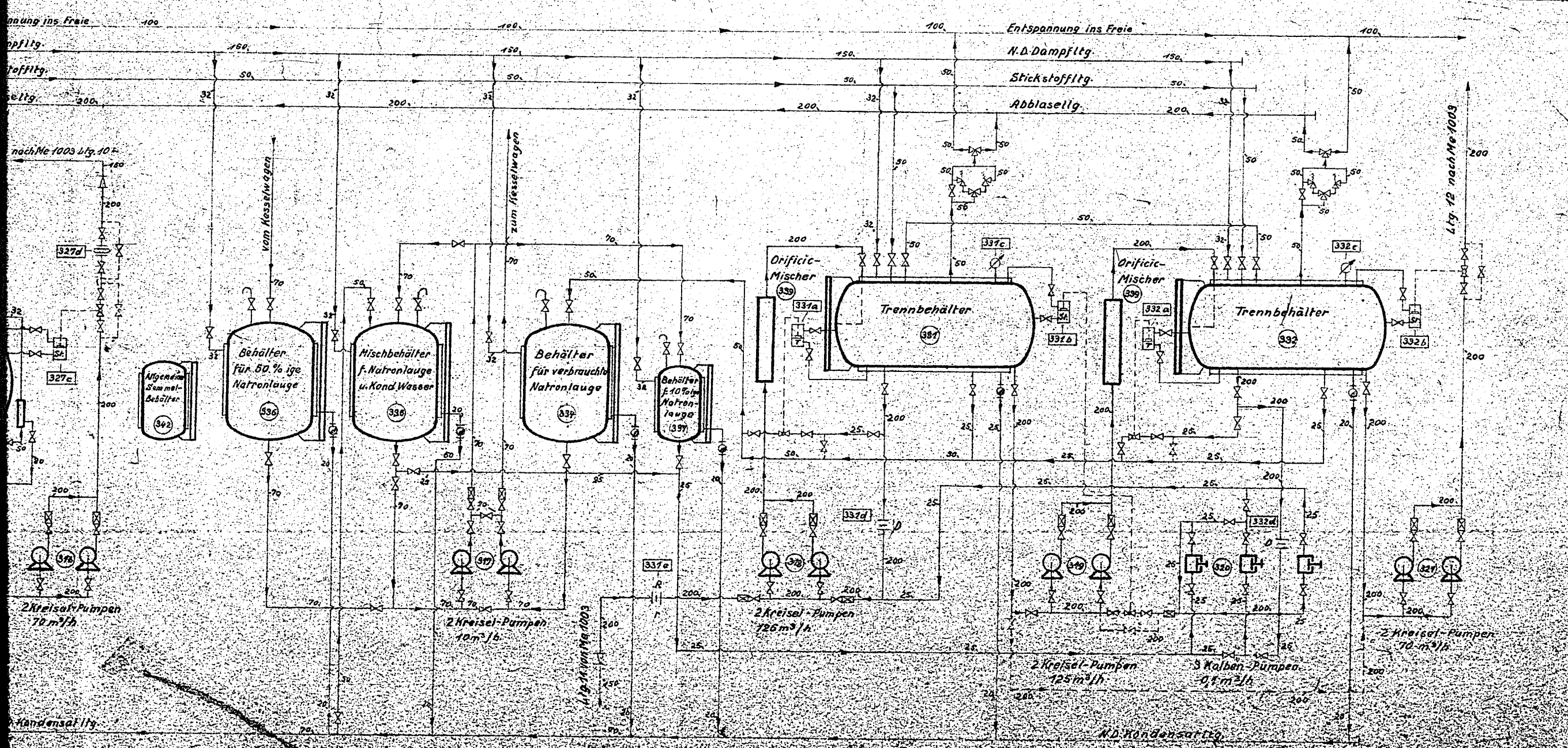


POOR  
COPY

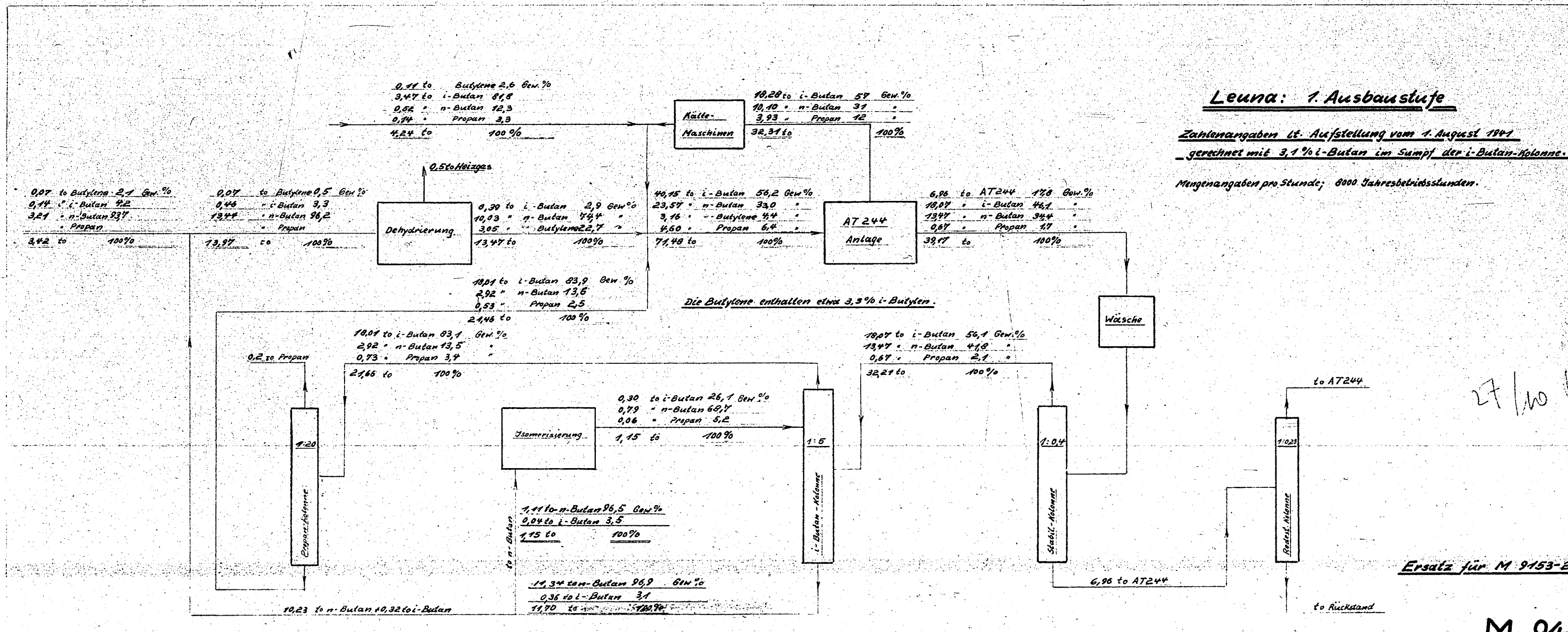




- 31172
- Meßscheibe mit Diff.-Manometer
  - Meßscheibe mit Ringwaage
  - Manometer
  - Widerstands-Thermometer
  - Hg-Thermometer
  - Ovalradzähler
  - Siemens-Mengen-Regler
  - Siemens-Stand-Regler
  - Siemens-Trennschicht-Regler
  - Alarm
  - Fernanzeige
  - nach Tastenschalter
  - registrierend
  - anzeigend
  - Apparate-Nr.
  - Meßgeräte-Nr.
  - Butan, flüssig
  - Butan, Dämpfe
  - Butan-Butylen
  - AT 249-Natronwasserstoffe
  - Verschiede Leitung
  - Ausgleichleitung
  - Schwefelsäure
  - Natronlauge
  - Wasser
  - Dampf
  - Abblasleitung
  - Sicherheitsventil

M4-917-1





27/10

Ersatz für M 9153-2

M 940

Ammoniakwerk Merseburg GmbH.

27.10.47 Dr. O. ...

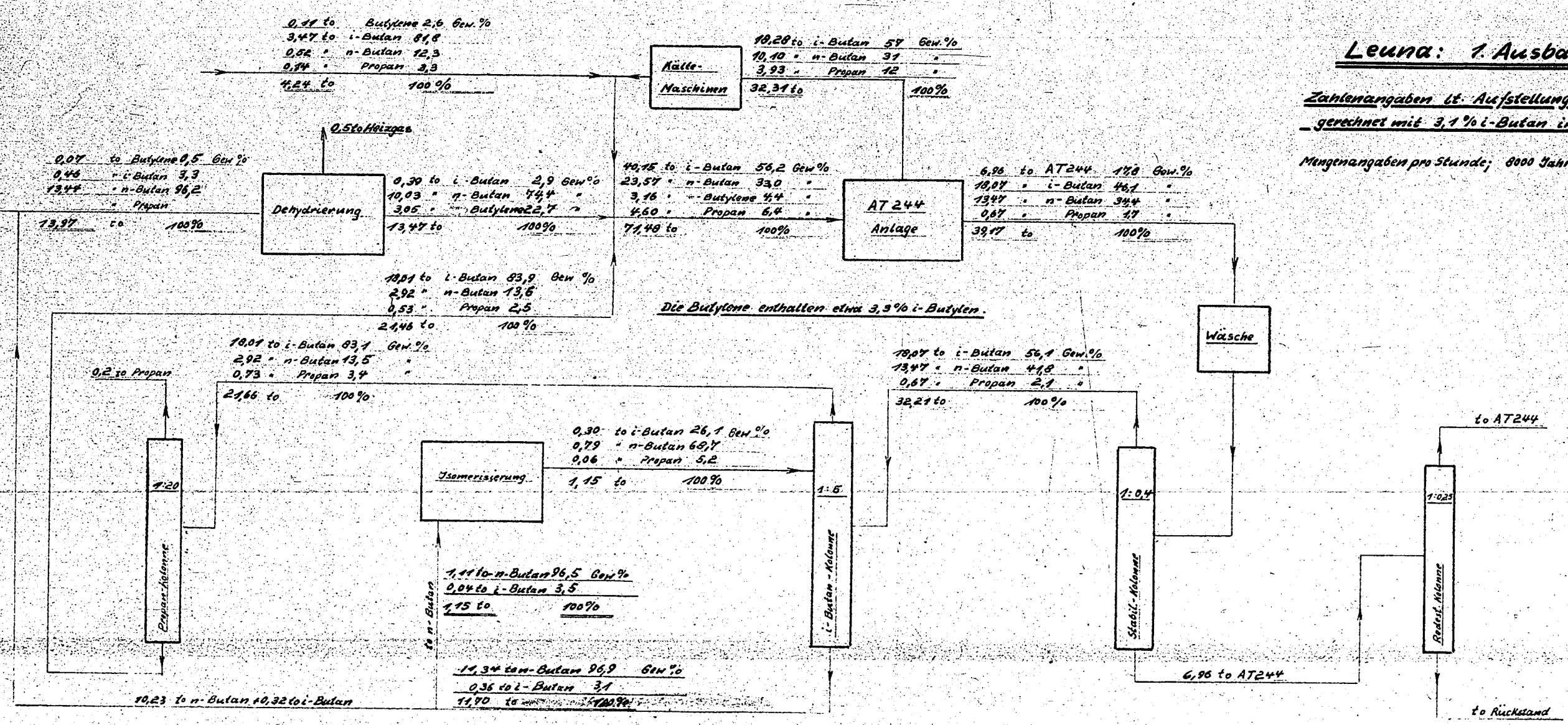
POOR COPY 30



### Leuna: 1. Ausbaustufe

Zahlenangaben lt. Aufstellung vom 1. August 1941  
gerechnet mit 3,1% i-Butan im Sumpf der i-Butan-Kolonne.

Mengenangaben pro Stunde; 8000 Jahresbetriebsstunden.



27/10/41

30

Ersatz für M 9153-2

M 9405 — 2

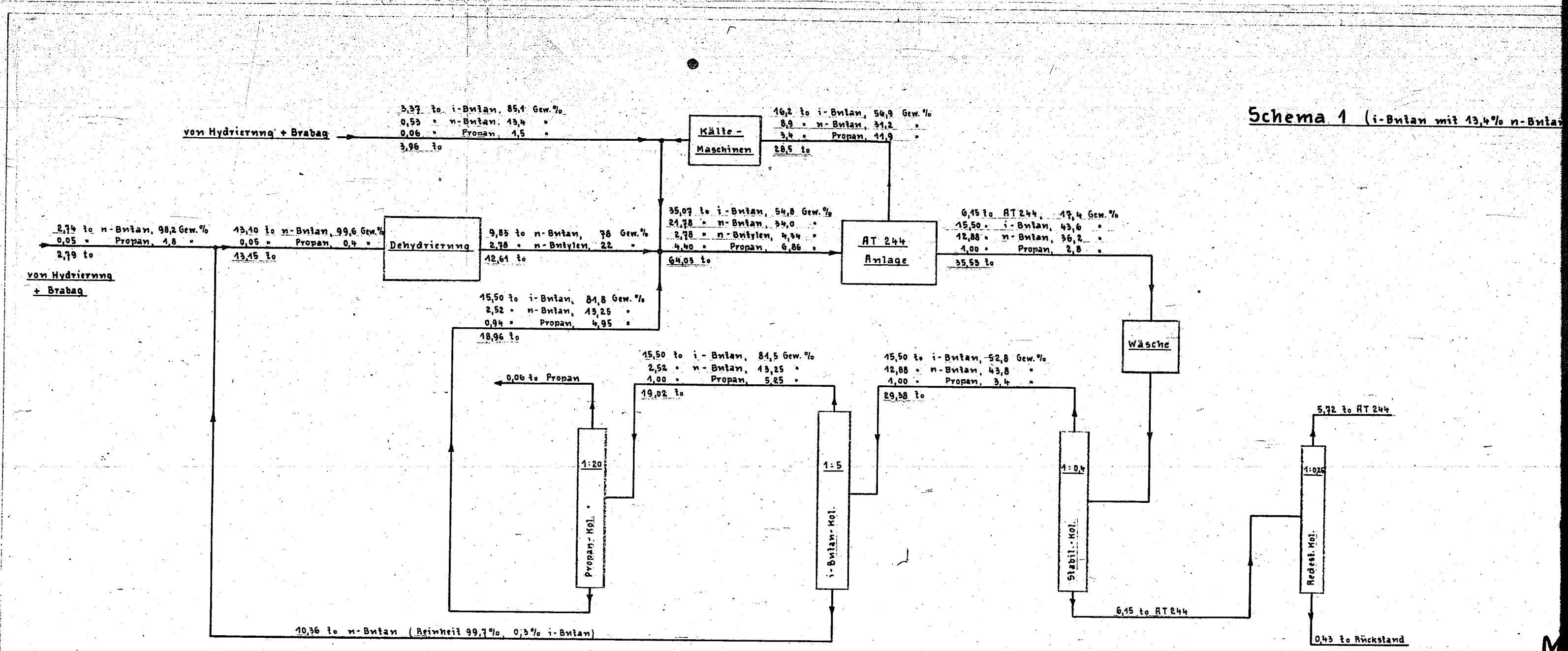
27.10.41 Dr. Glicke/Hörner

POOR COPY

30



Schema 1 (i-Butan mit 13,4% n-Butan)



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

POOR COPY

31

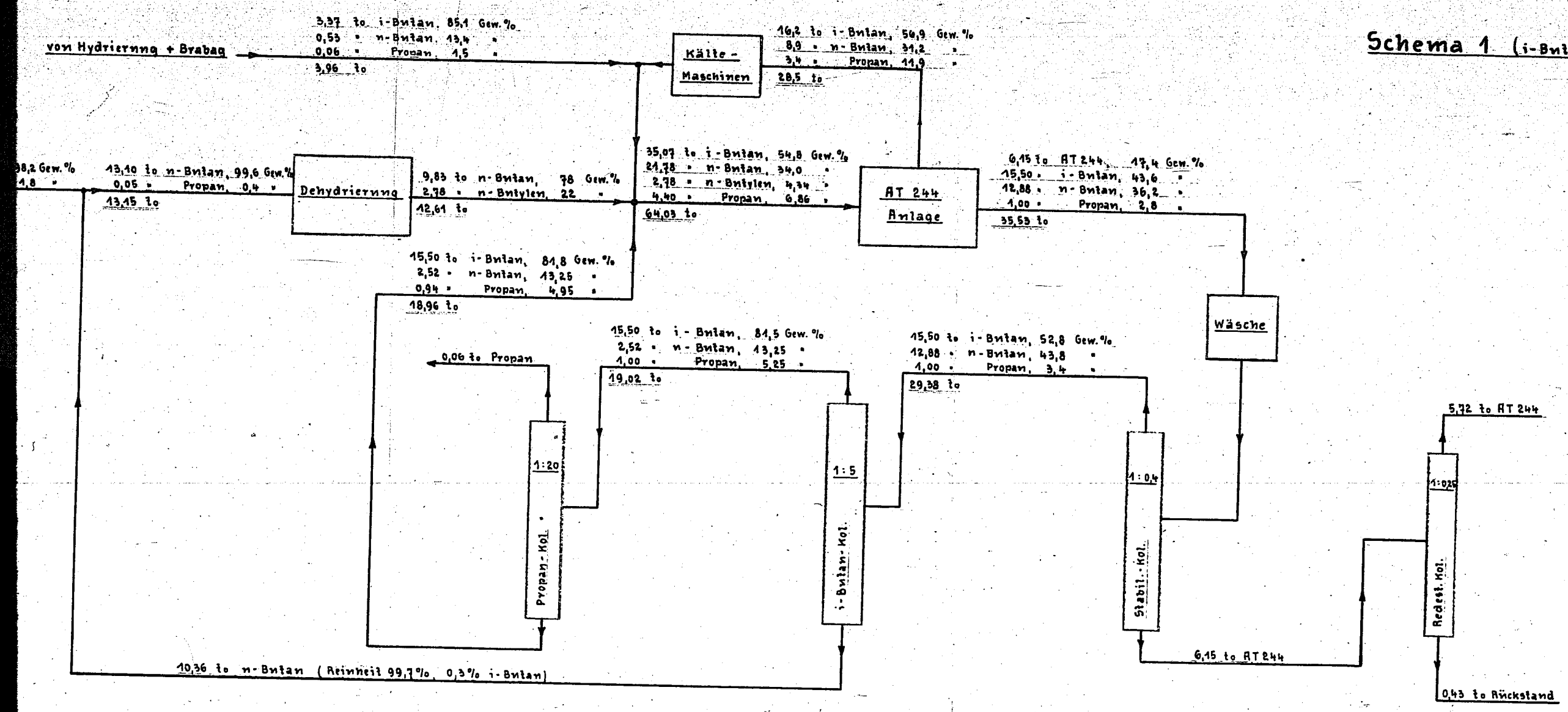
M

ra G.m.b.H.



