,1	11,80
8	Nitrat	24,5	23,6	12,44
9	Sulfosalicylat	23,8	21,1	14,20
10	Salicylat	23,1	20,2	14,80

Um die gesuchte Abhängigkeit des α -Wertes von der Cu(I)-Konzentration festzustellen, verdünnten wir die Lösungen mit steigenden Wassermengen. Dabei ergab sich überraschenderweise, daß der α -Wert der stark absorbierenden Lösungen fast proportional mit der Verdünnung abnimmt, während bei den schwach absorbierenden stark gekrümmte, der Carbonatkurve von Skizze 2 ähnliche "Verdünnungskurven" erhalten werden. Je höher der α -Wert der konzentrierten Lösung ist, umso mehr nähert sich ihre Verdünnungskurve einer durch den Koordinatenursprung laufenden Geraden, wie man aus der graphischen Darstellung der Skizze 3 ersieht. Die Verdünnungskurven lagern sich deshalb entsprechend der Reihenfolge in Tabelle 4 übereinander.

Es ist noch zu erwähnen, daß die Krümmungsstärke einer Verdünnungskurve nicht allein von der Art des Cuprosalzes abhängig ist. Auch der Neutralsalzgehalt ist von Einfluß. Verwendet man nämlich bei der oben beschriebenen Herstellungsmethode geringere, zur Sättigung nicht ausreichende Ammonsalmengen, so erhält man zwar Lösungen mit kleinerem α -Wert, da der Cu-Gehalt der gesättigten Laugen dann nicht mehr erreicht wird; bei allen Cuprosalzlösungen aber, deren gesättigte Lösung eine stark gekrümmte Verdünnungskurve liefert, ist die Verdünnungskurve der neutralsalzärmeren Lösung nunmehr weniger stark gekrümmt. Bei den Cuprosalzen, deren gesättigte Lösungen schon nahezu eine gerade Verdünnungskurve liefern, ist eine Änderung im Neutralsalzgehalt praktisch ohne Einfluß. Zusammenfassend ist daher über den Neutralsalzeffekt zu sagen, daß er zwar geringe Verschiebungen, aber keine grundsätzliche Änderungen im Bild von Skizze 3 hervorruft. In keinem Fall konnte durch Veränderung der Neu-

trialsalzgehaltes der Lösungen 1 - 4 die hohe Aufnahmefähigkeit der Lösungen 6 - 10 erreicht werden.

Es fällt auf, daß sich unter den Lösungen mit stark gekrümmter Verdünnungskurve diejenigen Cuprosalze befinden, welche zu anionischen Komplexbildungen, zumindest zu Molekülassoziationen neigen (CuCl , Cu F !). Erhöhung der Konzentration, sowohl des Kupfersalzes selbst (Autokomplexe) als auch des Neutralsalzes (Heterokomplexe), fördert allgemein die Komplexbildung. Wahrscheinlich beruht das relativ schlechte Absorptionsvermögen der konzentrierten Lösungen 1 - 4 auf solchen Komplexbildungen. In verdünnten Lösungen sind die Komplexe weitgehend aufgespalten, weshalb die Absorptionsunterschiede zwischen den verschiedenen Cuprosalzen mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr verschwinden.

Wenn somit auch im Cuprosalicylat, -nitrat, -benzoat usw. geeignete Salze für konzentriertere Kupferlaugen gefunden wurden, so ließen andererseits der hochliegende Kristallisationspunkt und die hohe NH_3 -Tension dieser Lösungen eine praktische Verwendung bedenklich erscheinen. Es wurde deshalb versucht, die Laugen dadurch zu stabilisieren, daß der Ammoniak durch eine Base ersetzt wird, welche nicht flüchtig ist und deren Salze eine so hohe Löslichkeit haben, daß sich erst weit unter 0° Salz auszuscheiden beginnt. Über die hierzu durchgeführten Versuche wird im nächsten Abschnitt berichtet.

2.) Cuprosalzlösungen, welche organische Basen als Komplexbildner enthalten, als Absorptionsmittel für Olefine.

Cuprosalzlösungen, welche organische Basen enthalten, sind schon in der Patentliteratur beschrieben. Doch sind die meisten der verwendeten Basen für unsere Zwecke ungeeignet. Die Nachteile bestehen teils in ungenügender Selektivität indem auch gesättigte Kohlenwasserstoffe gelöst werden, teils darin, daß sich beständige Kupferlösungen der erstrebten hohen Konzentration nicht herstellen lassen. Die Anforderungen, welche eine brauchbare Base erfüllen muß, sind nämlich :

1. Geringer Dampfdruck (hoher Siedepunkt).
2. Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen (wichtig bei der Entgasung der Waschlauge).
3. Hohe Wasserlöslichkeit der Salze (tiefer Erstarrungspunkt der konzentrierten Lösungen).
4. Geringes Lösungsvermögen für gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Weil die Base die Bedingungen 1) und 2) erfüllen muß, war die Herstellung ammoniakfreier Kupferlaugen dadurch gegeben, daß die im vorigen Abschnitt beschriebenen ammoniakhaltigen Lösungen mit der organischen Base "umgekocht" wurden. Da das Molyvolumen der organischen Basen meist erheblich größer ist als das des Ammoniaks, mußte die Lösung gleichzeitig mehr oder weniger eingeengt werden, wenn die neue Lösung dieselbe Kupferkonzentration haben sollte. Die ammoniakfreie Lösung war also stets wasserärmer. In einigen Fällen war es sogar möglich, durch Einengen noch höhere Kupferkonzentrationen als in der Ausgangslösung zu erhalten. Die Darstellungsmethode war also zugleich eine scharfe Stabilitätsprobe. Die organischen Stickstoffverbindungen, mit denen Umkochversuche durchgeführt wurden, zunächst ohne Rücksicht auf Punkt 4, entstammten folgenden Klassen :

- 1.) hochsiedende aliphatische und ammoniakalische Amine (Äthylendiamin, Benzylamin, Anilin, Pyridin).
- 2.) Oxyalkylamine (Mono-, Di-, Triäthanolamin, Propanolamin, Methyl-diäthanolamin, Aminodiglykol).
- 3.) Säureamide (Formamid, Harnstoff).
- 4.) Aminosäuren (Glykokoll).

Als Testlösung wurde die konzentrierte ammoniakalische Cupronitratlösung Nr.8 von Tabelle 4 verwendet. 100 ccm dieser Lösung wurden mit der dem gelösten Ammoniak äquivalenten Menge der organischen Base versetzt und unter gewöhnlichem Druck bis auf das ursprüngliche Volumen eingeengt. Der größte Teil der Basen erwies sich als wenig geeignet. Ein Teil der Lösungen zersetzte sich unter Abscheidung metallischen Kupfers schon in der Kälte (Äthylendiamin) oder beim Erhitzen (Formamid, Glykokoll). Ein anderer Teil schied beim Kochen gelbes Cuprohydroxyd aus (Benzylamin, Pyridin). Die mit Pyridin, Harnstoff, Methyl-diäthanolamin und Triäthanolamin erhitzten Proben kristallisierten nach dem Erkalten aus oder wurden ganz fest. Die mit Diäthanolamin umgekochte Lösung war sehr viskos. Dagegen lieferten einwandfreie Lösungen Aminodiglykol, Propanolamin und vor allem Monoäthanolamin. Als dann die weitere Prüfung der Lösungen ergab, daß die mit Monoäthanolamin hergestellte Lauge ein außerordentlich hohes Absorptionsvermögen für Olefine besitzt (vergl. Tabelle 5), gesättigte Kohlenwasserstoffe aber nicht löst und erst bei sehr tiefen Temperaturen (-30°) Salz ausscheidet, beschränkten wir uns bei den weiteren Versuchen auf die Verwendung dieser Base.