31174

Schema 1 (i-Butan mit 13,4% n-Butan)



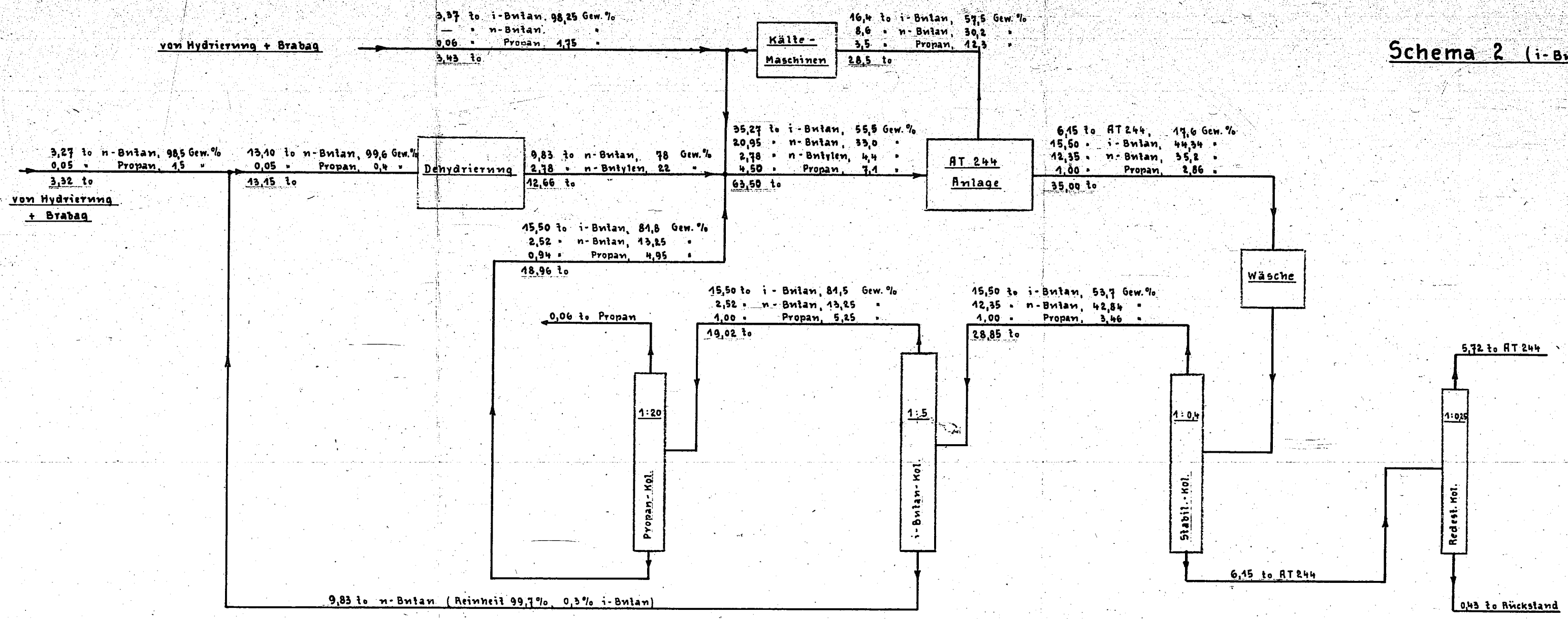
M 8791 <sup>(31)</sup> — 2

POOR COPY

31



Schema 2 (i-Butan)

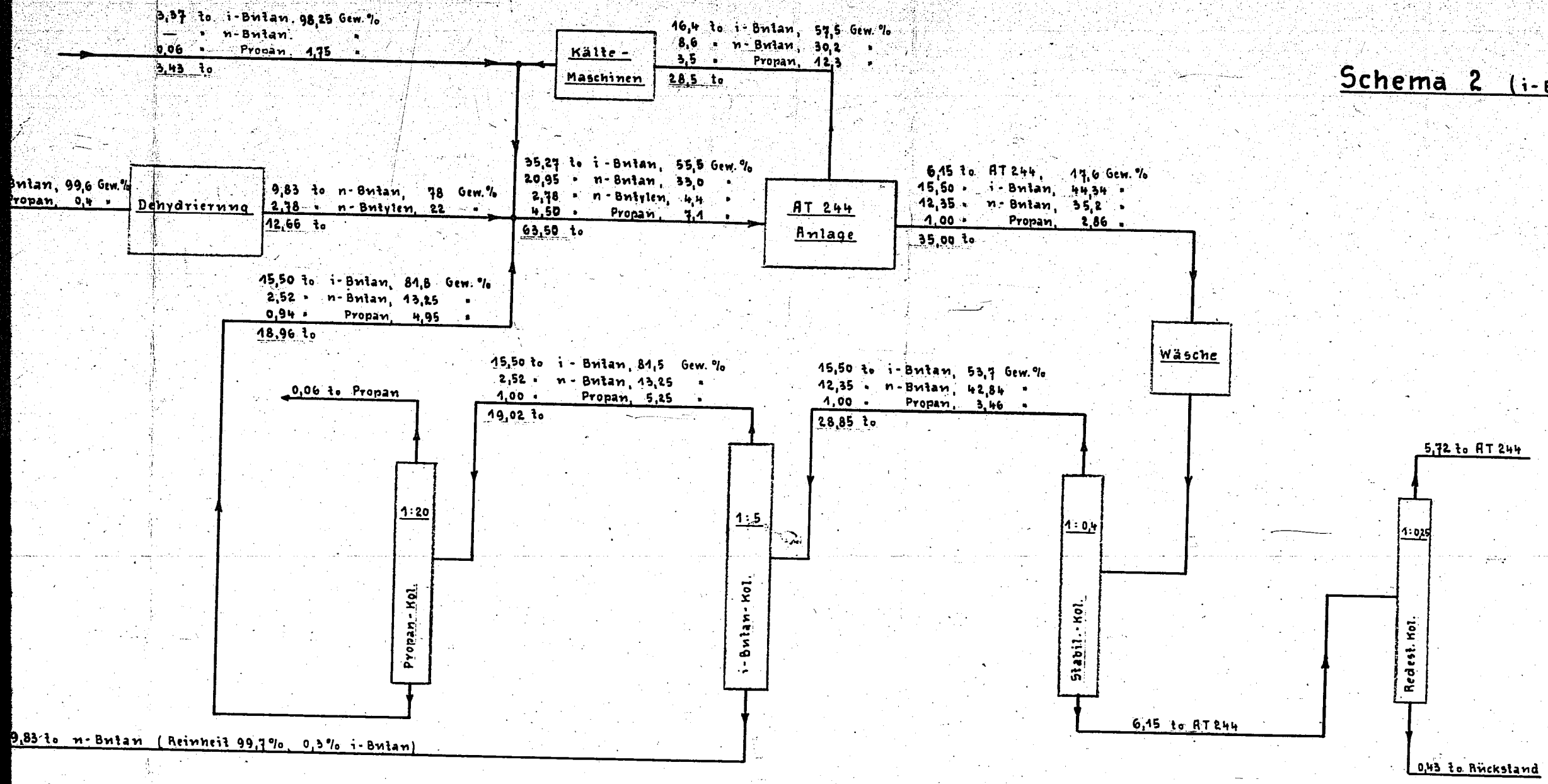


Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

13

31175

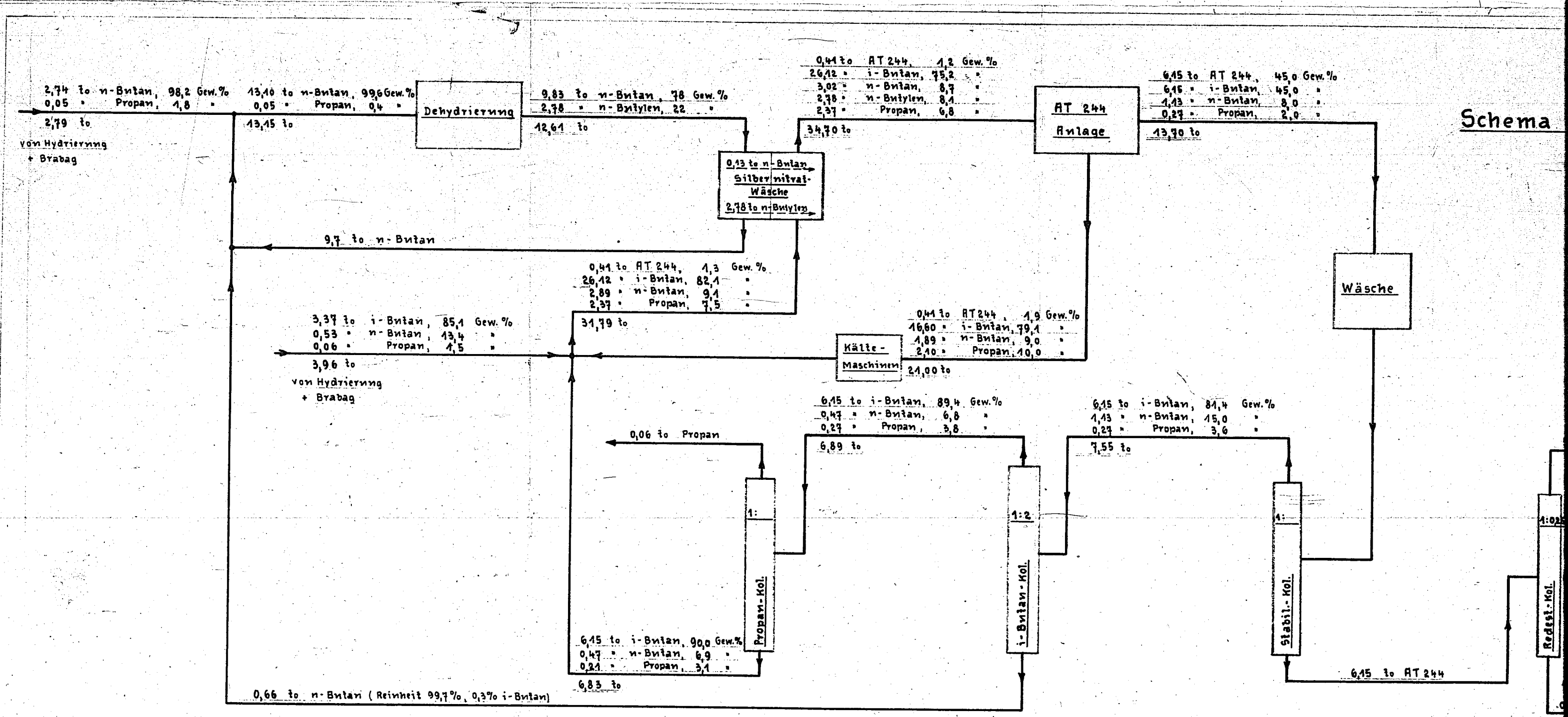
Schema 2 (i-Butan ohne n-Butan)



M 8792 <sup>(32)</sup> — 2

L. d. 10.6.41 Lippon





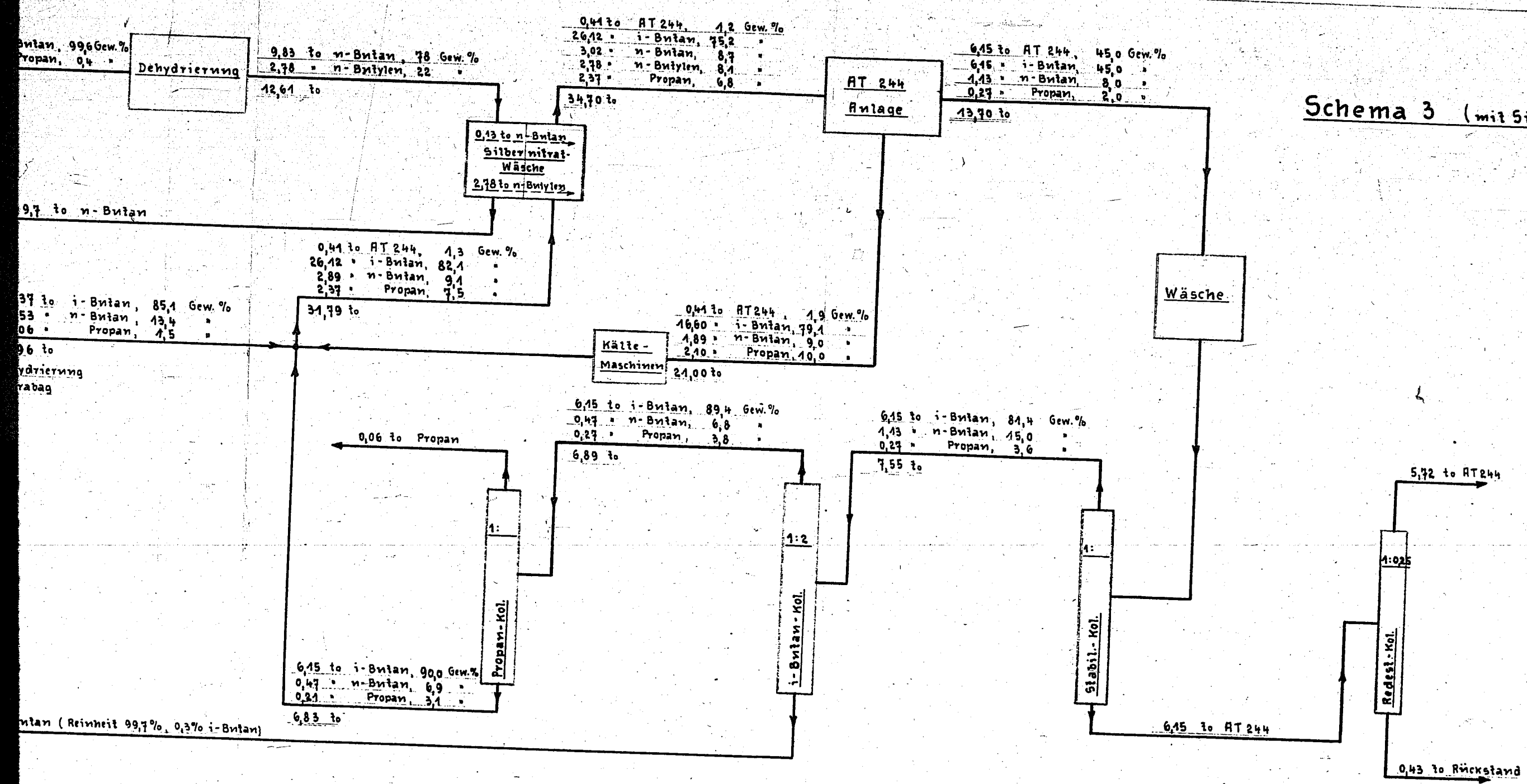
Schema

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

nema

3117b

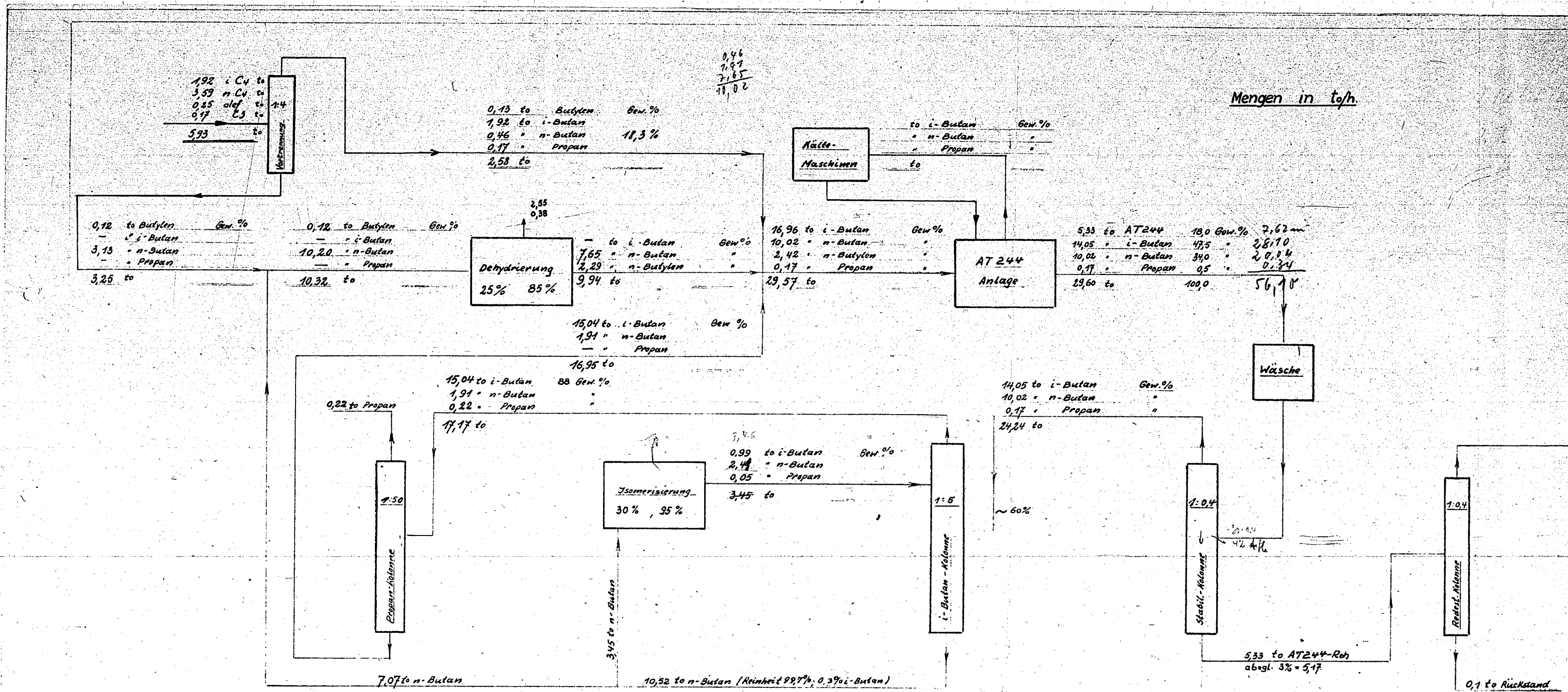
### Schema 3 (mit Silbernitratwäsche)



33  
M 8793 — 2

L. a. 15. 5. 41





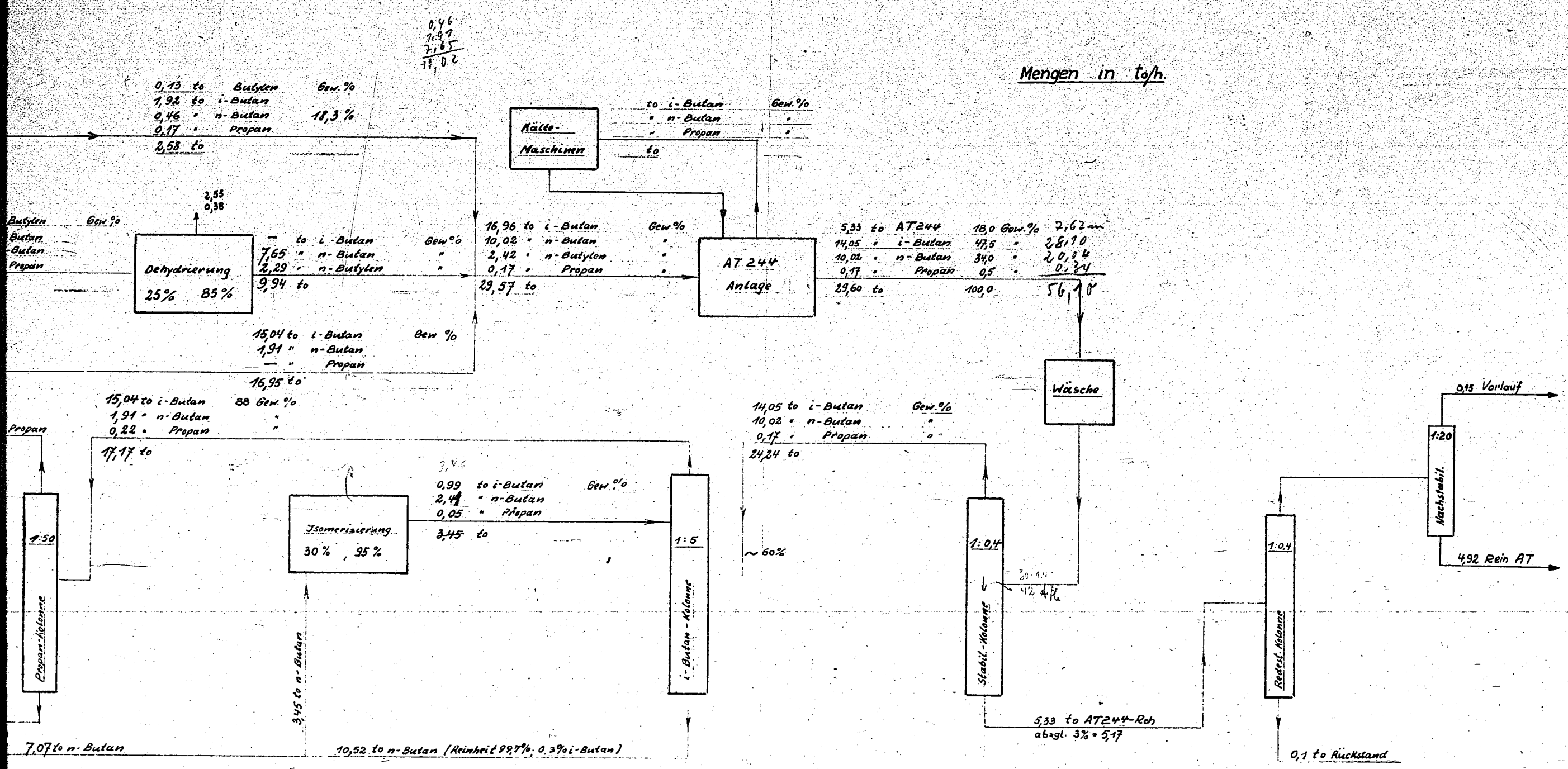
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Mengenschema zur AT Anlage mit katalytischer Dehydrierung 5,93 t/h Einsatz. (niedriger Alkylatspiegel)

Mengenschema für die AT244-Anlage

Mengenschema

Mengen in t/h



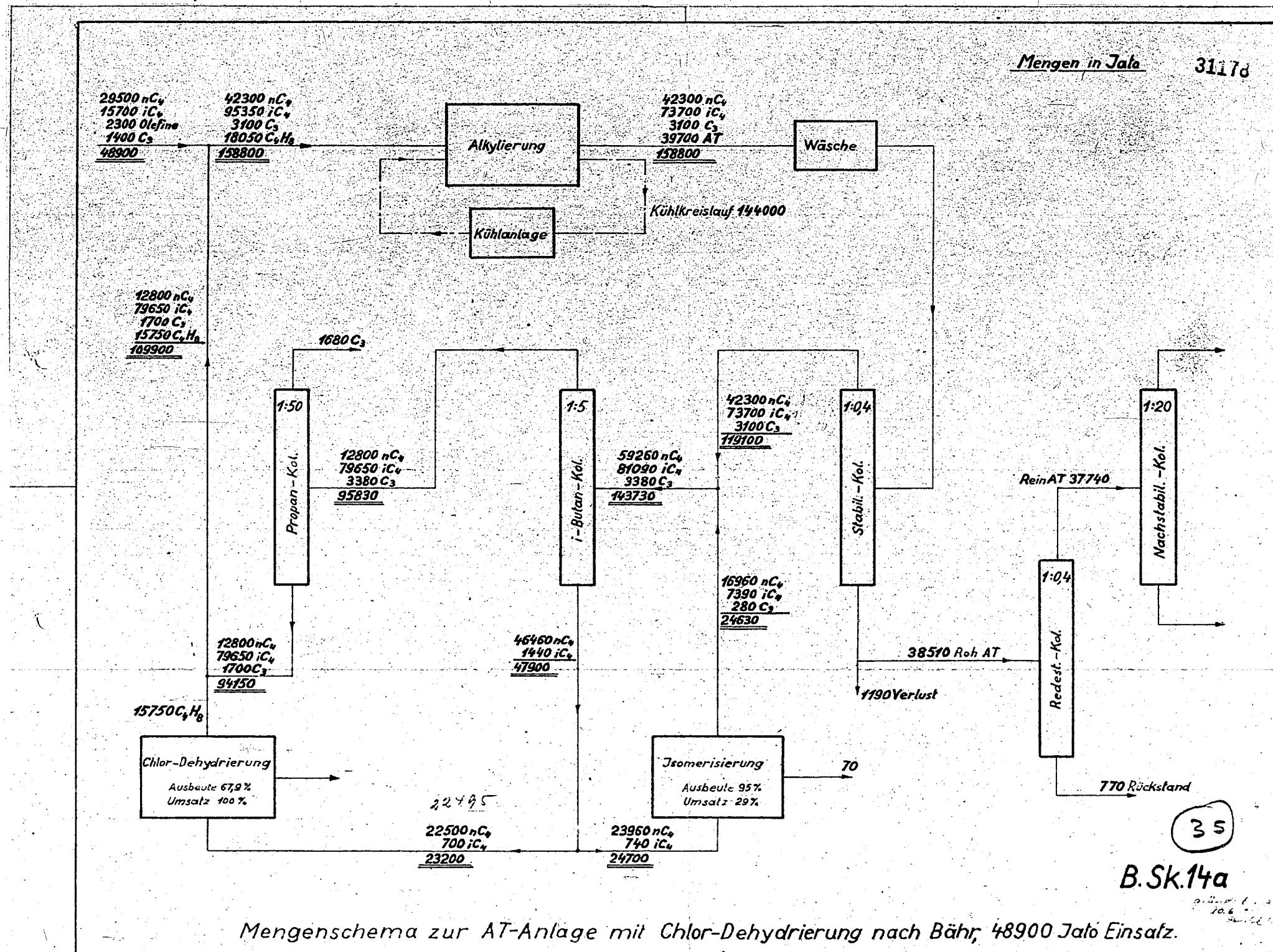
Flusschema zur AT Anlage mit katalytischer Dehydrierung 5,93 t/h Einsatz. (niedriger Alkylatspiegel)

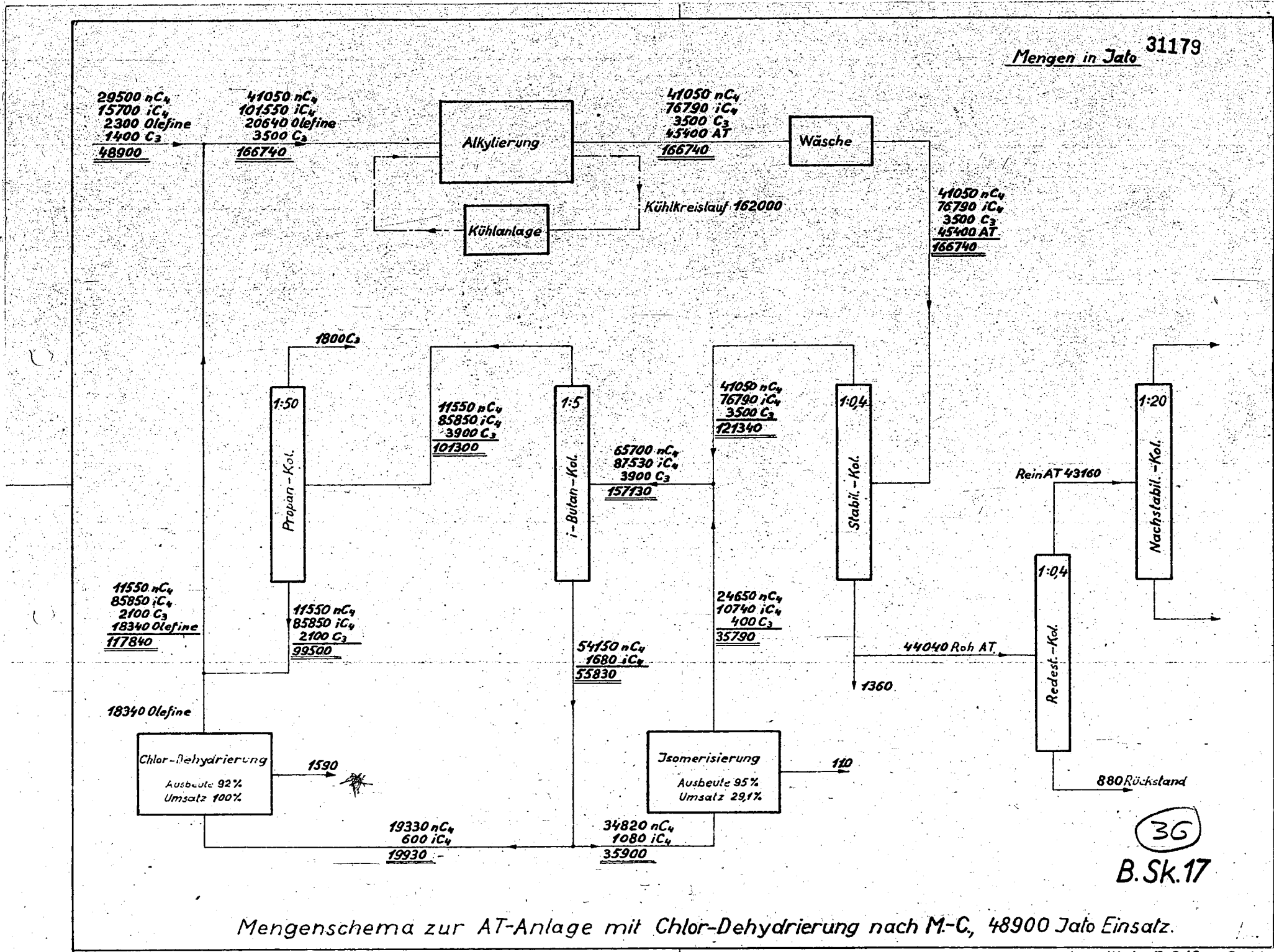
B Sk 12

27542 Depreg.

34



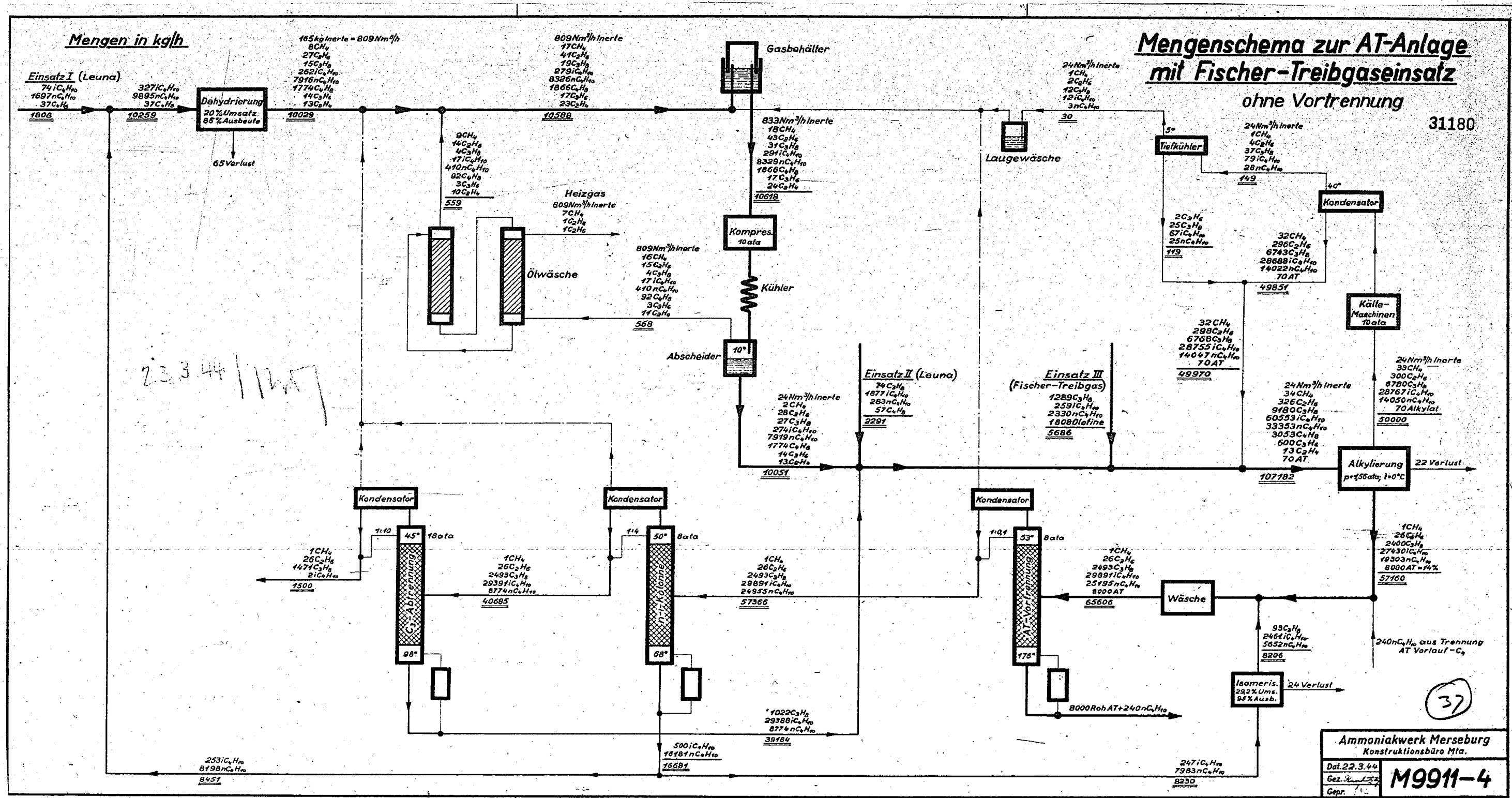




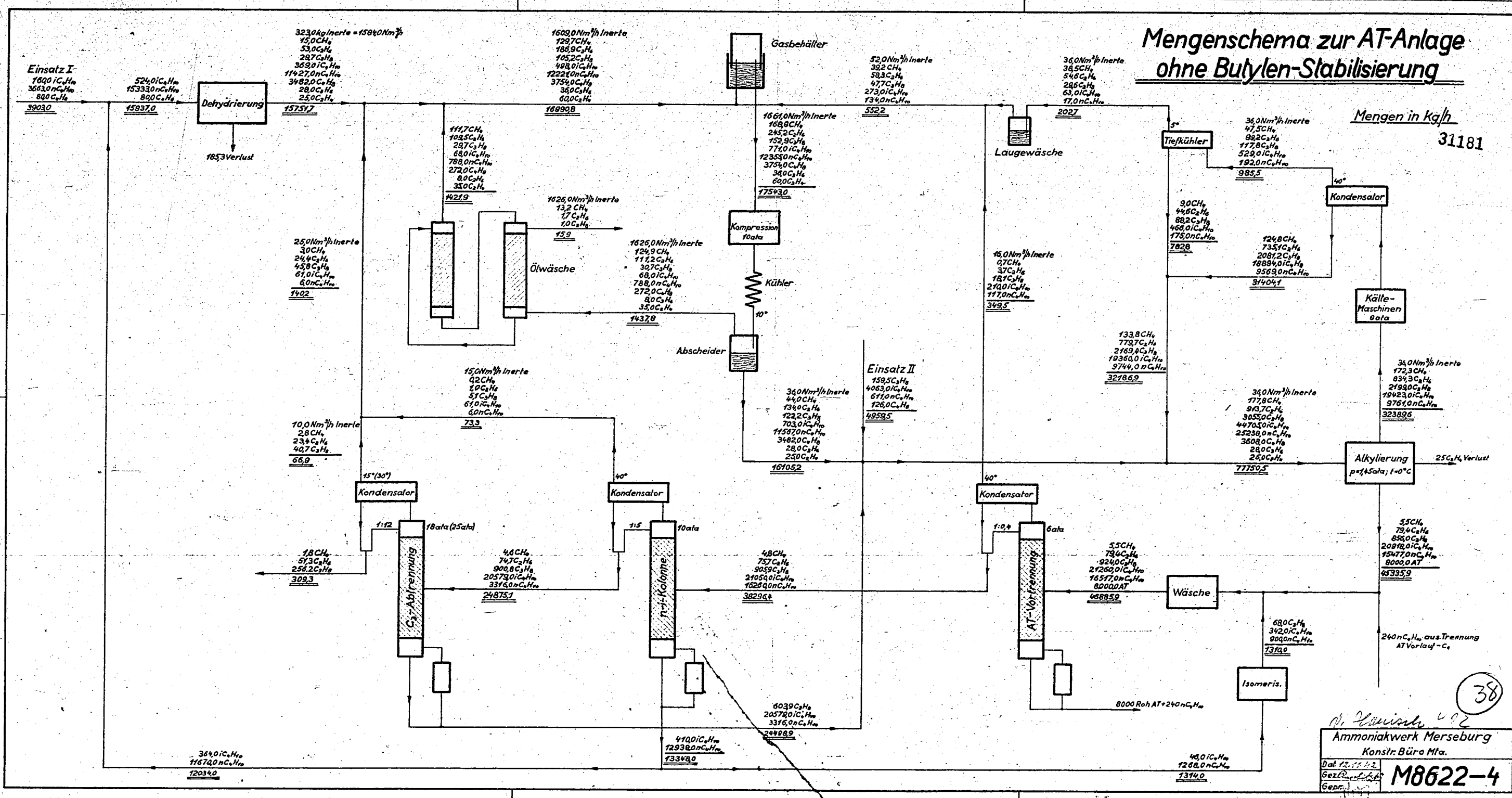
Mengenschema zur AT-Anlage mit Chlor-Dehydrierung nach M-C, 48900 Talo Einsatz.

Leuna Werke 12.6.42. B. Sk. 17

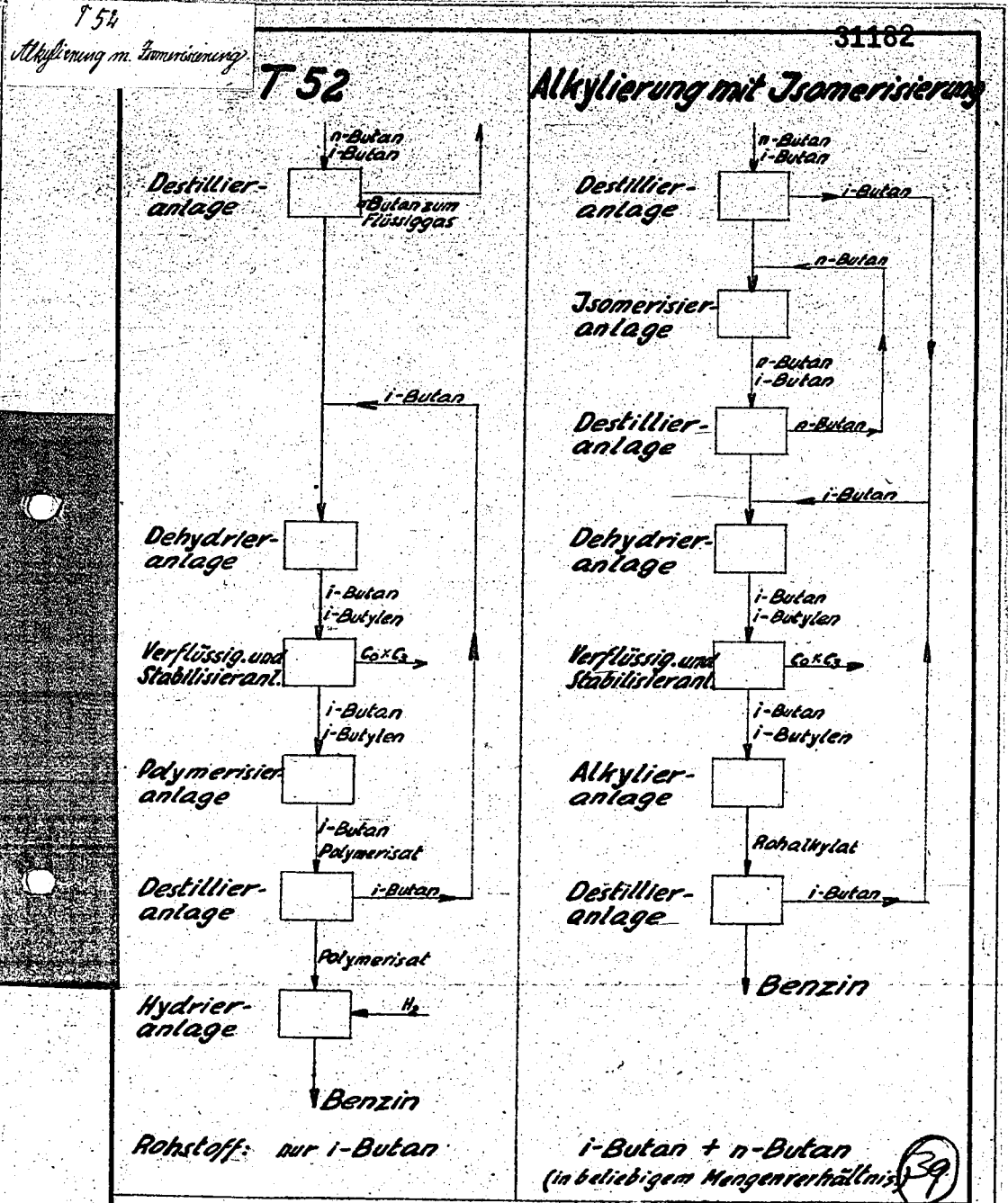




# Mengenschema zur AT-Anlage ohne Butylen-Stabilisierung



*H. Glawisch*  
Ammoniakwerk Merseburg  
Konstr. Büro Mfa.  
Dat. 12.11.52  
Gepr. 12.11.52  
M8622-4



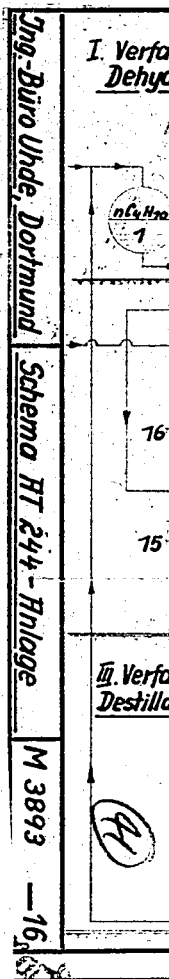
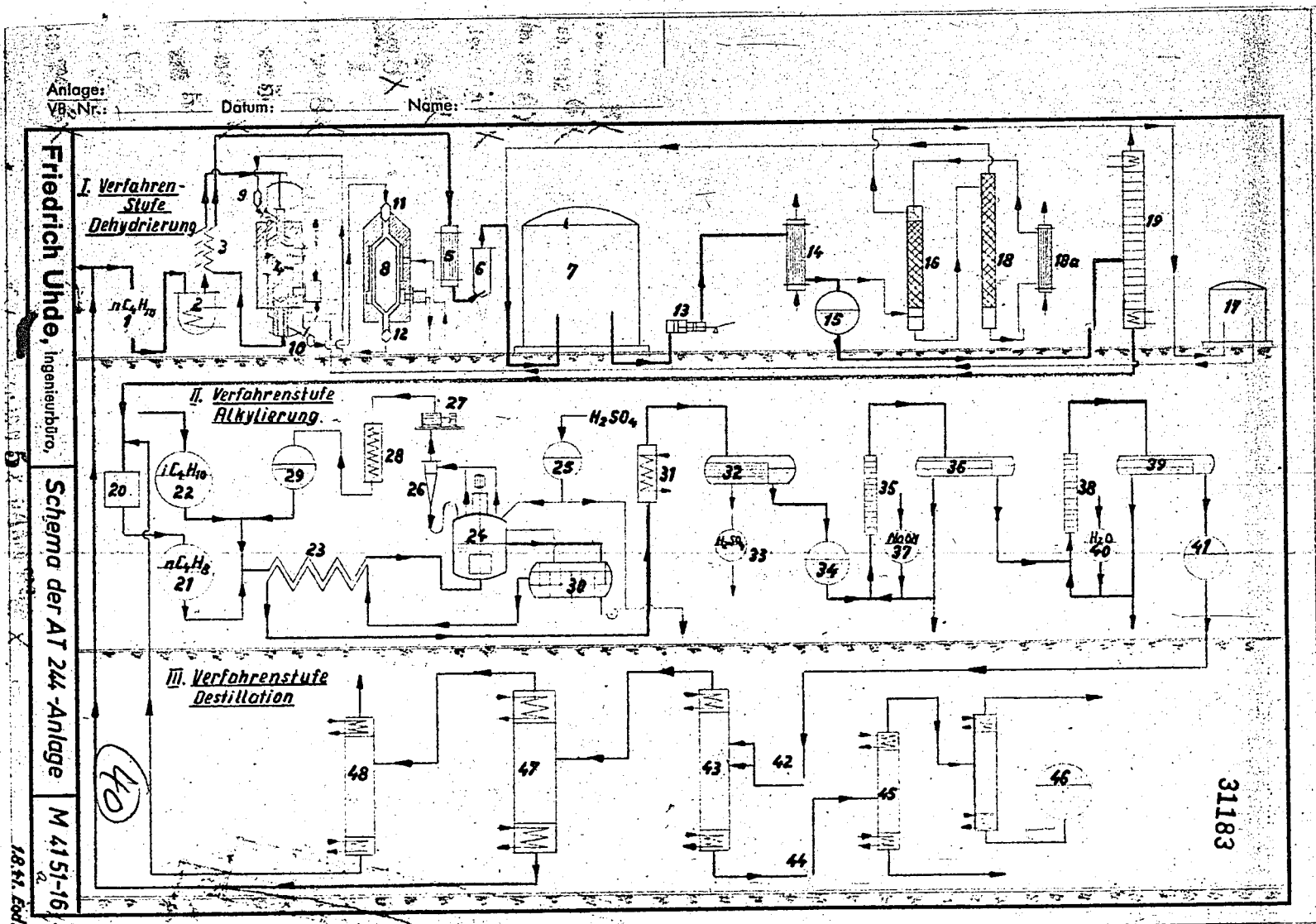
**Verfahrenschema** Stand: im Mai 1940.