Nach den mit der ammoniakalischen Cuprocarbonatlösung durchgeführten Vorversuchen prüfen wir nun auch die übrigen, gesättigten ammoniakalischen Cuprosalzlösungen auf ihre Umkochbarkeit mit Monoäthanolamin, wobei wir soweit als möglich einzuengen versuchten. Grundsätzlich gelang das "Umkochen" bei allen untersuchten Lösungen. Während aber die Nitratlösung bis auf ca. 120° erhitzt werden konnte, schieden die meisten anderen schon zwischen 100 und 110° gelbes Oxydul aus. Der Versuch wurde dann abgebrochen. Aus diesem Grund ist der Kupfergehalt der Athanolaminlaugen von Tabelle 5 meist geringer als in Tabelle 4. Die höchste Stabilität neben der Nitratlösung besaß die Chloridlösung. Durch Zusatz von mehr Neutralsalz kann der Zersetzungspunkt noch weiter hinausgeschoben werden (Nr. 12). Aufnahmefähigkeit und Kupfergehalt von einigen der erhaltenen Lösungen sind in Tabelle 5 angegeben.

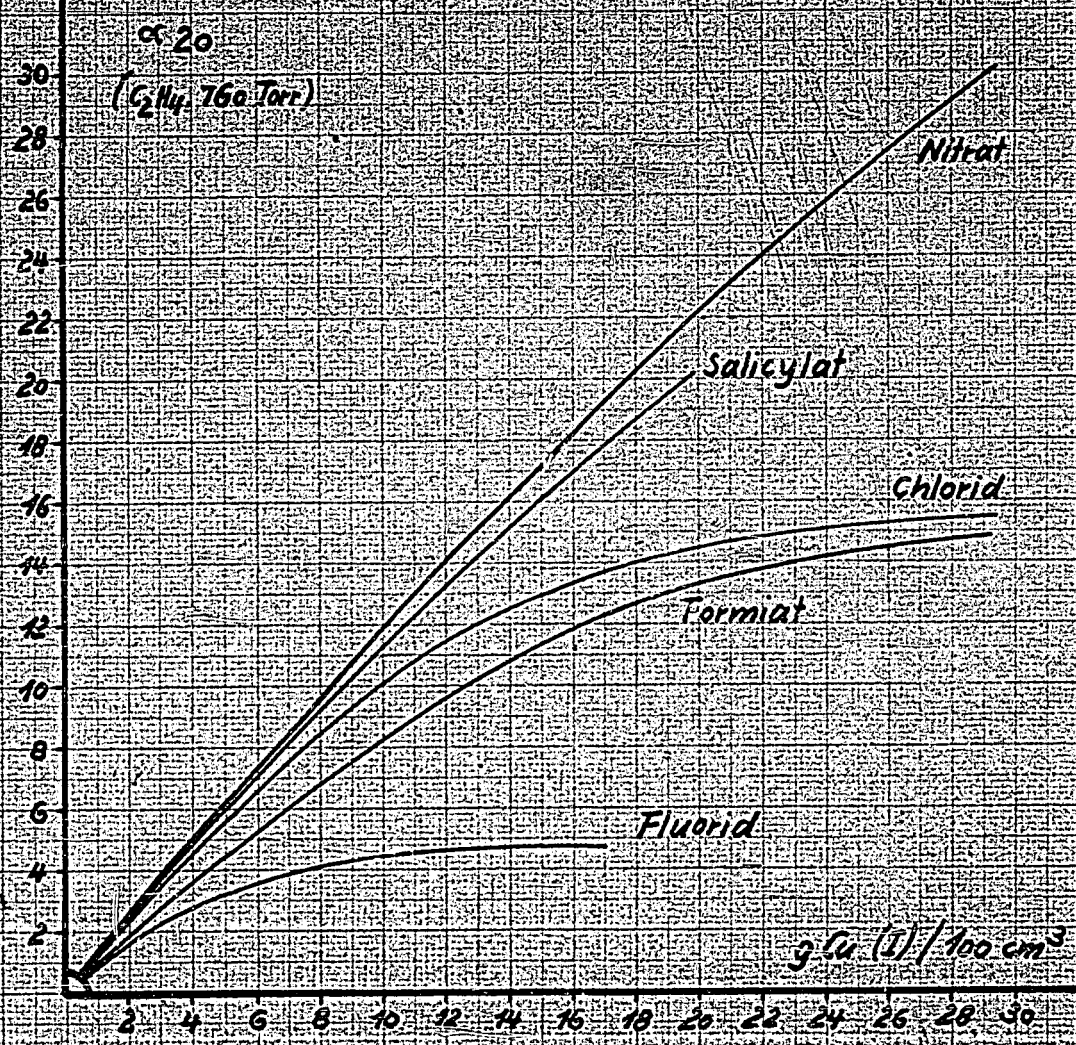
Tabelle 5 .

Nr.	Cuprosalz	Ges.-Cu g/100 ccm	Cu(I) g/100 ccm	α 20
1	Fluorid	19,2	16,2	4,8
2	Carbonat	-	-	7,1
3	Oxalat	-	-	9,8
4	Benzoat	17,8	-	11,8
5	Sulfanilat	16,1	-	12,5
6	Anthranilat	-	-	12,6
7	Chlorid	24,5	21,0	14,7
8	Formiat	28,5	27,0	14,9
9	Benzolsulfonat	16,5	15,1	16,6
10	Salicylat	19,8	18,1	19,6
11	Nitrat I	23,2	21,5	23,4
12	Nitrat II +)	31,2	29,8	29,6

Daß auch hier wieder spezifische Einflüsse des Anions eine Rolle spielen, konnte an Hand der Lösungen 7 und 11 nachgewiesen werden. Diese beiden Lösungen waren nämlich nicht nur in Bezug auf den Cu(I)-Gehalt, sondern auch hinsichtlich aller anderen Bestandteile übereinstimmend zusammengesetzt, soweit eine solche Übereinstimmung bei den verschiedenen Molgewichten von NO₃ und Cl überhaupt möglich ist. Überdies waren die physikalischen Eigenschaften etwa gleich. Beide Lösungen sind in Tabelle 6 einander gegenübergestellt.