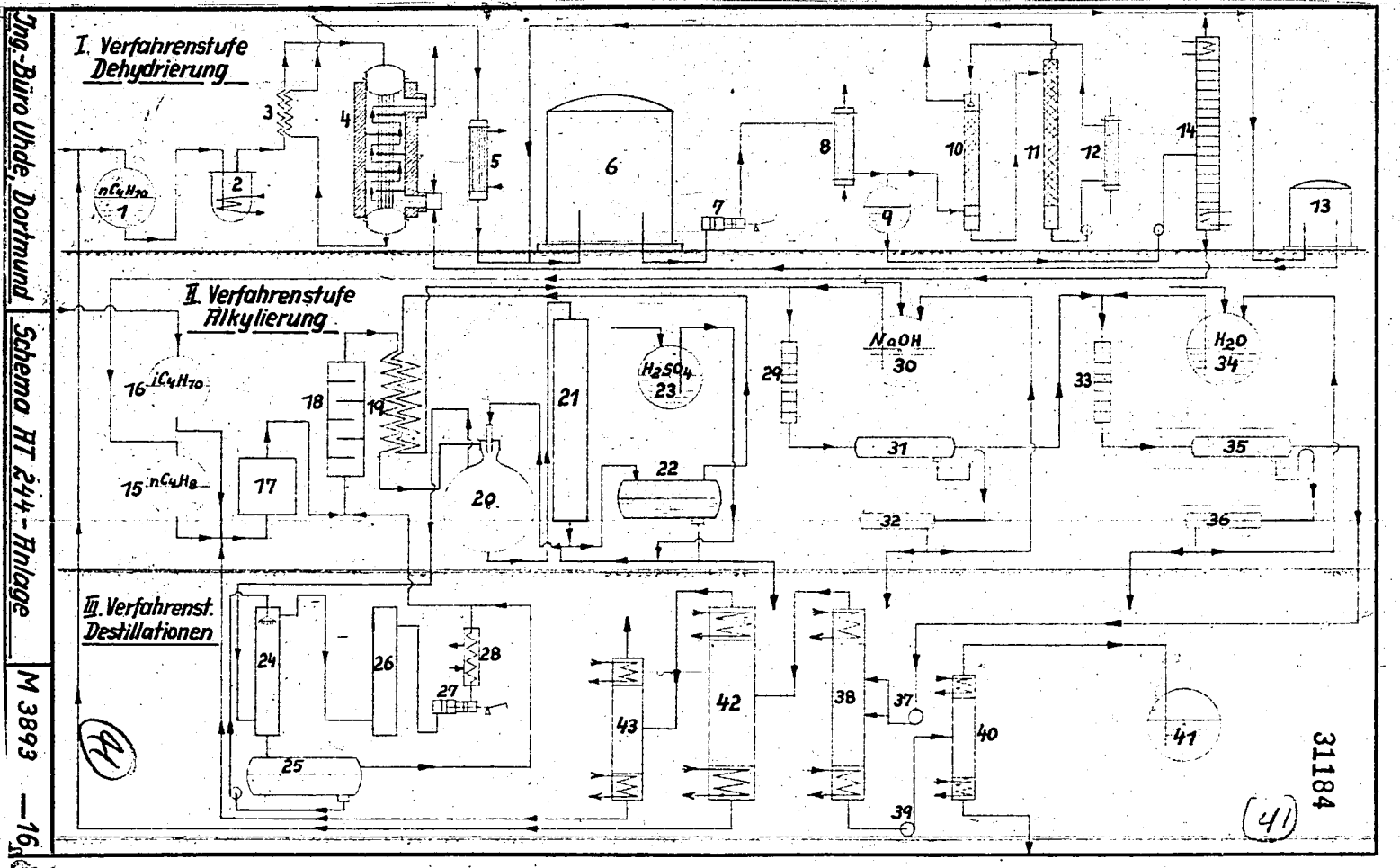
Vergleich von T52 und Alkylierung, verbunden mit Isomerisation.

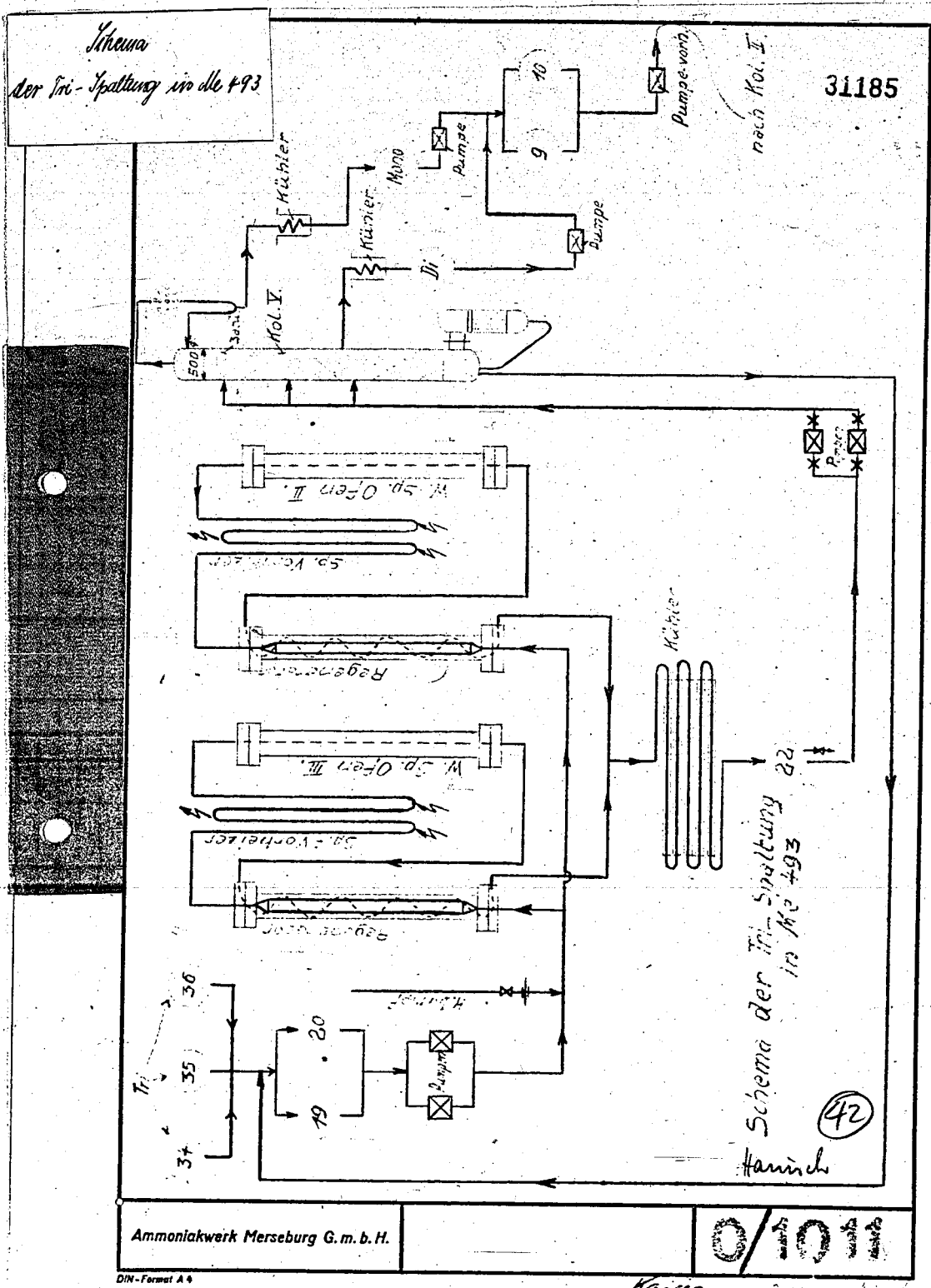
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. 0/909/3 Q.

DIN-Format A4 Ersetzt für 0/909/3 24.5.40. F66/116









POOR  
COPY

42

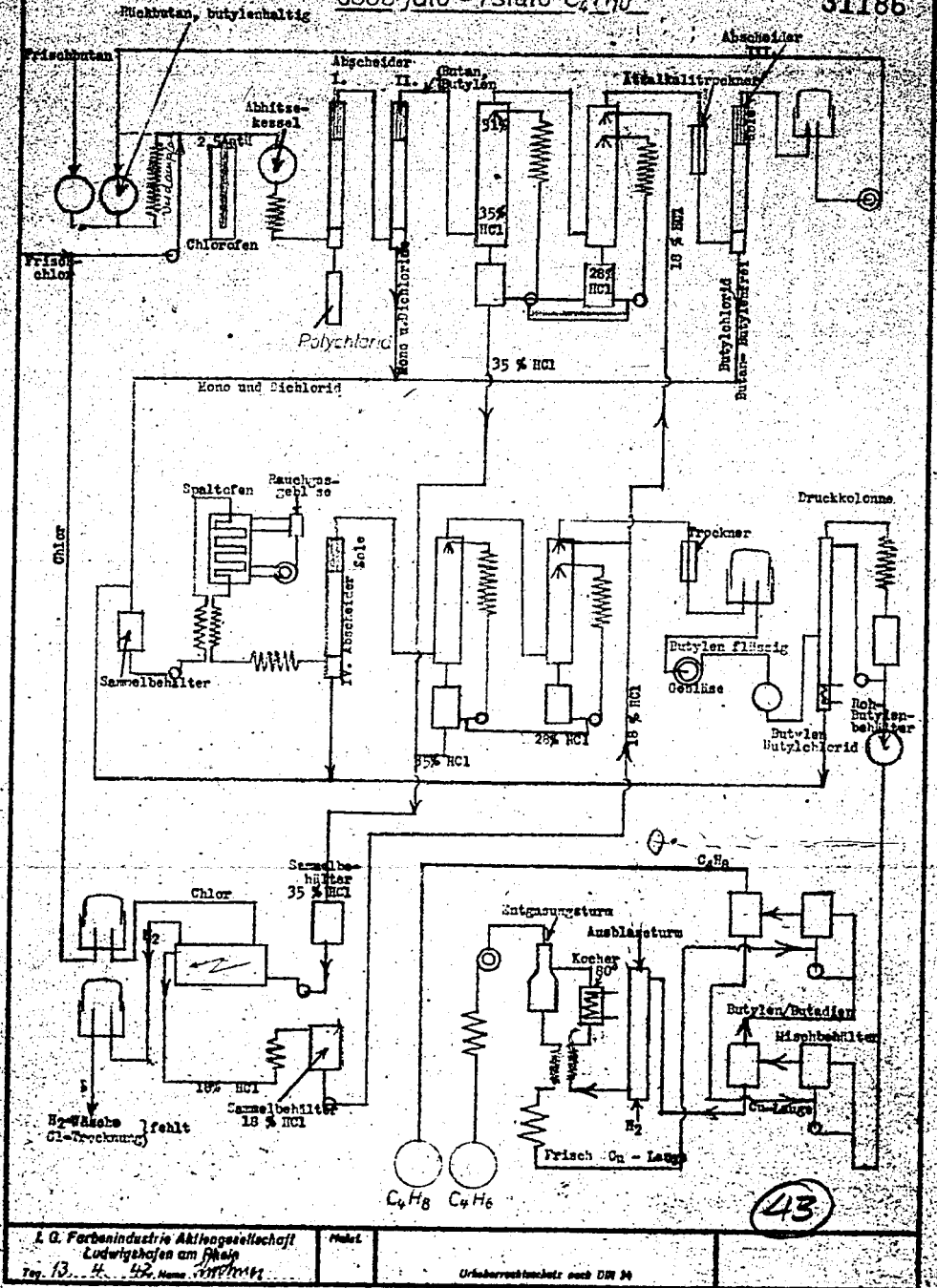
PO  
CO



*Abwasserbehandlung*  
 n-Butan-Dehydrierung nach dem Chlordehydrverfahren

8000 t/a = 1 t/a  $C_4H_{10}$

31186



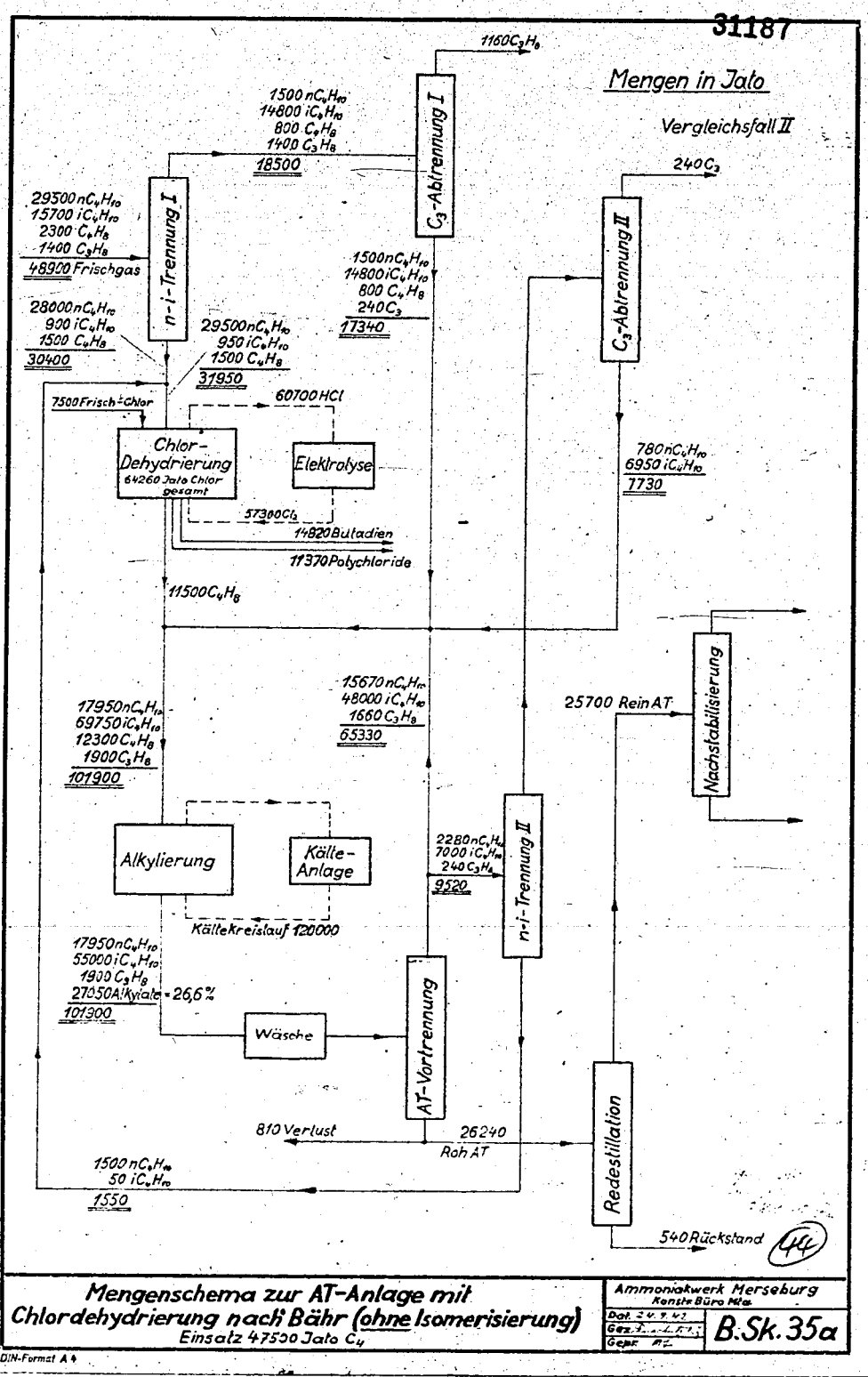
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen am Rhein  
 Tag. 13... 4... 52. Name: 10/11/11

Urschriftentwurf nach DIN 24

43

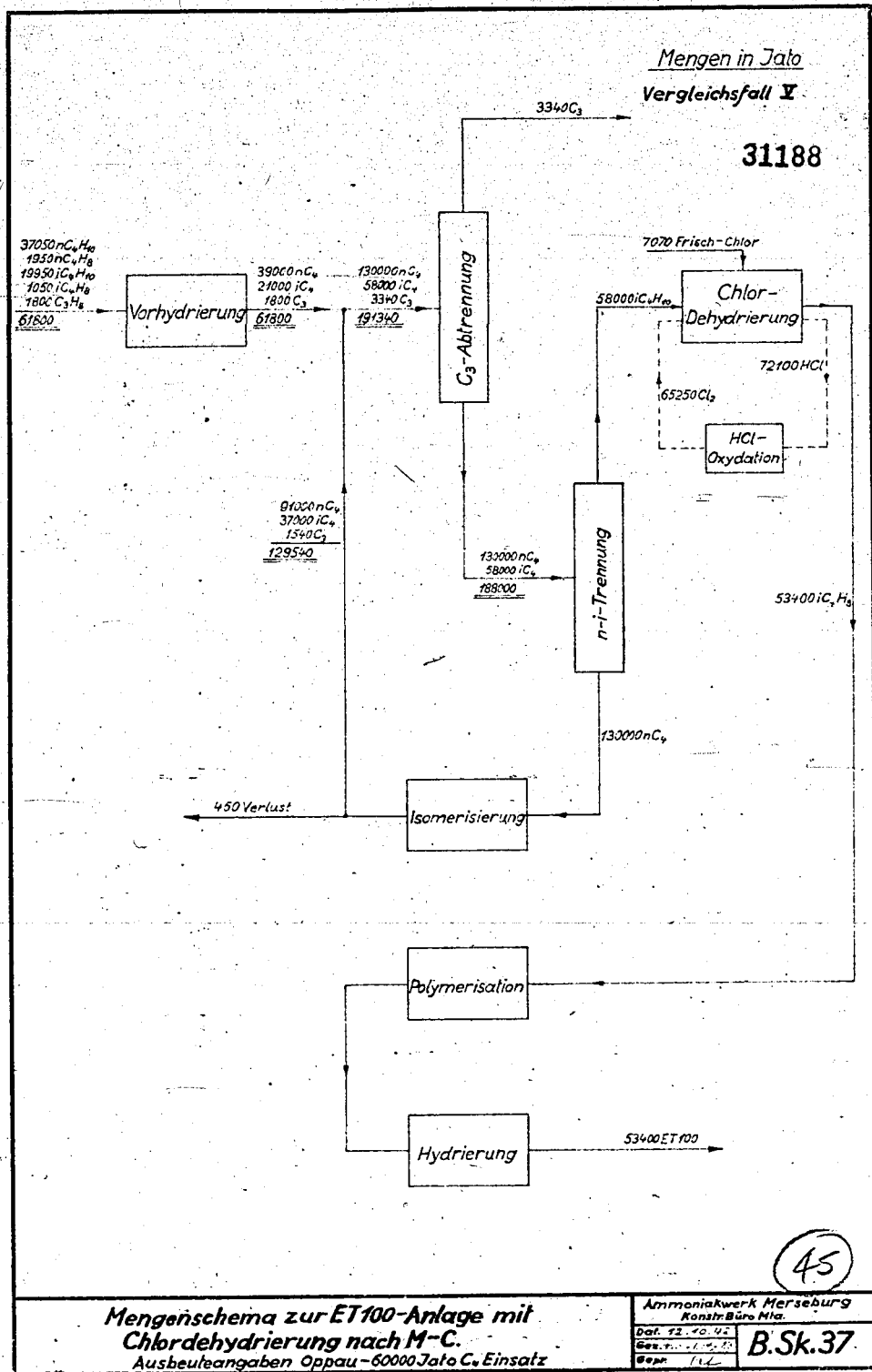
POOR COPY 43

POOR COPY



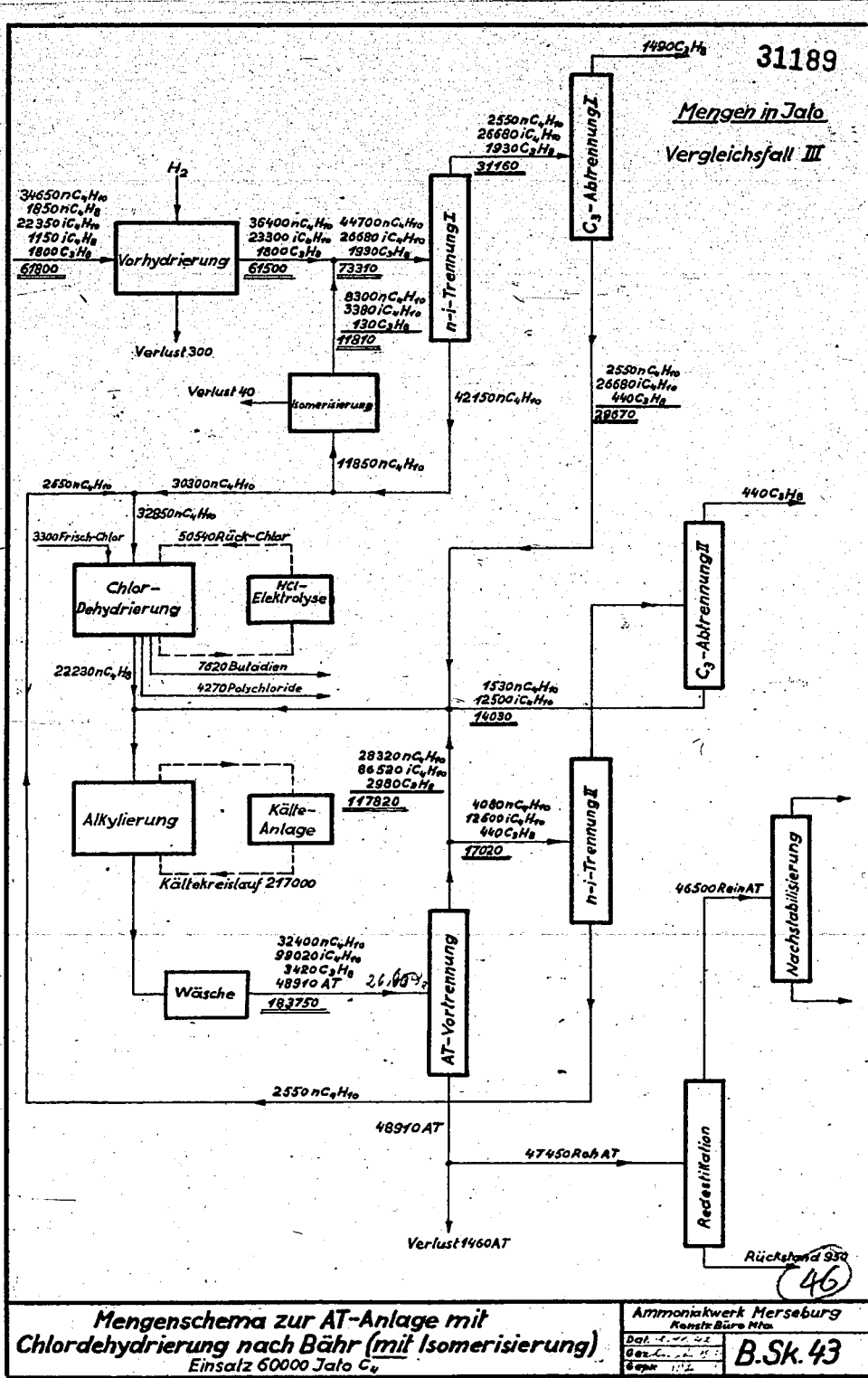
POOR COPY 44

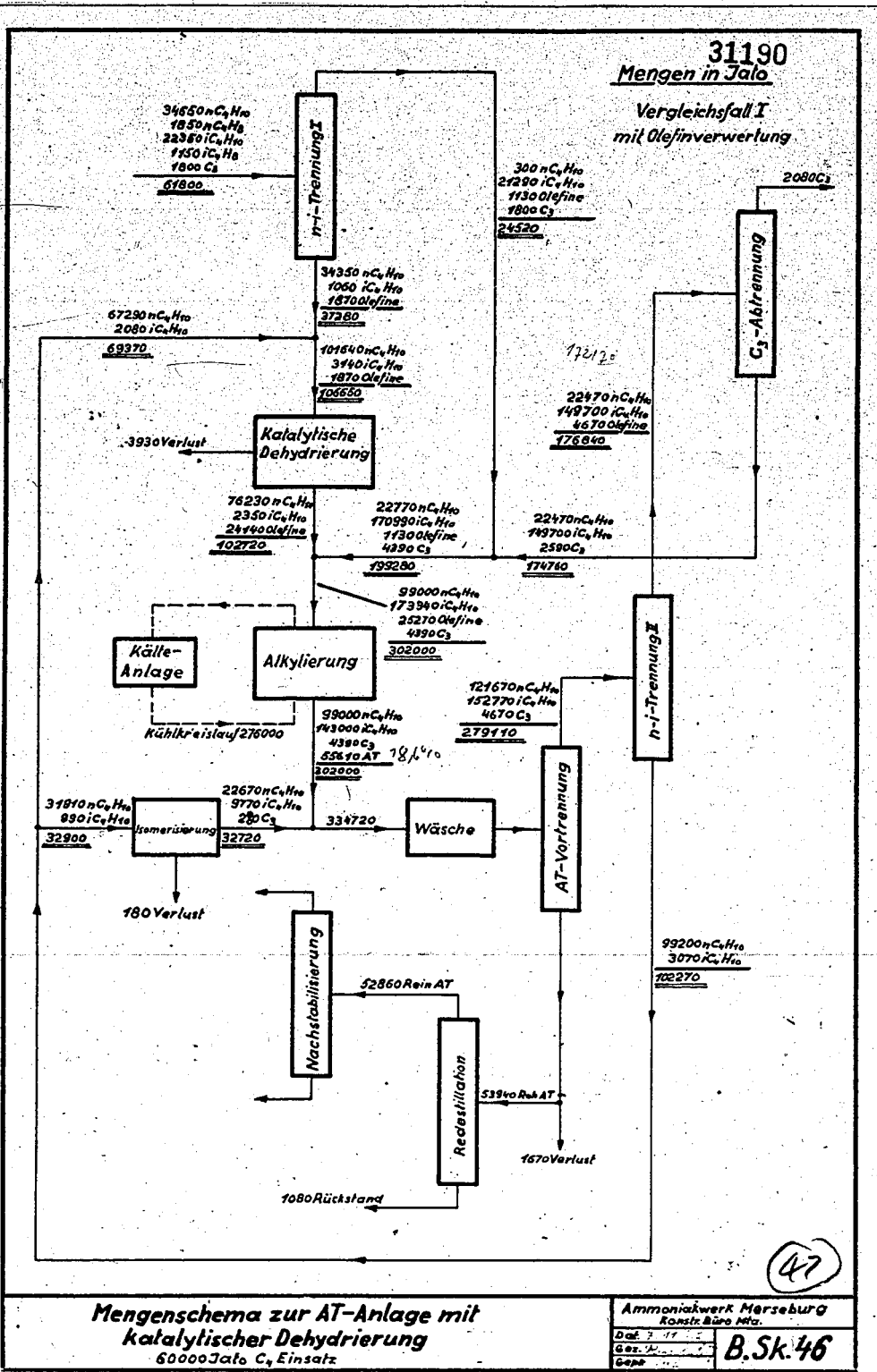
POOR COPY

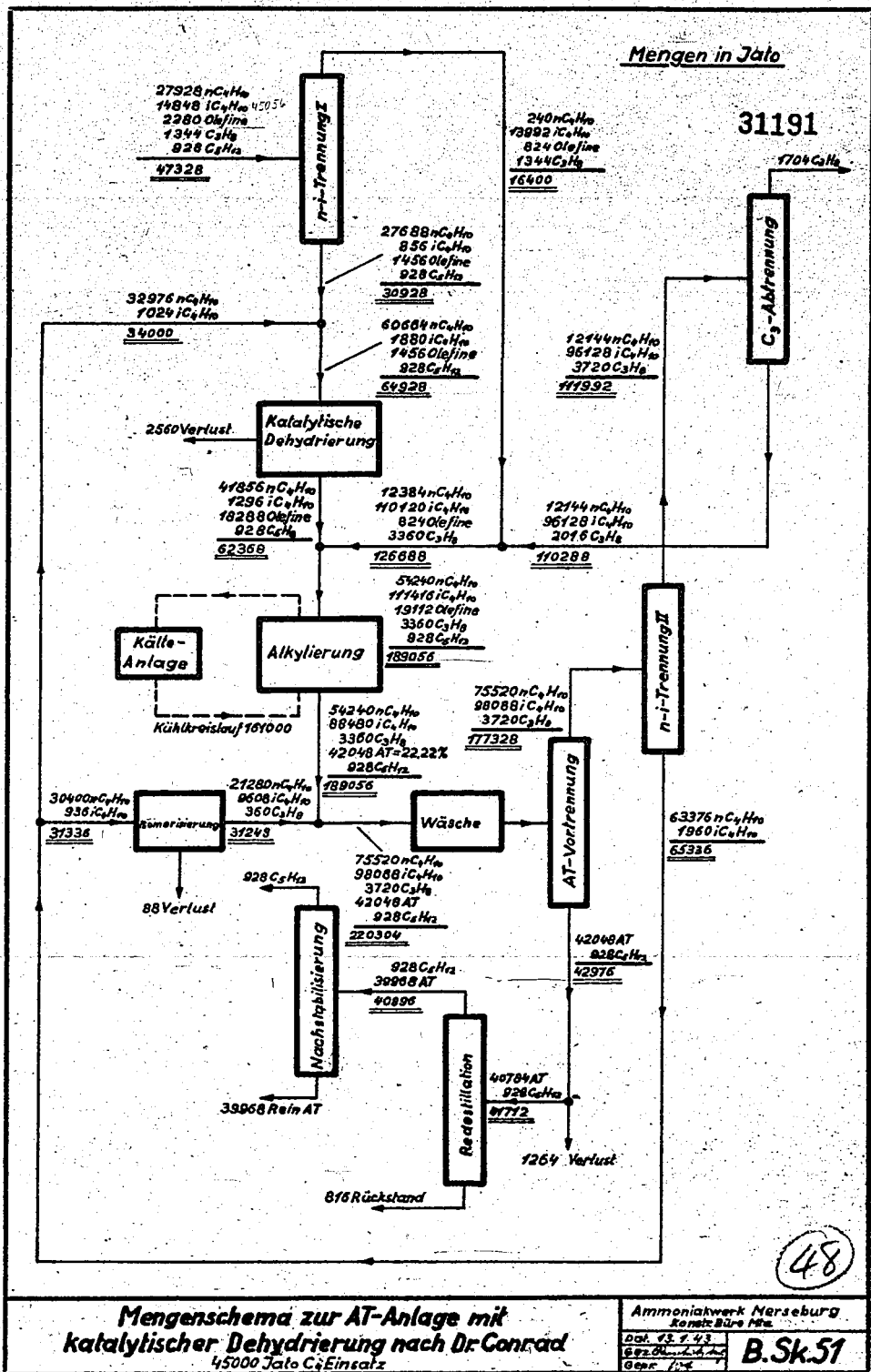


POOR COPY 45

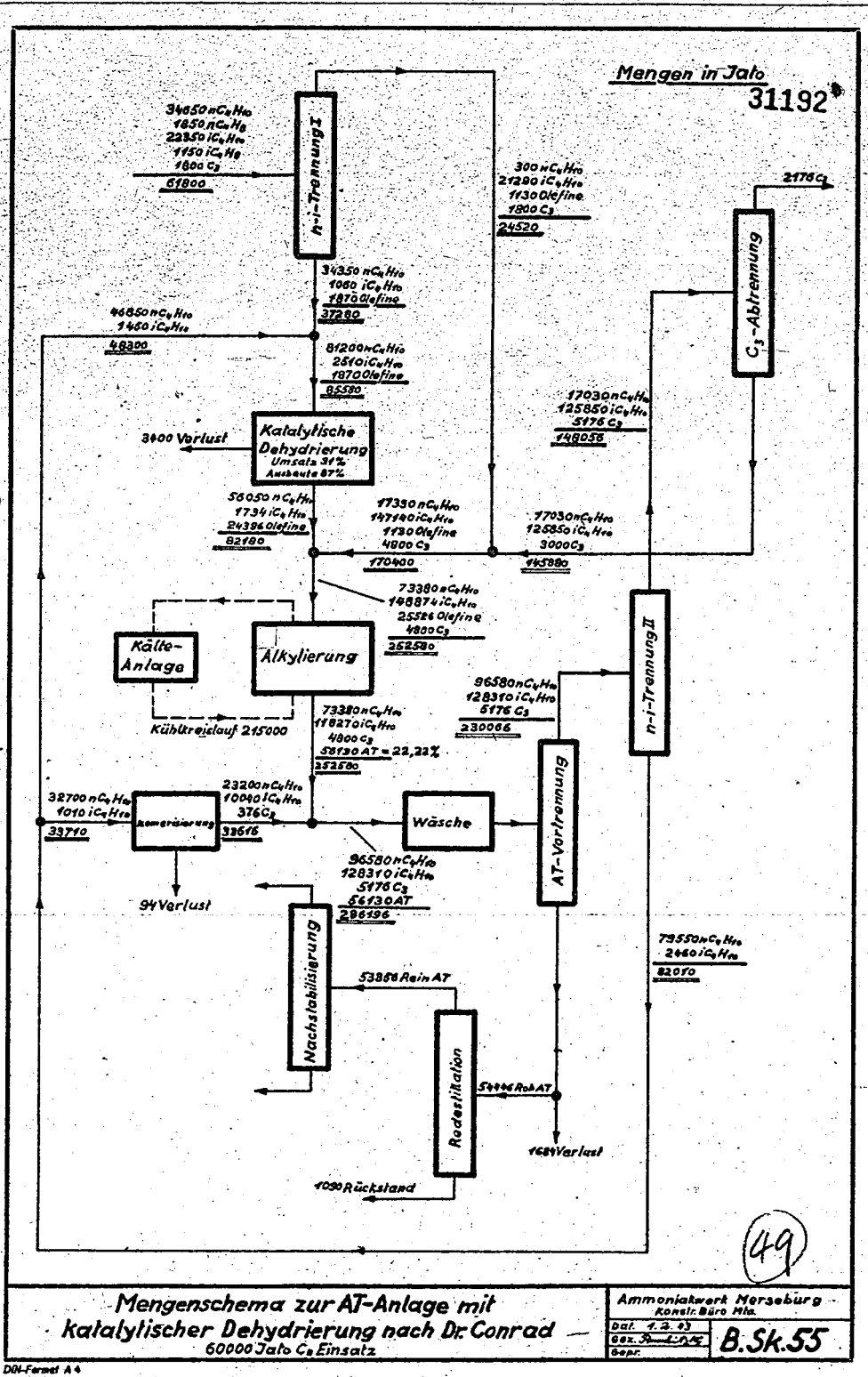






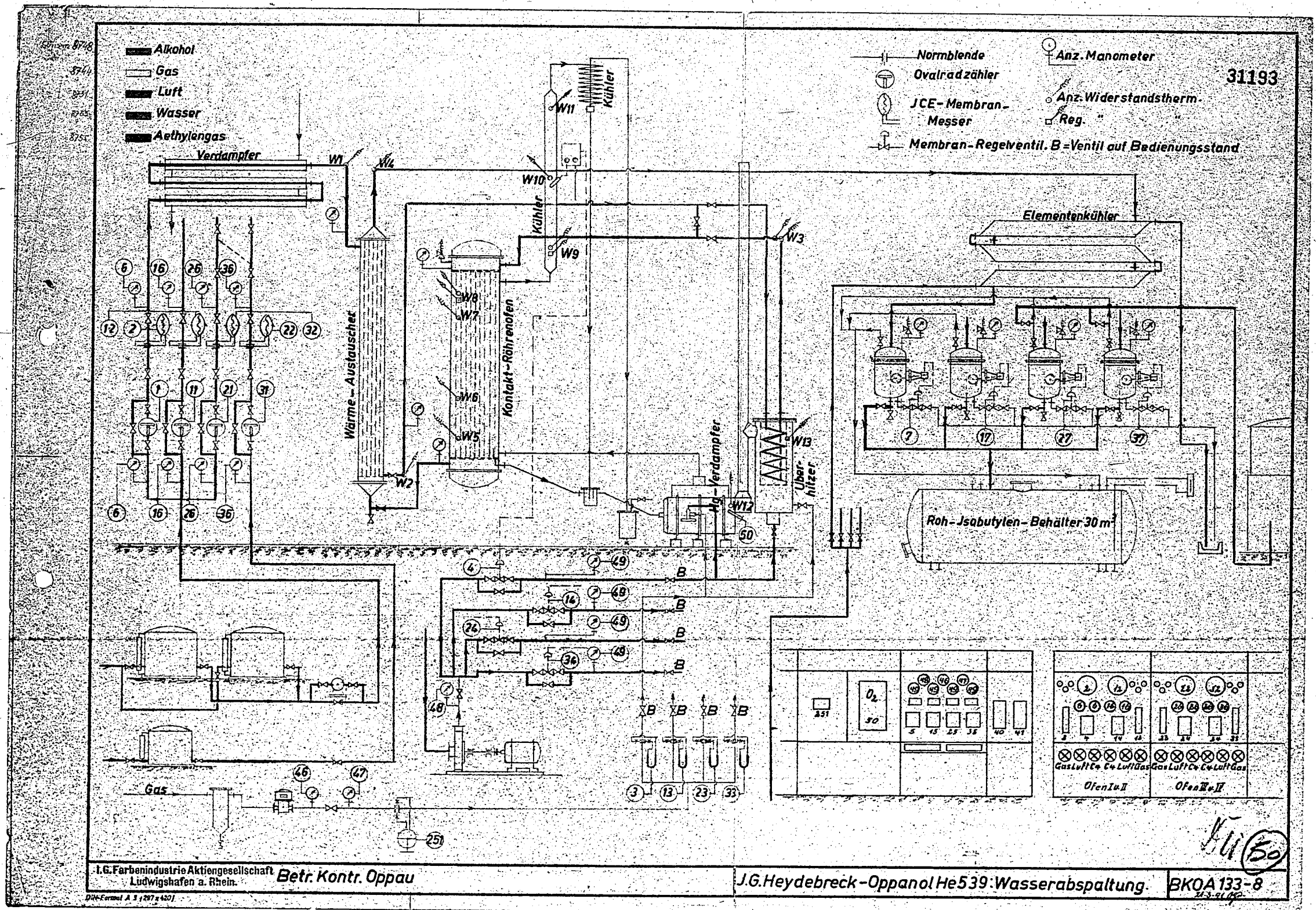






Mengenschema zur AT-Anlage mit  
katalytischer Dehydrierung nach Dr. Conrad  
60000 Talo C<sub>3</sub> Einsatz

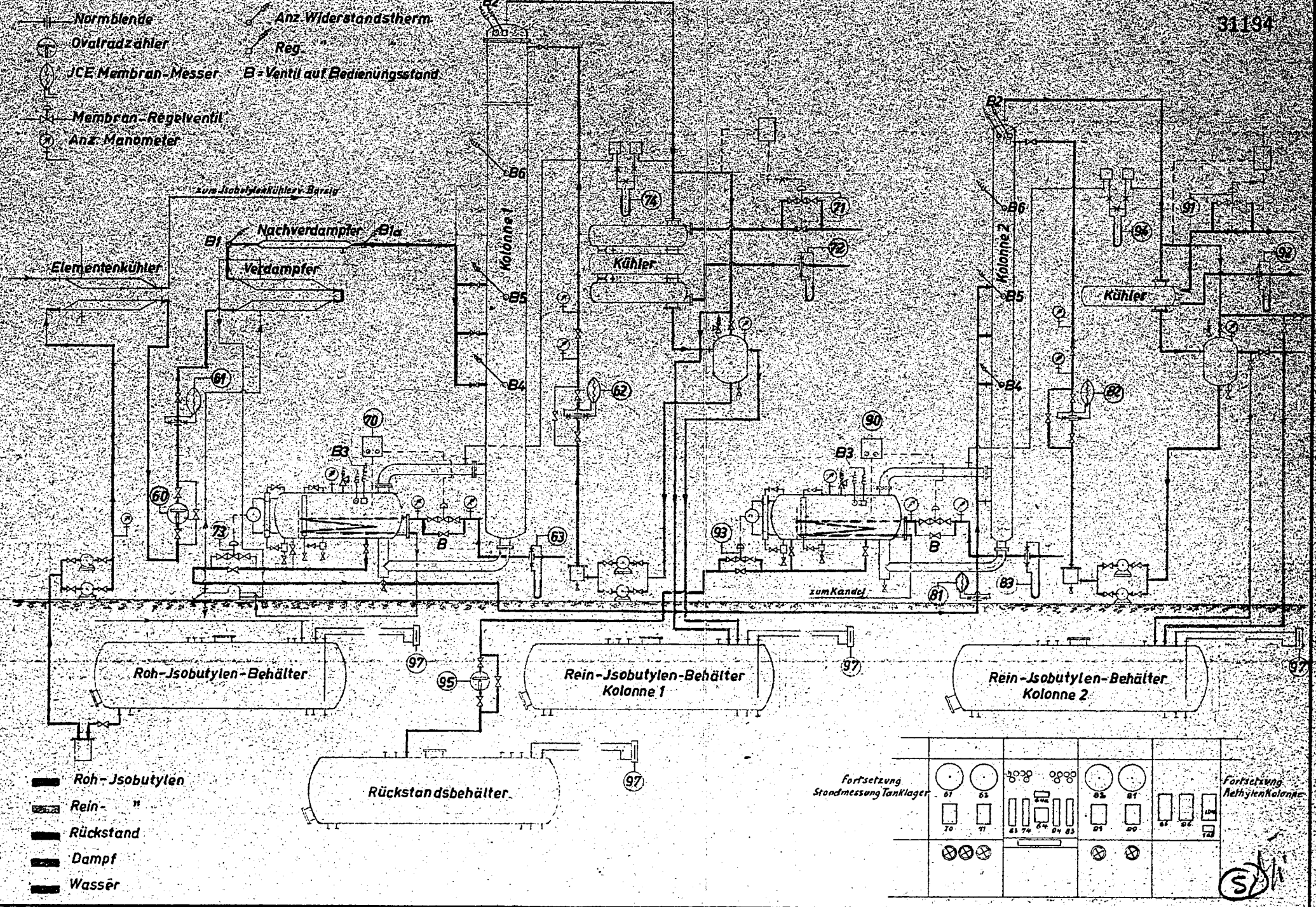
Ammoniakwerk Merseburg  
Konstr. Büro Hta.  
Dtl. 1.3.23  
Gez. B. Sk. 55  
Gepr.