+) enthält zusätzliche 10 Gew. % NH₄HO₃

SA



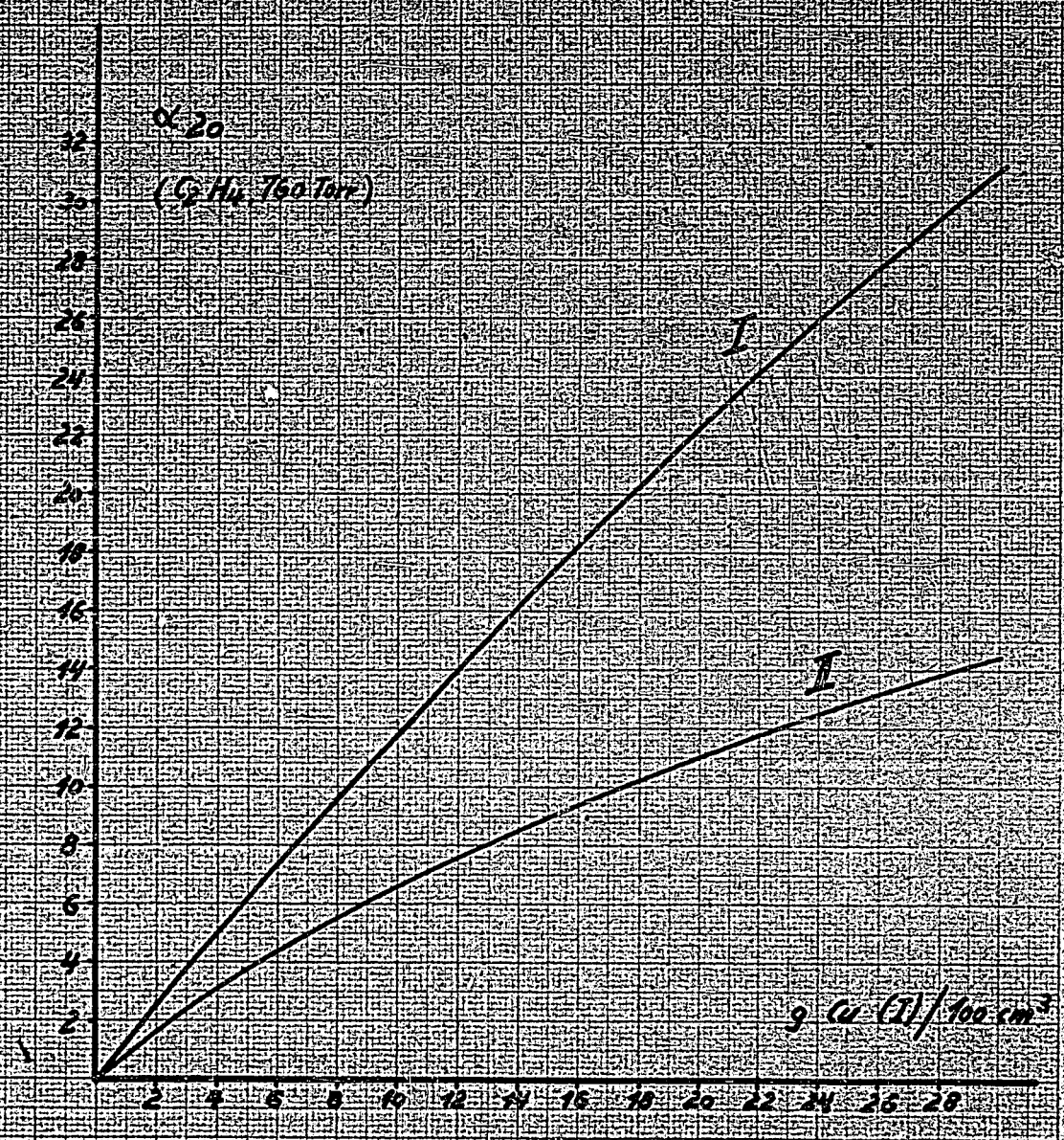
Aufnahmefähigkeit einiger Aethanolaminlösungen
für Aethylen bei Normaldruck und 20°

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Skizze 4

18.1.42 Kellner

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)



Absorptionsfähigkeit von Cuprammoniumsulfat, die
Äthanolamin (I) bzw. Ammoniak (II) als Base
enthalten.

Tabelle 6

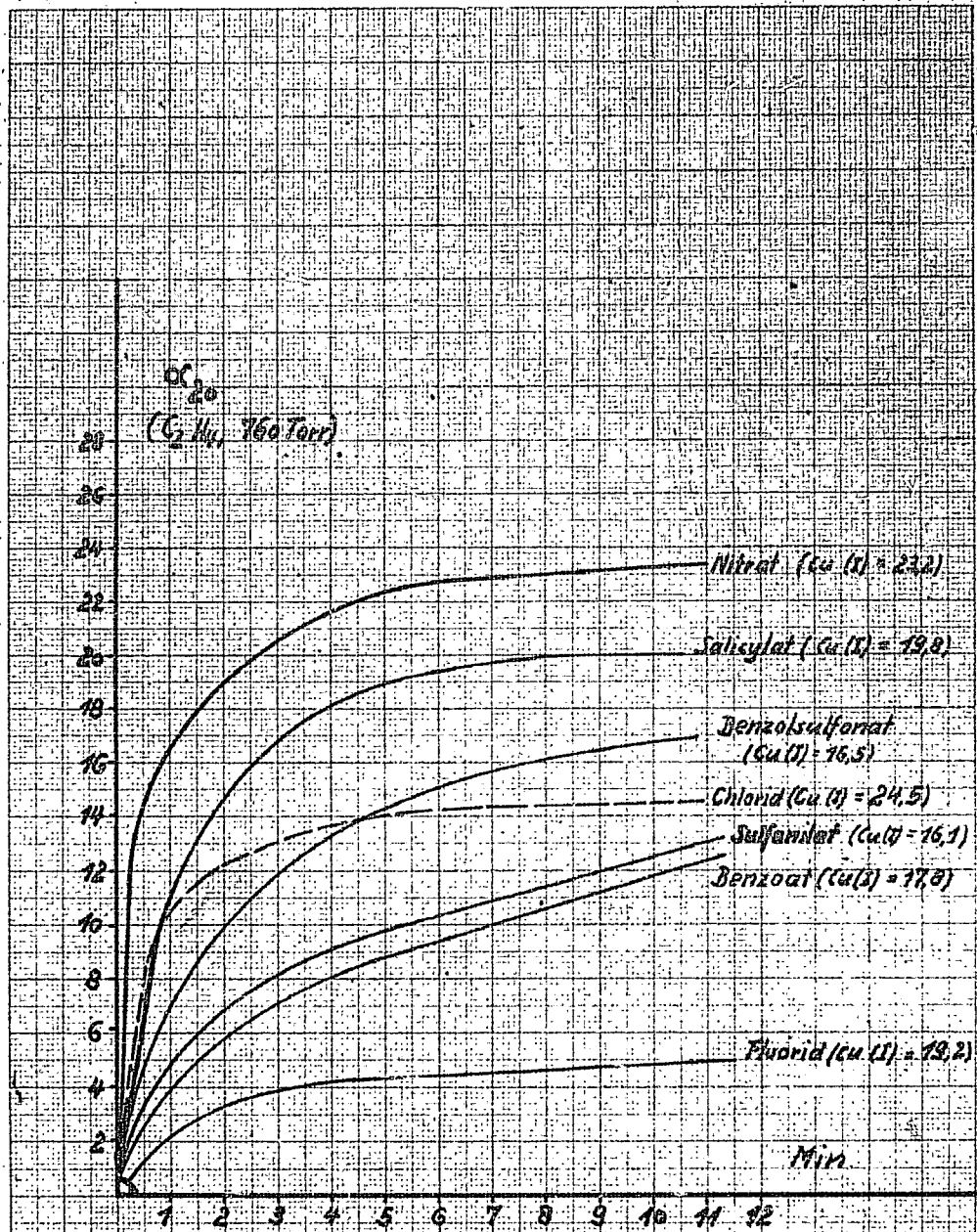
	Cuprechlorid (Nr.7)	Cupronitrat (Nr.11)
α 20	14,7	23,4 ccm C ₂ H ₄ /ccm Lsg.
Dichte 20°	1,35	1,39 g/ccm
Viskosität 20°	1,77	1,65 OE
Gesamt-Cu	3,85	3,65 Mol/ltr.
Cu (I)	3,30	3,38 "
Cl' bzw. NO ₃ '	5,01	4,84 "
C ₂ H ₇ ON	8,99	8,83 "
H ₂ O	21,17	17,40 "

Die Lösungen von Tabelle 5 wurden nun wieder mit Wasser verdünnt. Dabei ergaben die Laugen 1, 7, 8, 10 und 11 die in Skizze 4 dargestellten Verdünnungskurven. Vergleicht man diese Skizze mit der Skizze 3, so zeigt sich, daß die Reihenfolge der Cuprosalzlösungen in beiden Fällen etwa die gleiche ist, daß jedoch die α -Werte der Laugen in Skizze 4 erheblich höher liegen. Im Fall der Nitratlösung beträgt die Absorptionssteigerung etwa 100 % (vgl. Skizze 5). Zu den schon erwähnten Vorteilen des Äthanolamins kommt somit der weitere hinzu, daß diese Base dem von ihr komplex gebundenen Cu(I) ein erhöhtes Absorptionsvermögen erteilt. +) Maximal kann jedoch eine Äthanolaminlauge nicht mehr Olefin binden als eine Ammoniaklauge gleicher Kupferkonzentration, nämlich 1 Mol Olefine je Mol Cu(I) (vgl. Skizze 9).

Nur ein scheinbarer Nachteil der Äthanolaminlaugen ist die im Vergleich zu Ammoniaklaugen größerer Löslichkeit für gesättigte Kohlenwasserstoffe. So löste z.B. eine Äthanolamin-Cupronitratlauge bei 10 Atm. 0,4 R.-Teile Methan, während die ammoniakalische Carbonatlösung unter diesem Druck 0,1 R.-Teile aufnahm. Da aber auch die Olefinlöslichkeit um ein mehrfaches größer geworden ist, so wirkt die erhöhte Löslichkeit für Paraffingase kaum verschlechternd auf die Selektivität, die durch das Verhältnis der gelösten Olefinmenge zur gelösten Paraffinmenge bestimmt wird. Als Beispiel sei die Trennung eines Gemisches von 30 % Äthylen und 70 % Methan unter 10 at Gesamtdruck mit der Äthanolamin-Cupronitratlauge Nr. 11 (Tabelle 5) ausgeführt:

Löslichkeit für Äthylen bei 3 at : 50 R.-Teile
 " " Methan " 7 at : 0,3 R.-Teile
 Demnach Lösungsverhältnis C₂H₄ : CH₄ = 100 : 0,6
 Äthylengehalt des gelösten Gases : 99,4 %

+). Das Absorptionsvermögen des Äthanolamins selbst ist gering (α 20 = 0,5). In 50%iger Verdünnung mit Wasser oder in einer inaktiven Salzlösung ist es praktisch gleich Null.



Absorptionsgeschwindigkeiten verschiedener
Aethanolaminlaugen.

Ein wirklicher Nachteil der Athanolaminlauge ist dagegen die im Vergleich zu den Ammoniaklauge geringere Absorptionsgeschwindigkeit. Sie ist durch die höhere Viskosität bedingt. Infolgedessen ist die Überlegenheit der Athanolaminlauge hinsichtlich der Aufnahmefähigkeit beim technischen Waschprozeß nicht so groß, wie es nach der Höhe des α -Wertes scheinen könnte. Da die Unterschiede in der Absorptionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Athanolaminlauge sehr erheblich sind, so mußte dieser Faktor nunmehr Berücksichtigung finden. Zum Unterschied vom α -Wert (Sättigungswert) ist die Absorptionsgeschwindigkeit von der Sättigungsweise (Schütteln, Einleiten, Turmberieselung) stark abhängig. Wir bestimmten sie durch fortlaufende Ablesung des beim Schütteln einer Probe in der Bunteburette absorbierten Gasvolumens. Skizze 6 zeigt die auf diese Weise erhaltenen Absorptionsgeschwindigkeitskurven einiger Lösungen von Tabelle 5. Die Unterschiede sind danach ganz erheblich. Am schnellsten absorbiert die Nitratlauge.

Die Nitratlauge besaß auch die geringste Viskosität. Eine nur wenig höhere Viskosität wurde bei der Chloridlauge gemessen, während die Viskositäten der anderen Lösungen meist wesentlich größer waren, wie folgende Beispiele zeigen :

Lauge Nr. 11 (Nitrat)	:	1,65 °E bei 20°
" " 7 (Chlorid)	:	1,77 "
" " 8 (Formiat)	:	2,37 "
" " 10 (Salicylat)	:	3,87 "

Als Schlußresultat dieser Untersuchungsreihe ergibt sich somit, daß die Athanolamin-Cupronitratlauge allen gestellten Ansprüchen am besten gerecht wird.

Die Lauge wurde unter O.Z. 12 376 (Verwendung zur Olefinabtrennung) und O.Z. 12 833 (Verwendung zur Kohlenoxydabtrennung) zum Patent angemeldet.

3.) Athanolamin-Cupronitratlösungen als Absorptionsmittel für Olefine.

Nachdem die bisherigen Versuche die Vorteile von Athanolamin-Cupronitratlösung gezeigt hatten, war noch zu prüfen, welche ihre günstigste Zusammensetzung ist.

Die Bestandteile der Lauge sind :

Cupronitrat
Cuprinitrat
Monoäthanolamin
Monoäthanolammonnitrat
Wasser
(Ammoniak bezw. Ammonnitrat).

Der Gehalt an freiem Athanolamin muß mindestens 2 Mol je Mol gelöstes Kupfer betragen. Dies steht wahrscheinlich damit im Zusammenhang, daß einwertiges Kupfer die Koordinationszahl 2 hat. Lösungen mit geringerem Athanolamingehalt zersetzen sich unter Oxydulausscheidung (Hydrolyseerscheinung). Lösungen mit höherem Athanolamingehalt sind zwar durch eine noch größere Stabilität ausgezeichnet, absorbieren aber schlechter. Ersetzt man schließlich auch noch das Wasser durch Athanolamin +), verwendet es also zugleich als Lösungsmittel, so erhält man Laugen von außerordentlich großer Absorptionsträgheit.

Der Gehalt an Athanolammoniumnitrat ("Neutralsalz") dient zur Aufrechterhaltung der Stabilität. Wir fanden, daß 0,1 bis 0,2 Mol je Mol gelöstes Kupfer ausreichen, um die Lauge in der Kälte unverändert zu lassen. Bei längerem Erhitzen auf 50° und darüber tritt jedoch ein gelber Niederschlag auf, besonders dann, wenn die Lauge olefinhaltig ist. Durch Erhöhung des Neutralsalzgehaltes auf ca. 0,5 Mol je Mol Cu erhielten wir Lösungen, die bei Temperaturen um 50° auch in Gegenwart von Äthylen kein Oxydul mehr ausschieden. Der erhöhte Neutralsalzgehalt erniedrigt allerdings den α -Wert der Lauge.

Noch nicht geklärt ist, ob ein gewisser NH₃-Gehalt, wie er von der Herstellung her vorhanden ist, für die Lauge Stabilität notwendig ist. Jedoch steht fest, daß NH₃ die Stabilität erhöht.

Die wichtigste Frage, welche noch zu klären war, war die nach der optimalen Gesamtkonzentration.