POOR  
COPY  
50



31194



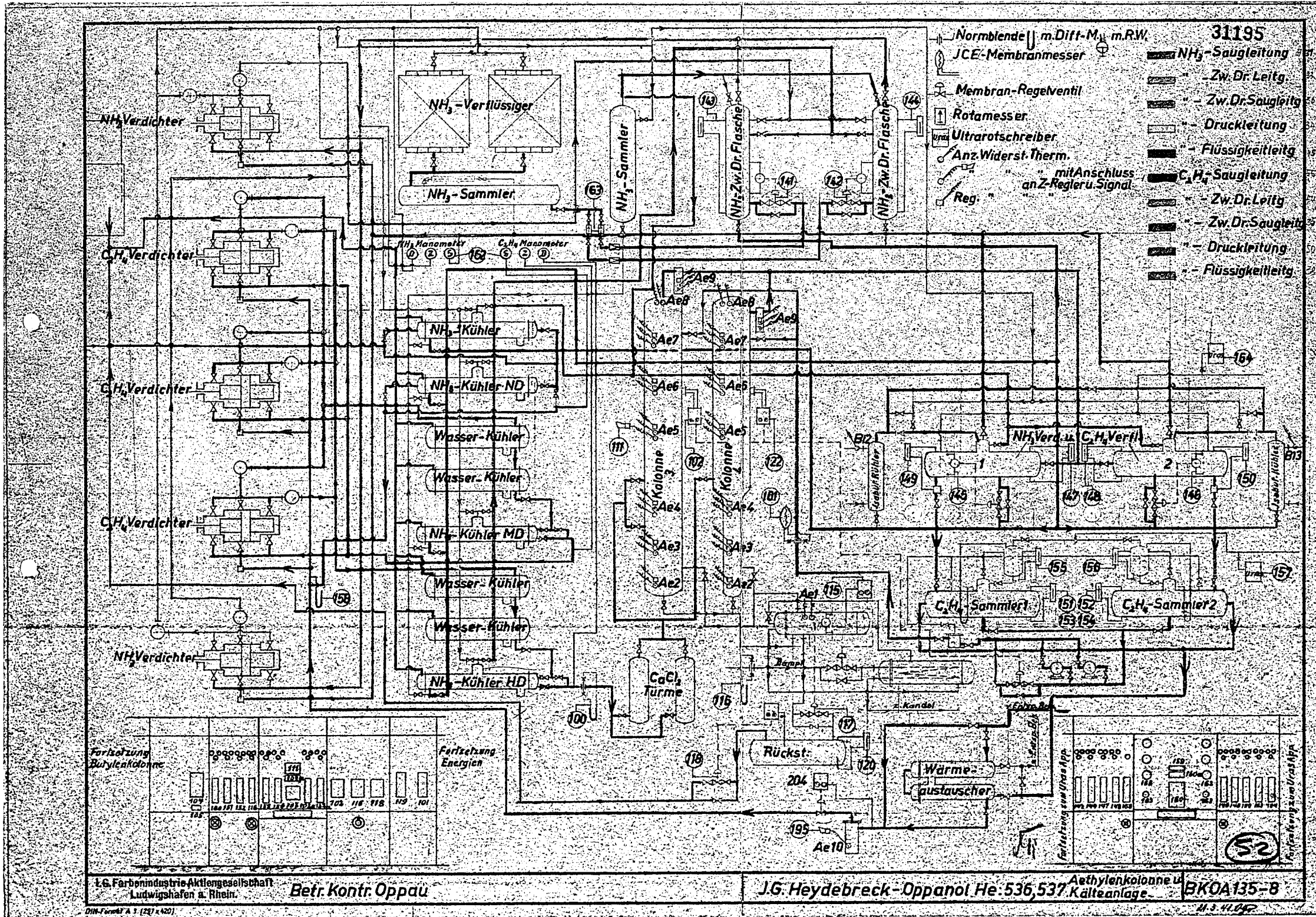
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein. Betr. Kontr. Oppau

J.G. Heydebreck - Oppanol. He 536: Butylendestillation BKO A 134-8

DIN-Formel A 3 (197x420)

POOR COPY  
51

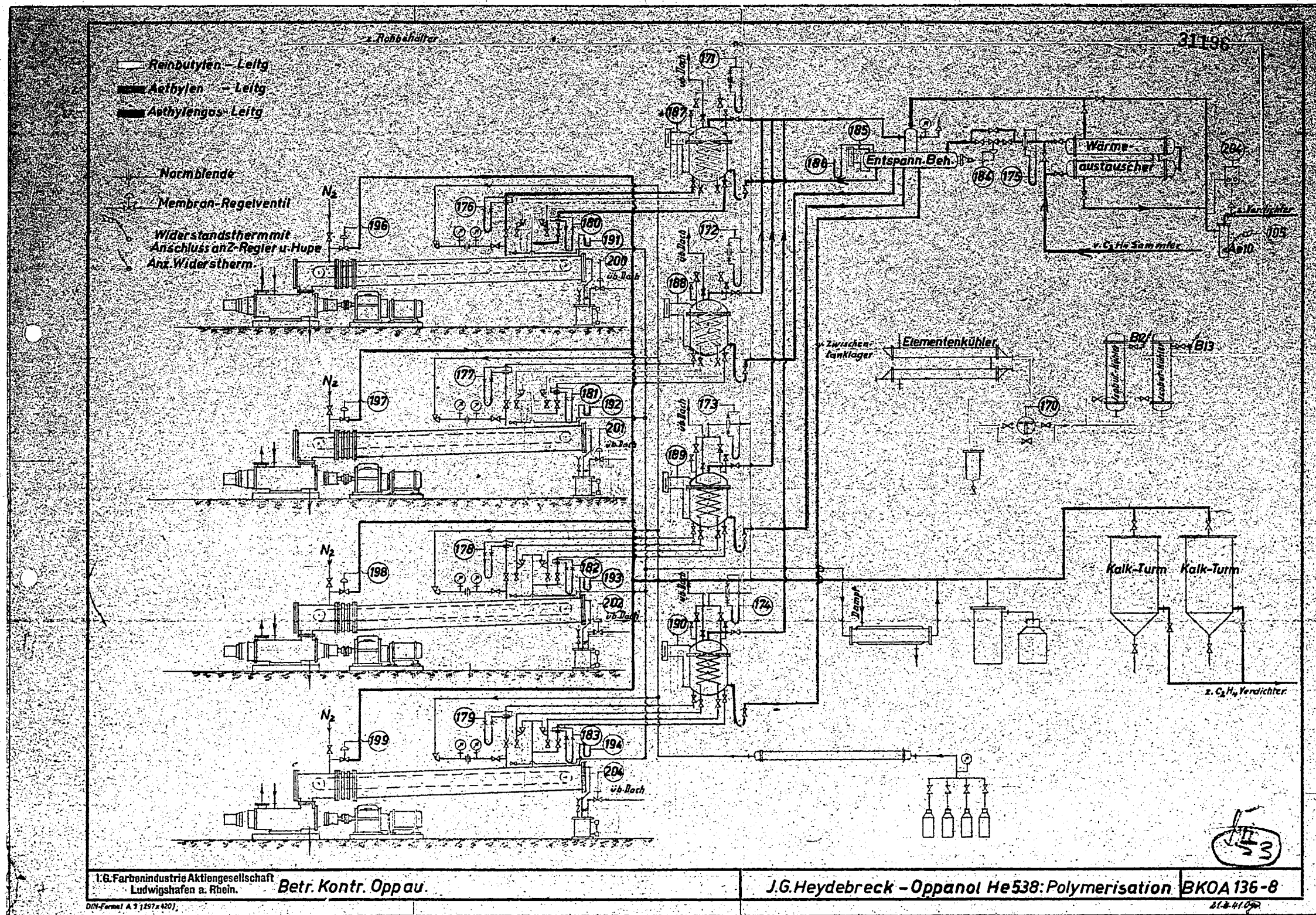




POOR  
COPY

52





POOR  
COPY

53

31197 - 31267

31197

PART NO. 10  
OXYGEN PLANT

Doc.  
No.

- 1 Report about the explosion of a Linde machine #4 in Building No 337 at Leuna at 3:40 a.m. on 30 August 1931 and measures proposed to avoid recurrence.
- 2 Instructions for the Linde machines #3 and 4 at Eöhlen, for the production of oxygen, dated December 1944 - 16 pages and one colored diagram.
- 3 Report by I.G. Farbenindustrie A.G. Frankfurt am Main dated March 1939 on the supervision of the purity of oxygen and nitrogen produced by the liquefaction of air - 8 pages and 4 charts.
- 4 Blueprint of drawing A-7358 of the MAPAG, Augsburg 1939, showing assembly of a 450 m<sup>3</sup>/m compressor for the oxygen plant #1019 at Eöhlen.
- 5 Blueprint of drawing A-3859 (old) of MAPAG, Augsburg, showing relay valve for the starting machine in oxygen plant 1003.
- 6 Blueprint of drawing 47,822 of Linde Ice Machine Co., 1938, showing a water separator for 9400 m<sup>3</sup>/hr of air at 1 atm. 1500 m/m dia. 2280 m/m high.
- 7 Blueprint of drawing 28-707 of Linde Ice Machine Co., 1939, showing a water separator for 14200 m<sup>3</sup>/hr of air 1500 m/m dia. 2960 m/m high.
- 8 Blueprint of drawing 29-921 of Linde Ice Machine Co., 1941, Aerolith filter for the oil separator used with the Heylandt expansion machine.
- 9 Sketch of the ASW-Eöhlen showing belt drive of the expansion machine. The motor pulley is 170 m/m dia. rotates at 1040 RPM; the expander pulley is 1620 m/m dia (corrugated pulleys).
- 10 Comparison of the Gerlach and Linde processes for the separation of Hydrocarbons gases. Gives flow diagram, engineering and test runs, material balances, individual fraction balances, heat balance, energy requirements, efficiencies, and operating personnel needed.

Leuna Werke, den 3.9.1931-Dr. KB/Tr.

31198

**B e r i c h t**

Über die Explosion am Linds-Apparat Nr. 4 in No 337

am 30.8.1931 morgens 3<sup>40</sup> Uhr.

Ohne erkennbare äussere Ursache zerfiel am 30.8. 31 morgens 3,40 Uhr der Linds-Apparat Nr. 4 (Baujahr 1927) nach einer Betriebszeit von 8 Tagen. Wie im ähnlichen Falle am 6.7.1927 am Apparat Nr. 3 wurde der Holzmantel des Kondensators auseinandergerissen und ein grosser Teil der Isoliermasse in den Raum geschleudert. Ausserdem wurden grössere Stücke des unteren Kondensatorbodens sowie Teile des Einsatzes der unteren Säule und ein grosser Deckel des Holzmantels teilweise bis ca. 15 m weit fortgeschleudert (Bild 1 und 2). Personen wurden nicht beschädigt.

Die nähere Untersuchung des Apparates ergab, dass die Explosion im unteren Teil und zwar fast genau in der Mitte des Kondensators stattgefunden hat. Wie aus den Bildern 3 und 4 ersichtlich, wurde etwa 1/3 des unteren Rohrbodens herausgerissen, desgl. der grösste Teil der Kondensator-Rohre. Auch der stehengebliebene Teil des Kondensatorbodens zeigt verschiedene Risse. Fast sämtliche Kondensator-Rohre wurden in der Richtung der Explosionswelle flach zusammengedrückt bis zu einer Höhe von 300 mm vom Rohrboden entfernt und zeigten das typische Bild wie bei allen bisher stattgefundenen Kondensator-Explosionen (Bild 5 und 6).

Die Drucksäule zeigte oben eine Ausbeulung sowie einen Riss in dem oberen Erweiterungstlok. Der Einsatzmantel mit Siebboden war herausgeschleudert und vollkommen zertrümmert. Die obere

Säule wurde am unteren Teil etwas gestaucht, dagegen waren die Einsatzböden (Sieb-Böden) vollkommen unverletzt.

Der Kondensator hat, wie die Bilder 5 und 6 erkennen lassen, bereits einen schwach trichterförmigen Boden mit einem Schnüffelrohr in der Mitte, sowie 6 Flüssigkeitsentnahmestellen am Umfang. Während der ganzen Betriebsdauer sind an diesen Entnahmestellen abwechselnd in regelmäßigen kurzen Abständen, ca. 1 Stunde, flüssiger Sauerstoff entnommen worden und zwar bis zu ca. 400 Liter/Tag.

Während der letzten 24 Std. vor dem Zerknall sind aus dem fraglichen Apparat sogar mehr als 500 Liter flüssiger Sauerstoff entnommen worden.

Die während der letzten 24 Stunden ausgeführten Acetylen-Bestimmungen sind aus beiliegender Tabelle ersichtlich.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, sind die Acetylen- und Kohlenwasserstoffgehalte durchaus normal. Auch die Bestimmungen der unversehrt gebliebenen Apparate nach der Explosion zeigen keinerlei abnormale Werte, sodass ein plötzliches Absaugen stark verunreinigter Luft nicht in Frage kommen kann.

Als Erklärungsmöglichkeit nach dem vorausgesagten muss ähnlich wie in früheren Fällen das Vorhandensein von Nestern von hochexplosiven Körpern angenommen werden. Zur Vermeidung ähnlicher Vorfälle sind verschiedene Abänderungs-Vorschläge erwogen worden, die in dem Bericht vom 2.9.31 niedergelegt sind. Dieser Bericht ist angefügt.



31200

**Acetylen-Bestimmungen an den Linde-Apparaten und  
vom Standtank.**

Dat. 1931	Zeit	SF C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /5 Ltr. O <sub>2</sub>				Standtank			
		App. I	App. II	App. III	App. IV	Dat.	Zeit	I. Ana-lyse	II. Ana-lyse
28.8.	24 <sup>h</sup>	0,0012	0,0012	0,0009	0,0014				
29.8.	8 <sup>h</sup>	0,0008	0,0008	0,0008	0,0009	29.8.	8 <sup>30</sup>	0,0010	0,00083
	12 <sup>30</sup>	0,0012	0,0011	0,0013	0,0012				
	24 <sup>h</sup>	0,0012	0,0009	0,0012	0,0012				
30.8.	7 <sup>h</sup>	0,0016	0,0012	0,0009	im 3 <sup>40</sup> Uhr Explos.				
	17 <sup>30</sup>	0,0012	0,0012	0,0019	-				
31.8.	1 <sup>h</sup>	0,0009	0,0009	0,0009	-				
	8 <sup>h</sup>	0,0007	0,0009	0,0007	-	31.8.	8 <sup>h</sup>	Tank leer, keine Analyse.	
	12 <sup>30</sup>	0,0009	0,0010	0,0012	-				
	17 <sup>15</sup>	0,0012	0,0017	0,0012	-				
	24 <sup>00</sup>	0,0009	0,0012	0,0014	-				
						1.9.	8 <sup>45</sup>	0,0012	0,0011

**C-Bestimmungen an den Linde-Apparaten im O<sub>2</sub>-rein.**

Dat. 1931	Analyse ge- laufen von- bis	SF C/5,5 cbm				Ansaugluft
		App. I	App. II	App. III	App. IV	
29.8.	28.8.-29.8.	0,736	0,097	0,139	0,066	0,0198
31.8.	29.8.-31.8.	0,187	0,104	0,126	Am 30.8.31 13 <sup>Uhr</sup> Expl. Analyse nach Explosion:	0,0204
1.9.	31.8.-1.9.	0,152	0,056	0,185	0,073	0,0236

Datum

1931

28.8.  
29.9.

30.8.

Von den Lindeapparaten abgelassene Flüssigkeitsmengen.

31201

Datum	Zeit	Apparat I		Apparat II		Apparat III		Apparat IV	
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1931.									
28.8.	24.00	12	-	12	-	15	-	12	-
29.9.	0.30	5	-	12	-	12	-	17	-
	1.00	-	-	12	-	12	-	12	-
	1.30	12	-	12	-	12	-	12	-
	2.00	-	-	12	-	12	-	12	-
	2.30	-	-	-	25	12	-	12	-
	3.00	12	-	12	-	12	-	-	-
	3.30	-	-	-	25	12	-	-	25
	4.00	-	-	12	-	12	-	-	-
	4.30	12	-	12	-	-	25	-	25
	5.00	-	-	-	-	12	-	12	-
	5.30	-	-	12	-	12	-	12	-
	6.00	-	-	24	-	-	-	24	-
	6.30	-	-	24	-	12	-	12	-
	7.00	10	-	24	-	12	-	24	-
	7.30	-	-	24	-	12	-	X	25
	8.00	15	-	20	-	12	-	-	-
	8.30	10	-	17	-	15	-	29	-
	9.00	10	-	-	-	12	-	12	-
	9.30	10	-	24	-	10	-	24	-
	10.00	10	-	24	-	12	-	12	-
	10.30	10	-	24	-	12	-	24	-
	11.00	10	-	24	-	12	-	12	-
	11.30	10	-	24	-	12	-	24	-
	12.00	10	-	24	-	12	-	12	-
	12.30	25	-	24	-	12	-	12	-
	13.00	10	-	5	-	17	-	17	-
	13.30	10	-	-	-	12	-	24	-
	14.00	-	-	-	-	-	-	12	-
	14.30	10	-	-	-	12	-	12	-
	15.00	10	-	12	-	12	-	12	-
	15.30	10	-	12	-	12	-	12	-
	16.00	10	-	12	-	12	-	-	-
	16.30	10	-	17	-	15	-	12	-
	17.00	5	-	12	-	12	-	17	-
	18.00	10	-	12	-	12	-	12	-
	18.30	10	-	12	-	12	-	12	-
	19.00	10	-	12	-	-	-	12	-
	19.30	10	-	12	-	-	-	12	-
	20.00	10	-	12	-	-	-	-	-
	20.30	10	-	12	-	-	-	12	-
	21.00	-	-	12	-	-	-	12	-
	21.30	10	-	12	-	-	-	12	-
	22.00	10	-	12	-	-	-	-	-
	22.30	10	-	-	-	-	-	12	-
	23.00	10	-	-	-	12	-	12	-
	23.30	10	-	-	-	-	-	12	-
	24.00	10	-	15	-	10	-	12	-
30.8.	0.30	10	-	10	-	5	-	5	-

X= Tank gefahr.

Datum  
1931  
30.8.