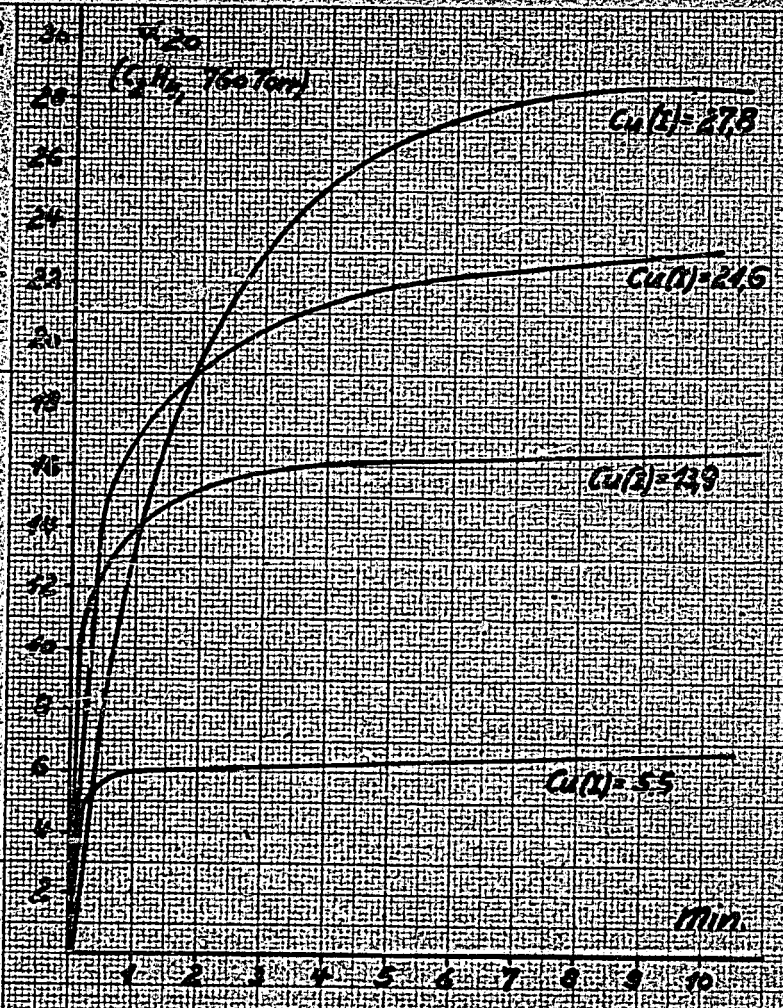
Anfangs suchten wir die Konzentration so hoch als möglich zu treiben, da der α -Wert mit steigender Cu(I)-Konzentration ständig zunimmt. Um eine noch kupferreichere ammoniakalische Stammlauge als bisher zu gewinnen, sättigten wir eine in der gewohnten Weise hergestellte ammoniakalische Lauge bei 50-60° mit weiteren Oxydul- und Ammonnitratmengen unter ständigem Zuleiten von gasförmigem Ammoniak, der trotz der hohen Lösungstemperatur wohl infolge der Bildung von Cu(NH₃)-Komplexen noch lebhaft absorbiert wurde. Die ammoniakalische Lösung wurde dann bei der

+) Die Herstellung dieser Lauge erfolgte durch zweitägiges Schütteln eines Gemenges von Kupferoxydul und Ammonnitrat mit Athanolamin. Nach der Sättigung wurde die Lösung zur Entfernung des Ammoniaks und des bei der Reaktion gebildeten Wassers bis auf 140° erhitzt.

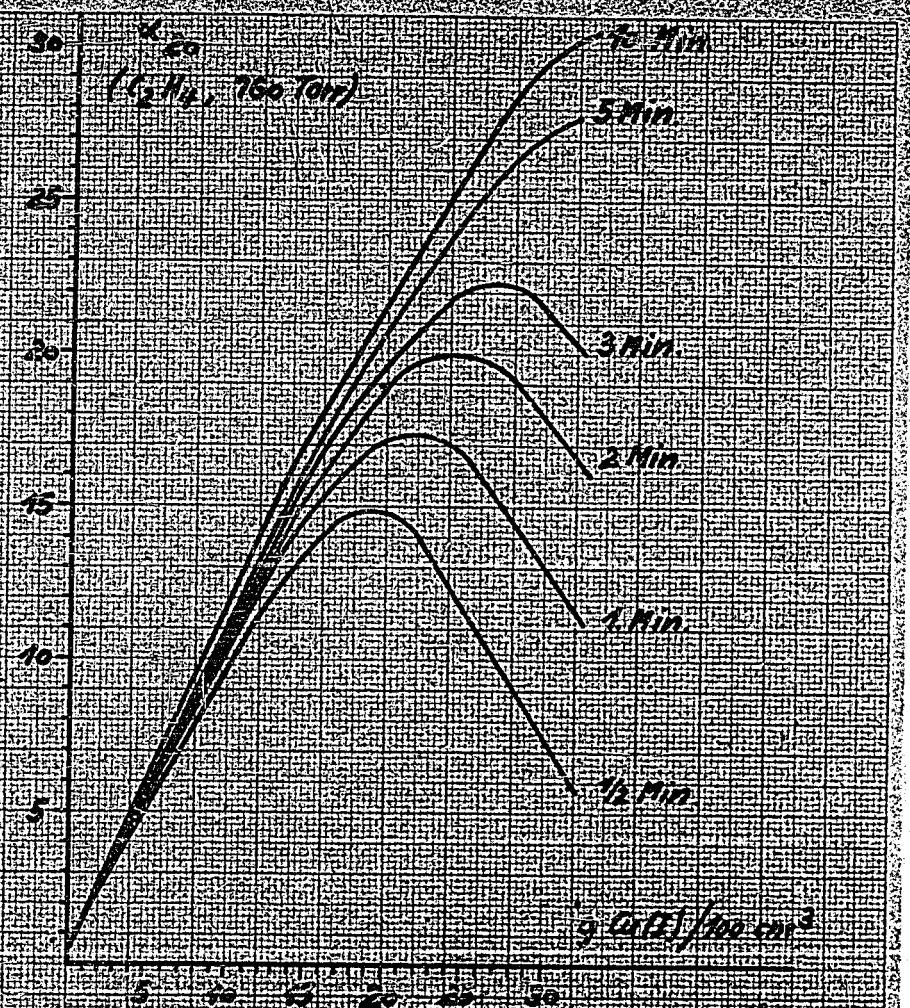
G. Farniproduktions-Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein

Skizze 7

1. III. 12. 1911



Absorptionsgeschwindigkeitskurven von
 $\text{Cu(NO}_3)_2$ -Lösungen mit verschiedenem Cu(O) -Gehalt.

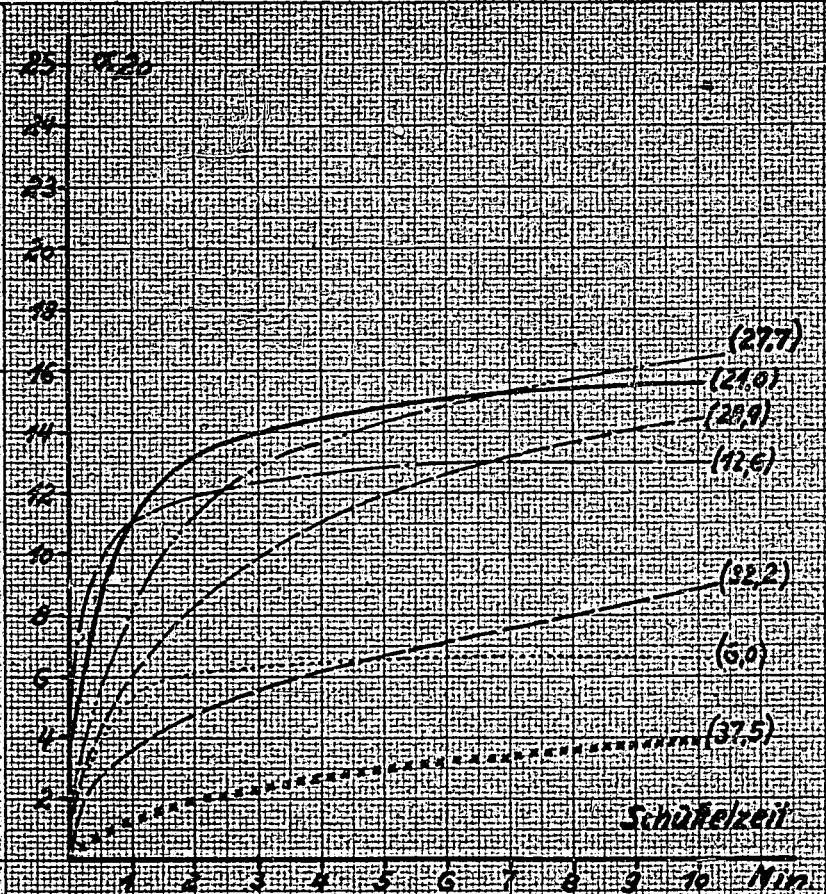


Linien gleicher Absorptionszeit für $\text{Cu(NO}_3)_2$ -Lösung

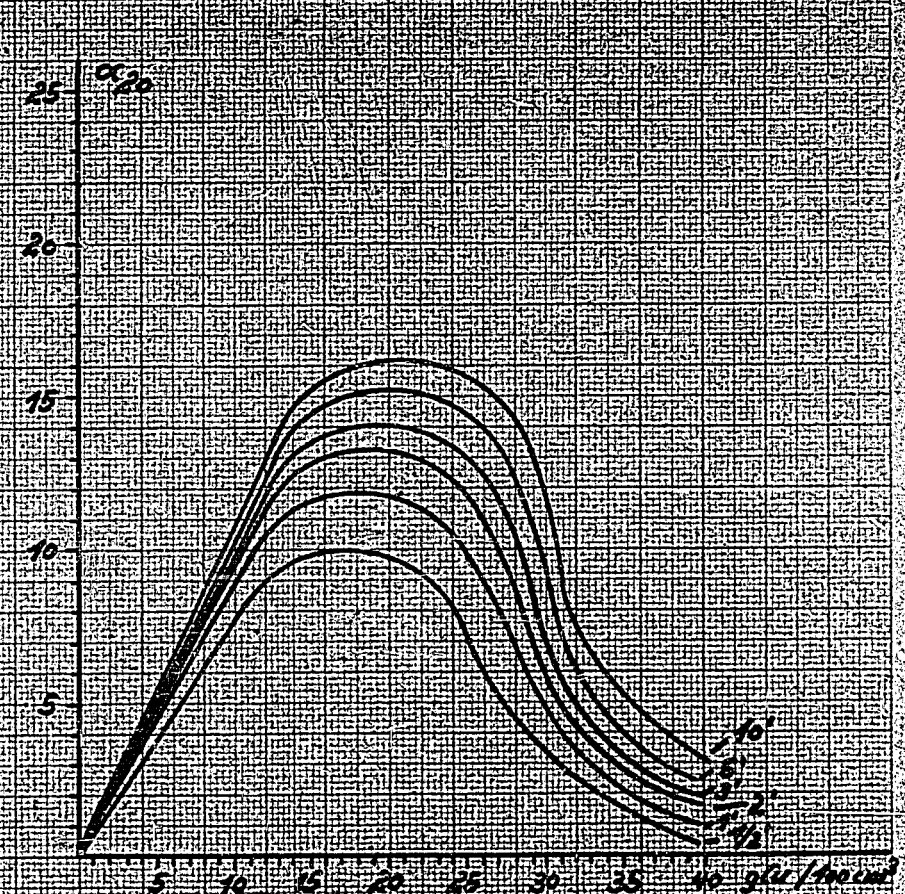
EASTM

(G.Fabrik) Industrielle Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Skizze B



Absorptionsgeschwindigkeitsskurven für CuCl₂-Lösungen mit verschiedenem CuCl₂-Gehalt



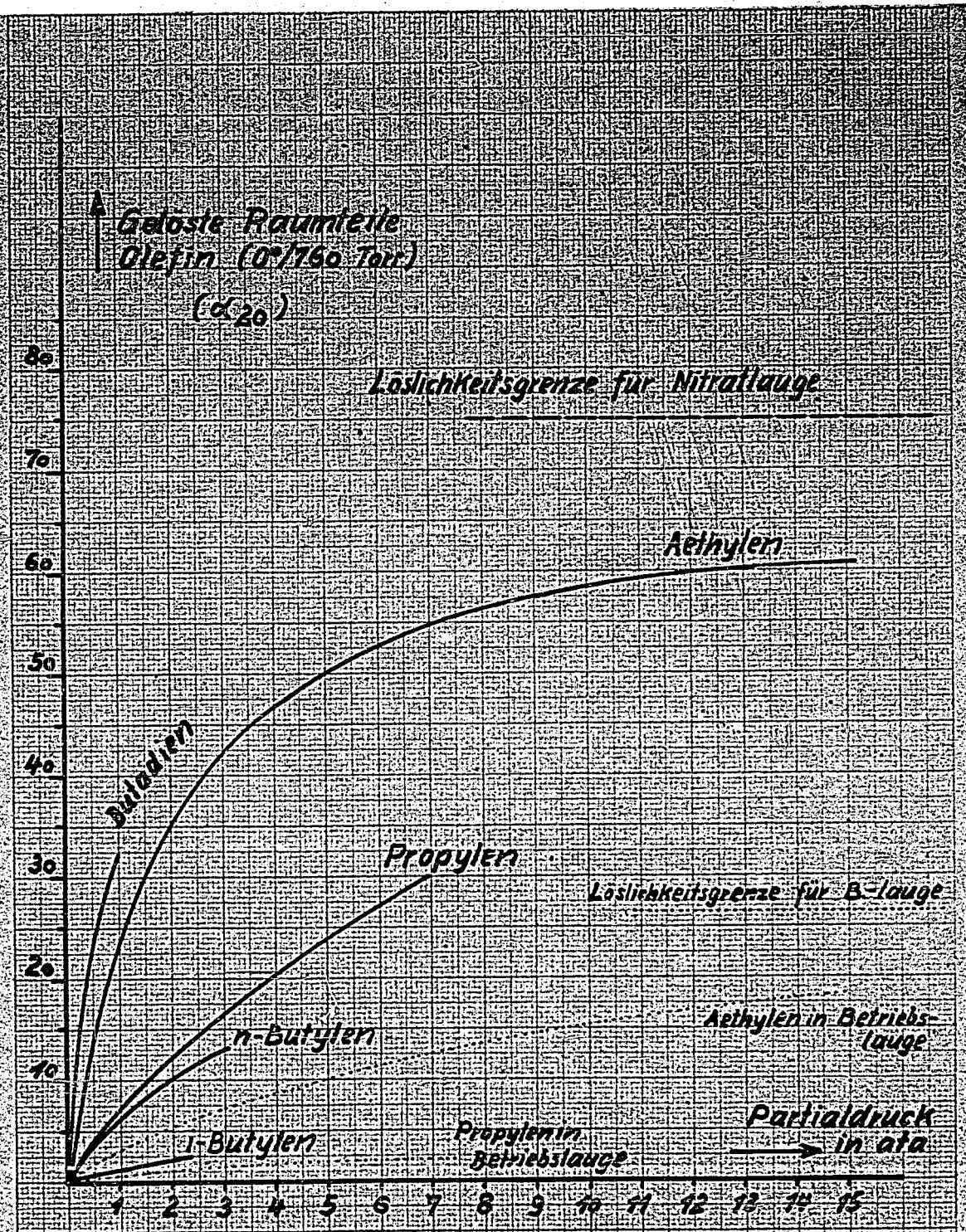
Kurven gleicher Absorptionzeit für CuCl₂-Lösung

Lösungstemperatur +) mit der berechneten Athanolaminmenge versetzt und bis auf einen Siedepunkt von 130° eingeeengt. Die erhaltene Lauge enthielt 38,5 g Cu/100 ccm, davon 31,1 g als Cu(I). Trotz des hohen Cu(I)-Gehaltes absorbierte sie in 10 Min. nur 18 R.-Teile C_2H_4 , während eine solche mit 25 Cu(I) in derselben Zeit 25 R.-Teile aufnahm. Der nach längerem Schütteln erreichte Sättigungswert (α -Wert) der konzentrierten Lauge betrug ca. 30. Der Nachteil der hohen Cu-Konzentration besteht also in einer starken Verminderung der Absorptionsgeschwindigkeit.