31202

Datum	Zeit	Apparat I		Apparat II		Apparat III		Apparat IV	
		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1931									
30.8.	1.00	15	-	-	-	5	-	5	-
	1.30	10	-	10	-	12	-	12	-
	2.00	10	-	10	-	12	-	12	-
	2.30	10	-	10	-	12	-	12	-
	3.00	10	-	10	-	12	-	Explosion!	-
	3.30	10	-	-	-	20	-	-	-
	4.00	15	-	10	-	15	-	-	-
	4.30	10	-	10	-	10	-	-	-
	5.00	10	-	10	-	10	-	-	-
	5.30	30	-	10	-	10	-	-	-
	6.00	20	-	-	-	-	-	-	-
	6.30	20	-	10	-	10	-	-	-
	7.00	20	-	15	-	5	-	-	-
	7.30	25	-	10	-	10	-	-	-
	8.00	10	-	10	-	10	-	-	-
	8.30	20	-	10	-	10	-	-	-
	9.00	10	-	10	-	10	-	-	-
	9.30	20	-	20	-	10	-	-	-
	10.00	15	-	25	-	10	-	-	-
	10.30	20	-	10	-	15	-	-	-
	11.00	20	-	10	-	10	-	-	-
	11.30	20	-	10	-	10	-	-	-
	12.00	10	-	15	-	10	-	-	-
	12.30	27	-	12	-	15	-	-	-
	13.00	12	-	12	-	10	-	-	-

31203

Bild 1.

Bild 2.

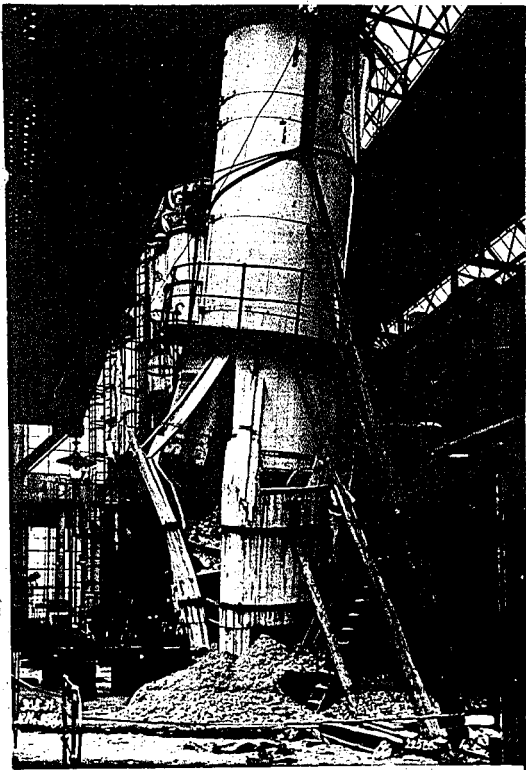




Bild 3.

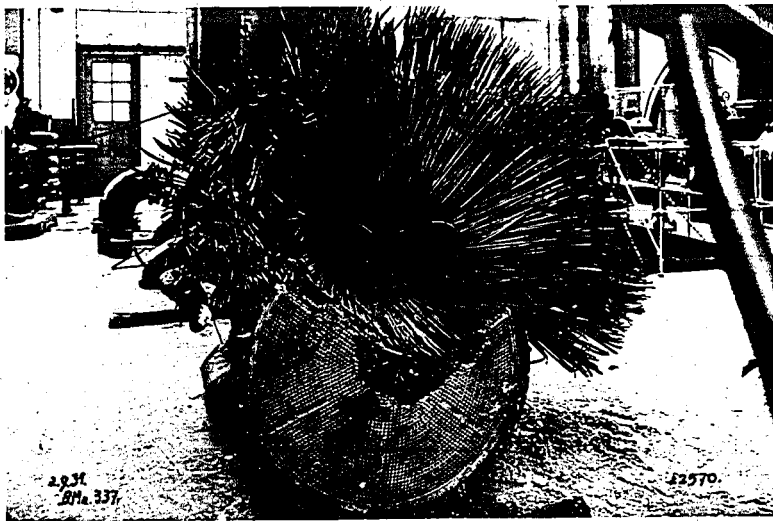
31204



2931  
BfA. 337

22577

Bild 4.



2931  
BfA. 337

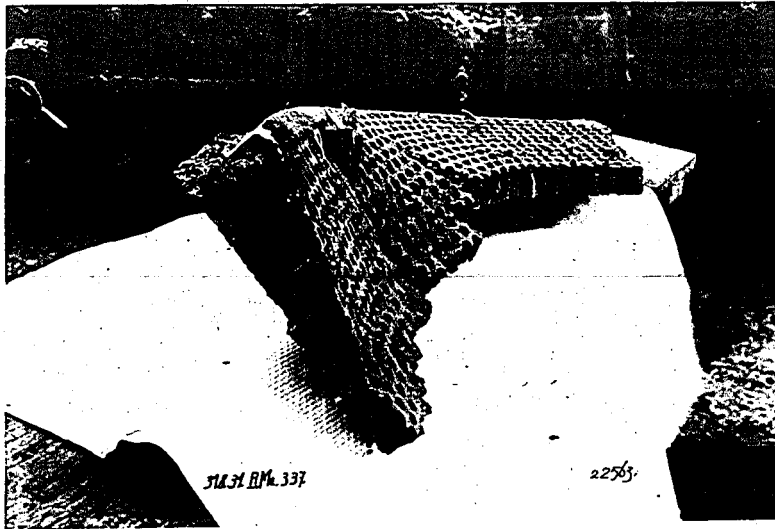
22570

31205

Bild 5.



Bild 6.



31206

Leuna-Werke, den 2. 9. 31. Hg.

Besprechung

Über die vermutlichen Ursachen des Kondensatorzerknalls des  
Linde-Trennungsapparates Nr. 4 in Me 327 am 29/30.8.31, sowie  
Abänderungsvorschläge für die zukünftige  
Ausbildung des Kondensators.

Anwesend:

Von der Fa. Linde :	Herr Dipl. Ing. Hochgesandt.
" In :	" Dr. Simmath.
" Oppau :	" Dr. Speyerer.
" Leuna :	" Dr. Strombeck.
	" Dr. Koppe.
	v" Dr. Polster.
	" Obering. Wälder.
	" Dr. Moritz.
	" Lössl.

Nachdem der zerstörte Apparat besichtigt und an Hand der Analysen-Ergebnisse festgestellt worden war, dass weder vor noch nach dem Zerknall ein anormaler Gehalt an Acetylen u. Kohlenwasserstoffen in den den Apparaten entnommenen Flüssigkeitsproben vorhanden war, muss als vermutliche Ursache das Vorhandensein von Nestern eines hochexplosiven Körpers angenommen werden. Um eine solche Nesterbildung möglichst zu verhindern, wurden verschiedene Vorschläge besprochen.

I.a.) Da vermutet wird, dass die Ablagerungen von Explosivstoffen durch die verhältnismässig geringe Bewegung Flüssigkeit am Rohrboden begünstigt wird, soll versucht werden, geeignete Mittel zu finden, um lebhafte Bewegung resp. Strömung an dieser Stelle zu erzielen. Dies könnte evtl. durch eine andere

Formgebung des unteren Rohrbodens erreicht werden. Der untere Rohrboden des zerstörten Kondensators ist etwas konisch ausgebildet und zwar mit Gefälle von aussen nach innen, wie aus beiliegender Aufnahme <sup>(siehe)</sup> erkenntlich.

Es wird angeregt, dass Linde gemäss unserem Vorschlage vom 14. 7. 27 den Kondensator stark konisch mit Gefälle von der Mitte nach aussen ausführt und zwar mit einer direkten Abzapfstelle in der Mitte, also nicht wie bei der jetzigen Ausführung durch Einführung eines Schnüffelrohres, bei welcher man den Abstand vom Boden nicht überwachen kann. Desgl. soll der umgekehrt Fall geprüft werden, bei dem dem Boden eine weitgehende Trichterform gegeben wird (Siehe Skizze am Anhang).

Ein weiterer Vorschlag geht dahin, die Rauigkeit des Rohrbodens ausserdem durch sorgfältiges Polieren zu beseitigen, um Ansatzmöglichkeiten für feste Teile zu erschweren.

I. b.) Bezüglich der Anordnung der Zapfstellen soll wie bisher daran festgehalten werden, dass am Umfang mindestens 6 Abzapfstellen vorgesehen sind und ausserdem von der Mitte aus eine Ablassmöglichkeit besteht, jedoch nicht wie bisher durch Einführung eines Schnüffelrohres, sondern durch eine Abzapfung direkt an der untersten Stelle des Rohrbodens.

II ) Einbau eines Zusatzkondensators: Der Zusatz- oder Hilfskondensator sollte ein Bettrohr sein und ist seitens



von Linde in den Oppauer Apparat eingebaut worden, weil der Hauptkondensator sich bei der Inbetriebnahme als zu klein erwies. Die Heizfläche dieses Zusatzkondensators beträgt etwa 15% der des Hauptkondensators. Es hat sich gezeigt, dass der Acetylengehalt im Zusatzkondensator die 10-20fache Menge gegenüber dem Hauptkondensator betrug; das Acetylen wandert also vom Hauptkondensator zum Zusatzkondensator. Diese Beobachtung gab schon damals zu Bedenken Anlass, weil darin eine dauernde Gefahrenquelle für den Apparat erblickt wurde. Bei dem geringen Inhalt des Zusatzkondensators erfolgt die Anreicherung so schnell, dass bei einem etwaigen unbemerkten Ansaugen von acetylenhaltiger Luft eine weit grössere Gefährdung besteht als für die anderen Apparate. Der zweimalige Zerkmall der eingebauten Zusatzkondensatoren in Oppau hat dies bestätigt. Allerdings muss zugegeben werden, dass die Zerstörungen durch den Zerkmall dieses Zusatzkondensators geringfügiger waren als die Zerstörungen bei dem Zerkmall des Hauptkondensators bei uns. Jedenfalls hat Oppau nach dem 2. Zerkmall des Zusatzkondensators sich dazu entschlossen, von dem weiteren Einbau eines solchen abzusehen und dafür einen entsprechend grösseren Hauptkondensator vorgesehen. Man kann auf dem Standpunkt stehen, dass der Zusatzkondensator nur dann empfehlenswert ist, wenn er so angelegt wird, dass bei vorkommendem Zerkmall der grosse Apparat nicht gefährdet wird und auch die Sicherheit der Bedienungsgasse gewährleistet ist. Ausserdem kann nicht übersehen werden, dass der Einbau eines Zusatzkondensators eine nicht unerhebliche Arbeitsvermehrung durch Ausführung weiterer Analysen bedingt, da dieser sowohl wie auch der Hauptkondensator dauernd überwacht werden müssen.

III.) Linde wird prüfen, ob es zweckmässig ist, den Apparat mit einer Flüssigkeitsentspannung mit einer teilweisen Kältere-generation zu versehen, um auf diese Weise die Anrei-

cherung von Acetylen im Kondensator zu vermeiden. Diese Anordnung, die uns neuerdings von Herrn Obering. Borchardt wieder in Vorschlag gebracht wurde und bereits in der Praxis bei den Messer-Apparaten zur Ausführung gelangt, ist im Prinzip nichts anderes als unsere bisher durchgeführte Maßnahme der dauernden Entnahme gewisser Flüssigkeitsmengen aus dem O<sub>2</sub>-Kondensator. Die von Herrn Borchardt vorgeschlagene Einrichtung dürfte jedoch insofern Vorteile bieten, als die mit dieser Einrichtung entnommenen Flüssigkeiten durch einen Gegenströmer einer Kälte-Regeneration unterworfen sind und dadurch die Möglichkeit gegeben ist, grössere Mengen als bisher aus dem Kondensator abzulassen.

IV.) Um bei zukünftig zu erwartenden Explosionen die Sicherstellung der Bedienungsleute zu gewährleisten, soll geprüft werden, ob durch Anbringung eines irgendwie gearteten Schutzgitters das Herumfliegen der Splitter und sonstiger Teile verhindert werden kann.

V.) Der Vertreter der Firma Linde machte darauf aufmerksam, dass die neueren Apparate von Linde vielfach hinter einer Schutzwand zur Aufstellung gelangen und ausserdem nicht mehr mit Holz-Isoliermantel, sondern mit einem eisernen Isoliermantel ausgerüstet sind.

VI.) Da die Möglichkeit einer elektrischen Aufladung der Flüssigkeit vorhanden ist, soll versucht werden, die Höhe dieser Spannung durch Widerstandsmessung festzustellen, und zu prüfen, ob eine besondere Erdung des Apparates zweckmässig ist.

VII.) Für die geplante Aufstellung einer Fränkl-Linde-Anlage sollen die Luftverhältnisse am Schornstein 103 geprüft werden.

*Müller* *Hand*

31210

- 5 -

Bei einer späteren Besprechung wurde eine weitere Möglichkeit erwogen, die Bewegung der Flüssigkeit am unteren Rohrboden zu begünstigen. Dies soll dadurch erreicht werden, dass dicht um den äusseren Rohrkranz ein Blechmantel gelegt wird, der sowohl oben wie unten genügend Raum für den Flüssigkeitsdurchgang gewährleistet. Dadurch wird eine lebhafte Zirkulation der Flüssigkeit ermöglicht (Siehe Skizze) .

Betriebsvorschrift für die Luftzerlegungs-  
apparate 3 und 4 der Sauerstoffanlage

31212 (2)

I) Beschreibung des Apparates:

Der Apparat dient dazu, atmosphärische Luft in seine Hauptbestandteile Sauerstoff (ca. 95 %) und Stickstoff zu zerlegen, wobei die Luft verflüssigt und beim Wiederverdampfen zerlegt wird. Anhand beiliegender Skizze BCG S IV/4 soll die Arbeitsweise des Apparates näher beschrieben werden.

Die zu zerlegende Luft gelangt auf vier verschiedenen Wegen in den Apparat:

- a) Niederdruckluft (4,5 atü) durch die Stickstoff-Regeneratoren I bzw. II.
- b) Gebläseluft (ca. 1 atü) durch die Sauerstoff-Regeneratoren III bzw. IV.
- c) Hochdruckluft (200 atü) in Hochdruck-Gegenströmer (3).
- d) Hochdruckluft (200 atü), die in einer Expansionsmaschine auf ca. 4 atü entspannt ist, in den Gegenströmer für expandierte Luft eintritt.

Die Verwendung von Gebläseluft für die Sauerstoff- und ND-Luft für die Stickstoffregeneratoren ist abweichend von dem normalen Verfahren. Es bietet jedoch den Vorteil, dass nur die Gebläseluft, die mit Sauerstoff in Berührung kommt, ölfrei sein muss, während die ND-Luft etwas ölhaltig sein darf, da sie nur mit Stickstoff führenden Apparateteilen und Rohrleitungen in Berührung kommt und die Gefahr von Ölbränden oder Explosionen vermieden wird.

Die Niederdruckluft (ca. 4,5 atü) wird in den Regeneratoren I bzw. II an kalten Oberflächen sehr stark abgekühlt, wobei der in der Luft enthaltene Wasserdampf und die Kohlensäure ausfrieren und sich ablagern. Durch Eintauchen in den flüssigen Sauerstoff der Drucksäule (40%ig) wird die Luft auf Siedetemperatur bei dem entsprechenden Druck abgekühlt, wobei evtl. mitgerissener Eis- und Kohlensäureschnee ausgewaschen wird. Die Luft steigt dann durch Siebböden der Säule nach oben und wird mit kälterem flüssigen Stickstoff berieselt, wobei ein sehr grosser Teil der Luft verflüssigt wird und zu Boden fällt. Infolge des höheren Siedepunktes vom Sauerstoff wird dabei der Sauerstoff fast restlos verflüssigt, so dass eine Sauerstoffanreicherung in der Flüssigkeit stattfindet.

Zur Deckung des Kälteverlustes der gesamten Apparatur wird teils Hochdruckluft von 200 atü in Hochdruckgegenströmern (3) mittels kaltem Stickstoff (-175 °C) abgekühlt und in die Drucksäule unterhalb der Siebböden entspannt, wobei sich ein Teil der Hochdruckluft durch den ~~Thomson~~-Jouleschen-Effekt verflüssigt indem zur Entspannung eines Gases Wärme erforderlich ist, die dem Gas entzogen wird, so dass es sich abkühlt. Da in vorliegendem Falle das Gas schon sehr kalt ist, bewirkt die Entspannung eine Teilverflüssigung. Der andere Teil der Hochdruckluft wird ausserhalb des Apparates in einer Entspannungsmaschine auf den Gegen- druck der Drucksäule entspannt, wobei die Leistung der Maschine



zur elektrischen Stromerzeugung herangezogen wird. Durch diese Arbeitsleistung der Luft kühlt sich diese sehr stark ab. Die dabei ausgeschiedene Kohlensäure bzw. das Wasser und das mitgerissene Öl der Expansionsmaschine werden in einem nachgeschalteten Steinfilter zurückgehalten, das in Zeitabständen aufzutauen ist, wobei der Apparat jedoch weiterlaufen kann. Die expandierte Hochdruckluft durchströmt einen Gegenströmer, indem die Luft durch kalten Stickstoff weiter abgekühlt wird. Dann gelangt sie ebenfalls in die Drucksäule unterhalb der Siebböden und vereinigt sich mit der Niederdruckluft.

Der flüssige Sauerstoff der Drucksäule kommt dann nach dem Bullertopf (6), in dem die Gebläseluft aus den O<sub>2</sub>-Regeneratoren III bzw. IV unterhalb des Flüssigkeitsspiegels eingeführt wird. Die Gebläseluft kühlt sich hierbei ebenfalls auf Siedetemperatur ab, wobei evtl. mitgerissene Kohlensäure und Eisteilchen ausgewaschen werden. Die Luft wird der oberen Säule direkt zugeführt, während die Flüssigkeit erst in einem Steinfilter (9) von den Verunreinigungen befreit wird. Das Filter wird durch Abschalten und Wiederaufwärmen mittels warmen Stickstoff oder Hochdruckluft gereinigt. Damit dies ohne Betriebsunterbrechung geschehen kann, sind zwei Filter vorhanden, die wechselweise in Betrieb genommen werden.

Oberhalb der Drucksäule steht die obere Säule, die durch den Hauptkondensator kältetechnisch miteinander verbunden sind. Infolge des geringeren Druckes in der oberen Säule ist es möglich, durch den im Hauptkondensator befindlichen flüssigen Sauerstoff den unter höherem Druck stehenden Stickstoff der Drucksäule zu verflüssigen. Dieser läuft herunter und wird teils in einer Fangtasse aufgefangen, teils wird er auf die Siebböden der Drucksäule aufgegeben. Ein Teil davon wird durch die hochströmende Luft wieder verdampft. Hierbei wird wegen der höheren Siedetemperatur des Sauerstoffes der Stickstoff fast restlos verflüssigt, so dass sich im oberen Teil der Drucksäule schon sehr reiner Stickstoff befindet.

Der flüssige Stickstoff der Fangtasse wird nach Durchleitung durch den Unterkühlungs-Gegenströmer (5), in dem durch unter niedrigerem Druck stehenden Stickstoff der flüssige Stickstoff unterkühlt wird, auf den Kopf der oberen Säule aufgegeben. Diese Unterkühlung wird vorgenommen, um das bei der Entspannung der Flüssigkeit sich bildende Gas mengenmäßig zu verringern. Er rieselt dann auf deren Böden herab und wäscht die Gebläseluft und den flüssigen Sauerstoff der Drucksäule aus, wobei vorzugsweise der Sauerstoff der Gebläseluft niedergeschlagen und der flüssige Stickstoffanteil verdampft wird. Der flüssige Sauerstoff sammelt sich im Hauptkondensator. Durch die Abgabe der Kälte an den Stickstoff der Drucksäule (d.h. Wärmeentzug aus den sich verflüssigenden Stickstoff) kocht der Sauerstoff dauernd, so dass ein Teil hiervon immer wieder verdampft, wobei vorzugsweise der verbliebene Rest an Stickstoff angetrieben wird. Diese Dämpfe werden erneut berieselt und der Sauerstoff wird niedergeschlagen. Dieses dauernde Auskochen bewirkt eine weitgehendste Trennung des Sauerstoffes vom Stickstoff.

Der flüssige Sauerstoff wird dann nach dem Zusatzkondensator (8) geleitet und entzieht seine Verdampfungswärme dem unter höherem Druck stehenden gasförmigen Stickstoff der Drucksäule, wobei dieser sich verflüssigt und wie der flüssige Stickstoff der Fangtasse der Drucksäule nach Durchleitung durch den Unterkühlungsgegenströmer (5) auf den Kopf der oberen Säule aufgegeben wird.

Durch Einstellung eines bestimmten Druckes oder Flüssigkeitsstandes im Zusatzkondensator wird erreicht, dass der Sauerstoff nicht restlos verdampft, sondern ein kleiner Teil flüssig bleibt. Im Azetylen-Abscheider (10) wird diese Flüssigkeit abgeschieden. Sie enthält in fester Form Azetylen, das bei dem Verflüssigungsvorgang ausgefallen ist. Durch Ablassen des Restes von flüssigem Sauerstoff wird so das Azetylen aus dem Apparat entfernt, was für die Betriebssicherheit der Anlage unerlässlich ist. Um an den Wänden anhaftendes Azetylen entfernen zu können, muss jedoch in gewissen Zeitabständen der Zusatzkondensator und Abscheider ausser Betrieb genommen und durch warme Hochdruckluft oder Stickstoff aufgetaut werden, wobei das Azetylen sich verflüssigt. Dies kann während des Betriebes des Apparates geschehen.