Zur Ermittlung der für den praktischen Betrieb optimalen Cu(I)-Konzentration bestimmten wir deshalb Absorptionsgeschwindigkeitskurven von $CuNO_3$ -Laugen verschiedener Konzentration, die wir durch Verdünnen einer konzentrierten Lauge mit steigenden Wassermengen gewannen. Die erhaltenen Kurven sind in Skizze 7 wiedergegeben. Auf der linken Seite sind die Absorptionsgeschwindigkeitskurven von Laugen mit 5,5, 13,9, 21,6 und 27,8 g Cu(I)-Gehalt dargestellt. Die rechte Darstellung zeigt, wieviel Athylen nach Maßgabe der linksstehenden Kurven in bestimmten Schüttelzeiten ($\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 5, 10 Minuten) von Laugen mit verschiedenem Cu(I)-Gehalt absorbiert wurde. Für jede Absorptionszeit gibt es danach eine optimale Konzentration. Sie beträgt z.B. für eine Absorptionszeit von $\frac{1}{2}$ Minute 19 g Cu/100 ccm und für eine Absorptionszeit von 3 Min. 27 g Cu/100 ccm. Bei anderen Athanolaminlaugen zeigten sich ähnliche Zusammenhänge zwischen Absorptionsgeschwindigkeit und Konzentration. Skizze 8 zeigt z.B. die Verhältnisse für Chloridlauge; hier liegt die optimale Konzentration deutlich bei ca. 20 g Cu/100 ccm. Bei der Nitratlauge ist sie stärker von der Absorptionszeit abhängig und bewegt sich zwischen 20 und 30 g Cu/100 ccm.

Diese Versuche geben allerdings keinen sicheren Hinweis für die günstigste Konzentration einer technisch als Waschlauge verwendeten Nitratlösung, da ja die Absorptionsbedingungen im technischen Wascher ganz andere sind. Inzwischen durchgeführte technische Waschversuche zeigten, daß Kupferkonzentrationen über 20 g in 100 ccm keine Verbesserung der Wascherleistung mehr bewirken. Der Kupfergehalt und die übrige Zusammensetzung einer von uns praktisch verwendeten Lauge zeigt Tabelle 7:

- +)
- Läßt man die Lösung erkalten, so scheidet sie reichlich Kristalle aus. Abgenutscht unter Stickstoff besitzen sie eine reinblaue Farbe. Bei Luftzutritt erwärmen sie sich stark (Oxydationswärme) und verfärben sich nach gelb. Eine in Athanolamin gelöste Probe absorbierte ca. 30 R.-Teile Athylen. Eine andere, im Reagenzglas erhitzte Probe schmolz unter reichlicher NH_3 -Abgabe; schließlich erfolgte explosionsartige Verpuffung unter Feuererscheinung. Der Rückstand war ein schwarzes Pulver (CuO). Demnach muß das Kristallisat Cuproamminnitrat enthalten.



Löslichkeit gasf. Olefine in Nitrat- und Betriebslauge bei 20° in Abhängigkeit vom Druck

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Skizze 9

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

4. 11. 42 Keller

Tabelle 7 .

Bestandteil	g/ltr.	Mol/ltr.
Cu(I)	215	3,4
Cu(II)	15	0,2
NO ₃ '	330	5,3
C ₂ H ₇ ON	570	9,3
NH ₃	30	2,1
H ₂ O	220	12,2

Das Absorptionsvermögen dieser Lauge für Äthylen und Propylen unter verschiedenem Partialdruck ist im Vergleich zum Absorptionsvermögen der früher verwendeten Betriebslauge in Skizze 9 dargestellt.

In der Tabelle 8 findet man eine Gegenüberstellung verschiedener Eigenschaften der neuen und der alten Lauge.

Tabelle 8 .

Eigenschaft :	Athanolamin-CuNO ₃ -Lösung Cu(I) = 21,5 g/100 ccm	NH ₃ -Cu ₂ CO ₃ -Lösung Cu(I) = 7,7 g/100ccm
Dichte 20°	1,37 g/cm ³	1,18 g/cm ³
Viskosität 20°	1,86 °E	1,05 °E
Oberflächenspannung 20°	68,7 dyn/cm	77,5 dyn/cm
Spez. Wärme	0,51 cal/g °C	0,76 cal/g °C
Siedebeginn	110°	bei 75-80° beginnt Ausgasung
Kristall. - Punkt	- 30°	- 7°
Theor. Lösl. f. Olefine u. CO gemäß Cu(I)-Gehalt	75,0	27,1
<u>Gemessene Lösl. (α 20-Werte):</u>		
C ₂ H ₄ bei 0 atü	22,0	3,1
" " 5 "	52,5	11,5
" " 10 "	59,0	16,0
C ₃ H ₆ " 0 "	8,0	0,5
" " 5 "	27,0	2,0
n-C ₄ H ₈ " 0 "	6,0	0,0
" " 2 "	12,5	-
i-C ₄ H ₈ " 0 "	1,0	0,0
" " 1 "	2,0	-
C ₄ H ₆ " 0 "	32,5	1,0
CO " 0 "	38,7	6,1
" " 5 "	55,9	21,9
" " 10 "	64,7	27,0
CH ₄ " 10 "	0,4	0,1
" " 50 "	1,6	0,6

+) nach Bericht Dr. Steinheil vom 11.10.1937.

4.) Anwendungsgebiete für die Athanolamin-Cupronitratlauge
(halbtechnische Versuche).

Die beschriebene Athanolamin-Cupronitratlauge wurde für die Abtrennung von Äthylen aus Gasgemischen entwickelt. Sie kann jedoch grundsätzlich bei allen Waschprozessen Anwendung finden, wo Kupfer(I)-Lösungen als Waschlagen gebraucht werden. Insgesamt kommen die folgenden Anwendungsgebiete in Betracht :

- a) Abtrennung von vorwiegend aus Äthylen bestehenden Olefinen aus Spalt- und Dehydriergasen.
- b) Abtrennung von Butadien aus Gasgemischen.
- c) Abtrennung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen.
- d) Entfernung von Sauerstoffspuren aus Gasen.

Für die meisten dieser Anwendungsgebiete liegen bereits halbtechnische Versuche vor. Ihre ausführliche Wiedergabe ist, soweit darüber nicht schon in Form von Aktennotizen berichtet wurde, einer späteren Mitteilung vorbehalten. Hier sei nur das Ergebnis dieser Versuche kurz angedeutet.

- a) Abtrennung von vorwiegend aus Äthylen bestehen Olefinen aus Spalt- und Dehydriergasen.

Hier liegen Dauerversuche mit Propan- und Äthanspaltgasen vor, die sich über mehrere Monate erstreckten und den Beweis erbrachten, daß das Verfahren im Dauerbetrieb störungsfrei durchgeführt werden kann. Bei einem Äthylengehalt von ca. 30 Vol.% konnten unter 15 - 20 Atm. Druck mit einem Raumteil Lauge 40 - 60 R.-Teile Spaltgas bis auf einen Restgehalt $< 0,5$ % olefinfrei gewaschen werden. Das wiedergewonnene Olefingas war 98-99 %ig. Ein Nachlassen in der Waschwirkung trat nicht ein. Um ein störendes Schäumen der Lauge zu verhindern, hat es sich als notwendig erwiesen, gewisse niedrigsiedende, bei Normalbedingungen flüssige Gasanteile, insbesondere cyclische Diene, vor der Wäsche abzutrennen; vergl. O.Z. 12 377.

Für das Auswaschen höherer Olefine ist die Lauge weniger geeignet, da nach Tabelle 8 höhere Olefine von der Lauge schlechter gelöst werden als Äthylen. Als weiterer Nachteil kommt hinzu, daß wegen der Verflüssigungsgefahr beim Auswaschen höherer Olefine nur ein geringer Überdruck angewandt werden kann. Infolgedessen ist die erreichbare Wascherleistung gering. Für das Auswaschen von Propylen ist das Verfahren jedoch noch durchaus brauchbar.

Zur Gewinnung von konzentriertem Butylen, z.B. aus Butandehydrier-
gasen, ist die Kupferlaugewäsche aber nach unseren bisherigen Ver-
suchen nicht geeignet.

b) Abtrennung von Butadien aus Gasgemischen.

Kontinuierliche Waschversuche wurden hier bisher nicht durchgeführt.
Bei der hohen Löslichkeit des Butadiens ist jedoch ein guter Wascheffekt zu erwarten, sodaß eine Trennung des Butadiens z.B. von Butylen auf diesem Wege durchführbar ist. Gegenüber den für diesen Zweck bisher verwendeten sauren Cuprochloridlösungen hat die Äthanolamin-Cupronitratlauge den Vorzug, daß hier das Butadien wirklich gelöst wird, während es sich dort in Form fester Additionsverbindungen abscheidet.

c) Abtrennung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen.

Die hohe Aufnahmefähigkeit der Äthanolamin-Cupronitratlauge für Kohlenoxyd legte es nahe, ihre Einsatzfähigkeit bei der Feinreinigung des Ammoniaksynthesegases und ihre Verwendung zur Gewinnung reinen Kohlenoxyds aus Wassergas usw. zu prüfen. Über diese Versuche ist bereits in mehreren Aktennotizen berichtet worden. 1)

Für den Fall der Synthesegasreinigung hat sich ergeben, daß mit der Äthanolaminlauge eine bedeutend weitergehende CO-Entfernung möglich ist, bezw. daß bei gleichbleibendem Reinigungseffekt eine erhebliche Druckersparnis oder ein erhöhter Wascherdurchsatz erzielt werden kann, daß aber die Regenerierung infolge der festeren Bindung des CO und vor allem wegen der Notwendigkeit, das sich in der Lauge anreichende CO₂ ^{zu entfernen} unter schärferen Bedingungen als bisher - höhere Temperatur und stärkeres Vakuum - durchgeführt werden muß. Durch Aufrechterhaltung einer Desorptionstemperatur von 60 - 65° bei einem Vakuum von ca. 600 mm Q.-S. gelingt es aber, die Kohlensäure zusam-

1) Aktennotiz Dr. Häuber - Dr. Hagen v. 5.3.41 (Nr.65) :

"Verwendung einer Äthanolamin-Cupronitratlauge für die Absorption von Kohlenoxyd."

vom 30.8.41 (Nr.71):

"Abtrennung von Kohlenoxyd aus Wassergas mit Äthanolamin-Cupronitratlauge als Waschflüssigkeit."

vom 9.12.41 (Nr.75):

"Versuche zur Abtrennung von Kohlenoxyd aus Wassergas mit Äthanolamin-Cupronitratlauge als Waschflüssigkeit. II. Mittlg. Anwendung höherer Drucke."

Ferner Aktennotiz Dr. Günther vom 9.10.41:

"Vorläufiges Ergebnis von Betriebsversuchen mit einer Äthanolamin-Cupronitratlauge in der Wasserstoffreinigung Op."

men mit dem Kohlenoxyd auszutreiben. Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Entgasung sind somit nicht vorhanden. Besser als zur Feinreinigung von Synthesegas ist jedoch die Lauge geeignet zur Gewinnung von Reinkohlenoxyd aus kohlenoxydreichen Gasen wie z.B. Wassergas. Der Prozeß kann bei geringem Überdruck mit hohen Wascherdurchsätzen durchgeführt werden.

d) Entfernung von Sauerstoffspuren aus Gasen.

Die hohe Sauerstoffempfindlichkeit der Lauge macht sie zur Entfernung von kleinen Sauerstoffmengen aus Gasen geeignet. So konnten z.B. die im technischen Wasserstoff und Stickstoff enthaltenen wenigen Zehntelprozente Sauerstoff durch Waschen mit Äthanolamin - Cupronitratlauge bei Normaldruck so vollständig entfernt werden, daß mit den empfindlichsten Methoden kein Sauerstoff mehr nachzuweisen war. Der O_2 -Restgehalt lag unter 0,005 %. Die erschöpfte Lauge kann durch Behandlung mit Kohlenoxyd regeneriert werden.

Die Herstellung der für diese technischen Versuche benötigten Lauge-mengen erfolgte nicht mehr nach dem in diesem Bericht beschriebenen Zweistufenverfahren. Wir gewannen sie einstufig durch Auflösen von Cu_2O oder einem äquivalenten Gemisch von Cu und CuO in einer Lösung von NH_4NO_3 in wässrigem Äthanolamin unter Zusatz von Ammoniakwasser. Der Ammoniak dient hierbei nur als Lösungsvermittler und wird nach beendeter Herstellung durch Abdestillieren wieder entfernt. Statt von Cu_2O oder von einem Gemisch von Cu und CuO auszugehen ist es auch möglich, metallisches Kupfer allein als Ausgangsmaterial zu verwenden. Doch muss dann während der Herstellung Luft oder Sauerstoff zugeleitet werden.

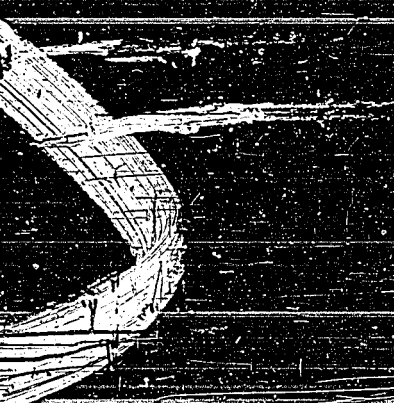
Einzelheiten über die Herstellung der Lauge und über die bei der praktischen Verwendung gesammelten Erfahrungen werden später mitgeteilt.

5.) Zusammenfassung.

- 1.) Bei ammoniakalischen Cuprosalzlösungen, welche unter Verwendung von Cupronitrat oder gewisser organischer Cuprosalze hergestellt werden, steigt das Absorptionsvermögen mit wachsendem Kupfergehalt besonders steil an.
- 2.) Die Nachteile solcher Laugen (hohe Ammoniakdension und höher Kristallisationspunkt) werden durch Ersatz des Ammoniaks durch Monoäthanolamin beseitigt.
- 3.) Von den Monoäthanolamin enthaltenden Cuprosalzlösungen hoher Kupferkonzentration besitzt die Cupronitrat enthaltende das höchste und vor allem rascheste Absorptionsvermögen.
- 4.) Optimale Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und Absorptionsvermögen der Äthanolamin-Cupronitratlauge werden mitgeteilt.
- 5.) Für die Äthanolamin-Cupronitratlauge werden verschiedene Anwendungsgebiete angegeben :
 - a) Die Lauge erweist sich als besonders geeignet zum Aufkonzentrieren von Äthylen, von Äthylen-Propylengemischen, von Butadien und u.U. von Propylen. Zur Anreicherung von Butylen ist sie nicht geeignet.
 - b) Die Lauge hat eine hohe Aufnahmefähigkeit für CO, sodass sie in der CO-Wäsche mit Vorteil eingesetzt werden kann.
 - c) Die Lauge kann zur Entfernung geringer Sauerstoffspuren aus Gasen verwendet werden. -

H. A. R. Hagen





KODAK