Oberhalb des Hauptkondensators kann auch eine kleine Menge gasförmiger Sauerstoff entnommen werden.

Der gasförmige Sauerstoff aus dem Azetylen-Abscheider und aus der oberen Säule wird nach den Regeneratoren 3 bzw. 4 geleitet und gibt dort seine Kälte an grossen Oberflächen ab. Von hier gelangt der Sauerstoff dann in das Sauerstoffnetz.

Der gasförmige Stickstoff der oberen Säule wird in dem Unterkühlungsgegenströmer (5) etwas erwärmt und durch die Stickstoff-Regeneratoren I bzw. II geleitet, wo er genau wie beim Sauerstoff seine Kälte an grossen Oberflächen abgibt und sich dabei fast bis auf Raumtemperatur erwärmt. Ein sehr kleiner Teil dieses Stickstoffes durchläuft vor den Regeneratoren noch den Gegenströmer (4) für expandierte Luft, um diese vor Eintritt in die Drucksäule noch etwas abzukühlen.

Ferner wird ein Teil des gasförmigen Stickstoffes der oberen Säule nach den Hochdruckgegenströmern (3) zur Abkühlung der Hochdruckluft geleitet und gelangt dann in den Hochdruck-Vorkühler der KHLteanlage.

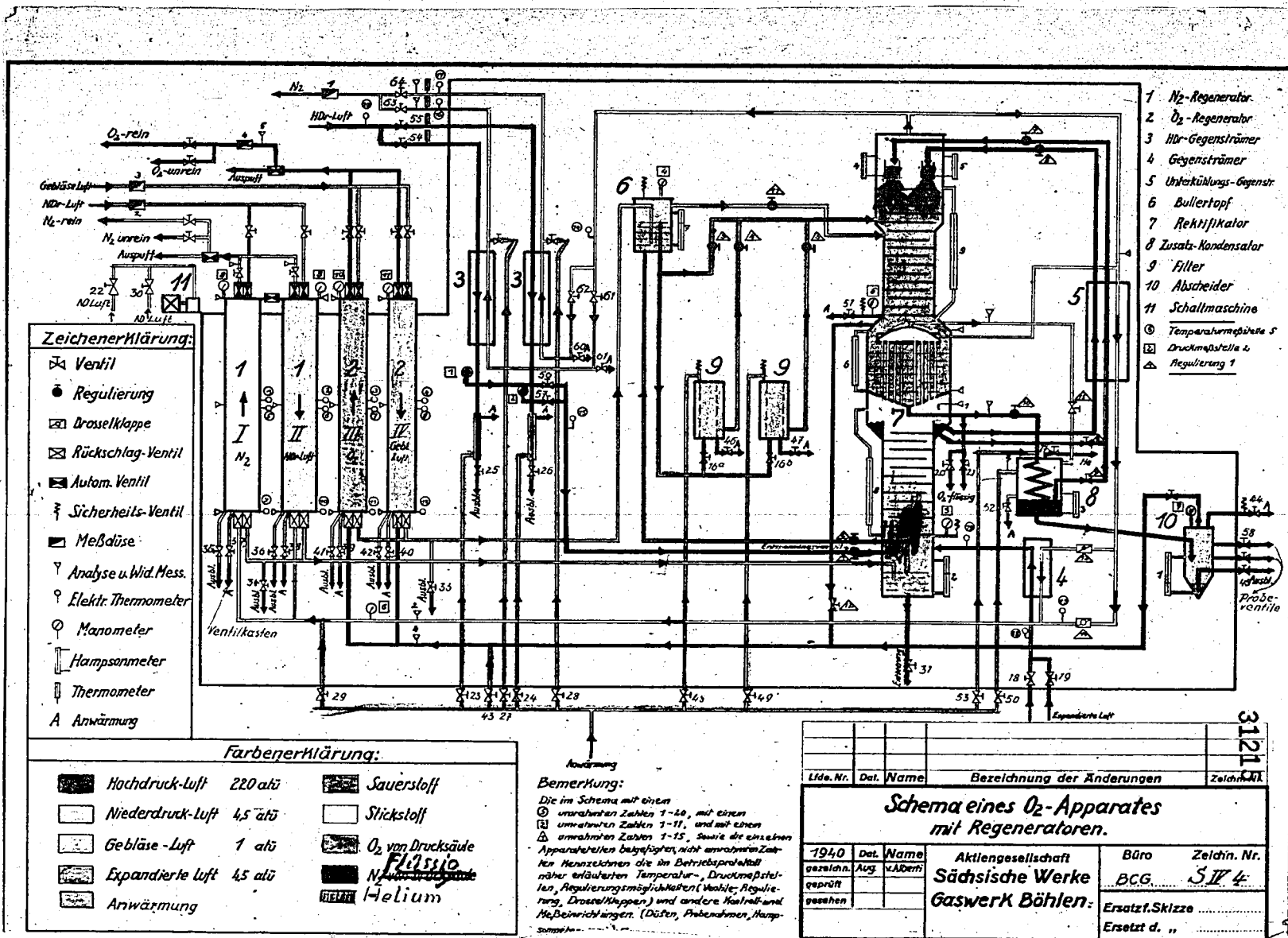
Die Sauerstoff- und Stickstoff-Regeneratoren werden periodisch aller drei Minuten umgeschaltet, indem einmal die Luft einfährt, sich abkühlt und die Oberflächen erwärmt, das andere Mal austretender Stickstoff oder Sauerstoff sich erwärmen und die Oberflächen abkühlen. Die Steuerung der Umschaltventile erfolgt durch die elektrisch angetriebenen Schaltmaschinen (11) mittels Pressluft (Niederdruck- oder Hochdruckluft).

Infolge des geringeren Druckes und hierdurch bedingten grösseren Volumens des Stickstoffes und Sauerstoffes nehmen diese beim Ausfahren das in den Regeneratoren aus der Luft zurückgehaltene Wasser und die ausgefrorene Kohlensäure wieder heraus, so dass sehr lange Betriebszeiten des Apparates ohne Verlagerungen der Regeneratoren möglich sind.

Die Luft enthält noch geringe Mengen von Helium und Neon, dessen Siedepunkte noch tiefer als die kälteste Temperatur im Apparat liegen. Diese würden sich im Zusatzkondensator ansammeln und die Gleichgewichte stören, so dass es laufend abgeblasen werden muss.

TCG

Otto



TCG Ot/Kl.

Böhlen, am 8. Dezember 1947 <sup>31216</sup>

II. Bedienungsvorschrift für die Luftzerlegungs-  
apparate 3 und 4 der Sauerstoffanlage

Vorbemerkung:

Die einzelnen Arbeitsgänge werden anhand der in anliegendem Schema eingetragenen Armaturen-Nummern und des Armaturenverzeichnisses beschrieben.

A) Inbetriebnahme des Apparates:

a) Ausblasen des Apparates und Ventilstellungen zum Kaltfahren

- 1.) Sämtliche Anwärmventile schliessen (im Schema hellblau angelegt).
- 2.) Ausblasventile an den Regeneratoren unten (35, 36, 37, 38, 41, 39, 42, 40), an der Drucksäule (31), des Hauptkondensators (21), Zusatzkondensators (52), Azetylen-Abscheiders (45), der Niederdruckluftleitung zwischen Regeneratoren I/II und Drucksäule (34), der Gebläseluftleitung zwischen Regeneratoren III/IV und Bullertopf (33), der beiden Hochdruckgegenströmer (25/26 und 60/61), sowie des Filters der Expansionsmaschine öffnen.  
Ferner sind sämtliche Analysen-, Manometer-Ventile und Hampsonmeterhähnen aufzumachen.
- 3.) Beide Hochdruckgegenströmer werden bei geschlossenem Hochdruck-Entspannungsventil in die Drucksäule (1) durch Öffnen der Ventile 54 + 55 gut ausgeblasen und anschliessend die Ausblas-Ventile 25 und 26 wieder geschlossen.
- 4.) Die Stickstoff- und Sauerstoffschieber hinter den Regeneratoren sind ins Freie zu stellen.
- 5.) Die Drosselklappe zum Gegenströmer für expandierte Luft (13) ist zu schliessen. Klappe für Stickstoff von oberer Säule nach Regeneratoren (14) ganz öffnen.
- 6.) Das Umgehungsventil der Filter (3) ist zu schliessen.
- 7.) Folgende Ventile im Apparat müssen offen sein:  
Gebläseluft vom Bullertopf nach der Säule (11),  
Flüssigkeit von Drucksäule nach Bullertopf (2),  
beide Filtereingangs- (16a/16b) und Ausgangsventile (4/5),  
Sauerstoff flüssig zum Zusatzkondensator (10),  
Sauerstoff gasförmig hinter Azetylen-Abscheider zu den O<sub>2</sub>-Regeneratoren III/IV (7),  
Stickstoff gasförmig vom Hauptkondensator zum Zusatzkondensator (15),  
Stickstoff flüssig vom Zusatzkondensator bzw. der Drucksäule nach oberer Säule (7/8,9).

31217

- 2 -

- 8.) Niederdruckluft-Hauptschieber vor Apparat öffnen.
- 9.) Motor für Schaltmaschine einschalten und mit Ventil 22 Niederdruckluft als Steuerluft auf Maschine geben.
- 10.) Durch Öffnen des Hochdruck-Regulierventils (1) mit Ausblasen des Apparates beginnen.
- 11.) Gegebenenfalls einen Ammoniak-Kompressor anfahren und einen weiteren Vorkühler kaltstellen.
- 12.) Expansionsmaschine auf volle Füllung stellen. Nach Ausblasen der Hochdruckleitung diese in Betrieb nehmen.
- 13.) Nach genügender Ausblasung des Steinfilters das Ausblasventil schliessen und Luft durch Öffnen des Eintrittsventiles für expandierte Luft (18 oder 19) auf Apparat geben.
- 14.) Wenn aus den geöffneten Ausblasventilen, Analysenventilen und Hampsonmeterhähnen die Luft trocken austritt, diese schliessen.

b) Kaltfahren des Apparates:

- 15.) Durch Einregulierung der Drosselklappe (14) dafür Sorge tragen, dass durch die Hochdruckgegenströmer und N<sub>2</sub>-Regeneratoren und durch Einregulierung des Ventiles 10 durch die Sauerstoff-Regeneratoren genügend Abkühlluft geht.
- 16.) Während des Kaltfahrens darauf achten, dass die Temperaturen in der Mitte der Regeneratoren paarweise ungefähr gleich sind. Temperaturunterschiede durch Stoppen der Schaltmaschinen ausgleichen. Längere Stoppzeiten als 10 sek. sind unerwünscht. Werden die Sauerstoff-Regeneratoren zu kalt, so ist Drosselklappe (14) etwas zu öffnen bzw. Ventil 10 etwas zu schliessen. Köhlen sie sich gegenüber den Stickstoff-Regeneratoren zu langsam ab, muss Drosselklappe (14) weiter zugemacht werden, wenn Ventil 10 ganz offen ist.
- 17.) Diesen Betrieb so lange fortsetzen bis alle Regeneratoren in der Mitte etwa - 3 °C kalt geworden sind.
- 18.) Jetzt Sauerstoff-Ventil hinter Regeneratoren ins Freie und Regulierventil für flüssig Sauerstoff vom Hauptkondensator zum Zusatzkondensator (10) schliessen.
- 19.) Ferner Drosselklappe für Stickstoff nach den Regeneratoren (14) schliessen und somit alle Abkühlluft über die beiden Hochdruckluft-Gegenströmer schicken.
- 20.) So lange fahren, bis Flüssigkeit in der Drucksäule vorhanden. Durch Einregulierung des Ventiles für flüssig Sauerstoff nach Bullertopf (2) Flüssigkeitsstand auf ca. 16 cm halten. Flüssigkeit geht dann über den Bullertopf und das Filter nach der oberen Säule (Umgangventil für Filter (3) muss geschlossen sein).

- 3 -

2



- 21.) Nachdem der Bullertopf mit Flüssigkeit gefüllt ist, wird ein Steinfilter abgestellt.
- 22.) Sobald Flüssigkeit im Hauptkondensator erscheint, diese ablassen und hiervon eine Untersuchung auf Azetylen machen.
- 23.) Diesen Betrieb so lange fortsetzen bis Hauptkondensator voll Flüssigkeit ist, dann Hampsonmeter abstellen und weiterfahren bis Widerstandsmesser der oberen Säule zu steigen anfängt.
- 24.) Zur Beschleunigung des Kaltfahrens kann, nachdem im Hauptkondensator ca. 30 cm Flüssigkeit sind, Flüssigkeit aus dem Vorratstank hochgedrückt werden.
- 25.) Jetzt Drosselklappe für Stickstoff im Nebenschluss des Gegenströmers für expandierte Luft (14) und für diesen selbst (13) so weit öffnen, dass die Hochdruckluft-Temperatur nach Hochdruck-Gegenströmer etwa - 140 bis - 150 °C und expandierte Luft nach Gegenströmer etwa - 170 °C beträgt.
- 26.) Diese Schaltung wird so lange beibehalten, bis die Temperaturen in den Stickstoff-Regeneratoren in der Mitte etwa - 15 bis - 20 °C betragen.
- 27.) Dann Einstellung vor 24) wieder herstellen und Bullertopf erneut mit Flüssigkeit füllen.
- 28.) Jetzt langsam nacheinander beide Niederdruckluftschieber vor Eintritt Stickstoff-Regeneratoren I/II auf ca. 6 cm Hampsonmeter-Anzeige öffnen.
- 29.) Drosselklappe (14) für Stickstoff Umgang Gegenströmer für expandierte Luft so weit öffnen, dass der Druck in der oberen Säule etwa 0,3 atü beträgt.
- 30.) Regulierventil für Stickstoff flüssig vom Zusatzkondensator (7) und aus Fangtasse der Drucksäule (8) auf ca. 3/4 Gang drosseln.
- 31.) Regulierventil für Gebläseluft (11) so drosseln, dass sich der Druck im Bullertopf auf ca. 0,8 atü einstellt.
- 32.) Während des Einfahrens der Niederdruckluft fällt der Flüssigkeitsstand im Hauptkondensator (Hampsonmeter wieder einstellen). So lange fahren bis mindestens ca. 60 cm Flüssigkeitsstand vorhanden.
- 33.) Nach dem Einfahren der Niederdruckluft ist darauf zu achten, dass die Temperaturen in den Regeneratoren gleich bleiben. Durch Stoppen der Schaltmaschine gegebenenfalls wieder ausgleichen.
- 34.) Sauerstoff-Absperrschieber hinter Regeneratoren ins Freie öffnen.
- 35.) Ventil für gasförmigen Sauerstoff (12) etwas öffnen, damit Flüssigkeit aus Leitung entfernt wird, und wieder schliessen.

31219

33313

- 4 -

- 36.) Zum Kaltfahren der Sauerstoff-Regeneratoren Regulierventil für flüssig Sauerstoff (10) so weit öffnen, dass Sauerstoff-Produktion ca. 400 bis 500 m<sup>3</sup> beträgt.
- 37.) Analysen vom erzeugten Sauerstoff durchführen. Ist die Reinheit grösser als 90 %, Produktion ins Netz geben und Schieber ins Freie schliessen.
- 38.) Flüssigkeitsstand im Zusatzkondensator beobachten. Regulierventil 7 so einstellen, dass ca. 4 cm Flüssigkeitsstand erhalten bleiben.
- 39.) Helium-Ablassventil aus Zusatzkondensator (17) etwas öffnen.
- 40.) Wenn Sauerstoff-Regeneratoren in der Mitte auf etwa - 20 °C abgekühlt sind, Gebläse-Luftschieber vor Regeneratoren langsam öffnen.
- 41.) Mit Hilfe des Gebläseluft-Regulier-Ventils (11) die Gebläseluftmenge so einregulieren, dass die Temperaturen in der Mitte der Regeneratoren sich auf etwa - 50 bis - 70 °C einstellen.
- 42.) Durch Einregulierung der Drosselklappe (14) wird der Reinheitsgrad des Stickstoffes beeinflusst. Dieser soll mindestens 99%ig sein, wobei jedoch ein höherer Druck in der oberen Säule als 0,4 atü unzulässig ist. Ist der Stickstoff rein genug, so kann er ins Netz umgestellt werden. Schieber ins Freie schliessen.
- 43.) Bei ausreichendem Flüssigkeitsstand im Hauptkondensator kann Sauerstoff-Produktion erhöht werden. Um die Temperatur in der Mitte der Regeneratoren zu halten, muss gleichzeitig die Gebläseluftmenge nachreguliert werden.
- 44.) Sind Gebläseluftschieber und Ventile (11) ganz auf und ist der Druck im Bullertopf noch unter 0,95 atü, muss zur Leistungserhöhung der Gebläseluftdruck gesteigert werden.
- 45.) Da sich zwangsläufig auch die Stickstoffmenge erhöht, muss die Niederdruckluftmenge ebenfalls vergrössert werden, um die Temperaturen in der Mitte der Regeneratoren auf der bisherigen Höhe etwa - 40 bis - 60 °C zu halten.
- 46.) Sind Niederdruckluft-Eintrittschieber ganz auf, so muss zur Leistungserhöhung der Niederdruckluftdruck erhöht werden.
- 47.) Das Stickstoff-Regulierventil (8) vor oberer Säule so weit drosseln, dass Stickstoff in Drucksäule unter 1% O<sub>2</sub>-Gehalt beträgt.
- 48.) Bei zunehmendem Flüssigkeitsstand im Hauptkondensator Hochdruckluftmenge zurücknehmen, indem Füllungsgrad der Expansionsmaschine verringert bzw. Entspannungsventil für Hochdruckluft (1) gedrosselt wird. So lange nachregulieren, bis Flüssigkeitsstand im Gleichgewicht ist.
- 49.) Einen Hochdruckluft-Gegenströmer abstellen, Ausblasventile öffnen und auftauen.

- 5 -

2

50.) Die Drosselklappe (13 und 14) ist so nachzuregulieren, dass die Hochdruckluft-Temperatur vor Entspannungsventil ca.  $-150^{\circ}\text{C}$  bzw. der austretende Stickstoff eine um  $10^{\circ}\text{C}$  niedrigere Temperatur aufweist als die eintretende Hochdruckluft und dass die expandierte Luft nach den Gegenströmern eine Temperatur von ca.  $-175^{\circ}\text{C}$  aufweist.

51.) Das Kaltfahren des Apparates ist beendet.

B) Betrieb des Apparates:

- 1.) Die Temperaturen der 4 Regeneratoren sind paarweise in der Mitte gleichzuhalten. Um Temperatur-Unterschiede auszugleichen, wird die Schaltmaschine angehalten, jedoch zweimal und zwar vor und nach einer Umschaltung des anderen Regeneratorenpaares, damit sich bei diesen nicht auch die Temperaturen ändern. Gestoppt wird grundsätzlich nur dann, wenn der kalte Regenerator unter Druck steht.
- 2.) Weigt ein Regenerator dazu, dauernd kalt zu werden, so kann auch der Lufteintrittsschieber vor dem Regenerator etwas gegrosselt werden.
- 3.) Wegen des höheren Wasserdampfgehaltes der Gebläseluft sollen die  $\text{O}_2$ -Regeneratoren III und IV in der Mitte  $10 - 15^{\circ}\text{C}$  kälter als die Stickstoff-Regeneratoren gefahren werden.
- 4.) Die Widerstände der Regeneratoren sind alle vier Stunden zu messen. Dies erfolgt beim Ausfahren von Stickstoff bzw. Sauerstoff, wobei besonders darauf zu achten ist, dass dies immer zum gleichen Zeitpunkt stattfindet (Klingelzeichen).
- 5.) Es ist dafür Sorge zu tragen, dass im Azetylen-Abscheider laufend Flüssigkeit (ca.  $2 - 3 \text{ l/h}$ ) anfällt. Dies kann erreicht werden, indem durch Drosseln des Ventiles 7 hinter Azetylen-Abscheider der Druck im Abscheider gesteigert oder der Flüssigkeitsstand im Zusatzkondensator höher gehalten wird, um Verdampfungsfläche auszuschalten. Wenn zu viel Flüssigkeit in dem Abscheider anfällt, obwohl das Ventil 7 ganz auf ist, prüfen, ob die Flüssigkeit im Zusatzkondensator nicht zu hoch steht (Verringerung der Kälteauschfläche). Ferner kann es daran liegen, dass die  $\text{O}_2$ -Regeneratoren zu hohen Widerstand aufweisen, so dass auf diese Art der Druck im Abscheider über der normalen Höhe liegt. Die Ursache kann auch in einer Verlegung des Zusatzkondensators zu finden sein, so dass ein schlechter Kälteaustausch stattfindet. Der Zusatzkondensator muss dann aufgetaut werden.
- 6.) Das Filter für flüssig Sauerstoff von Drucksäule nach der oberen Säule fängt die mitgerissenen Eis- und Kohlenäureteilchen auf. Es muss daher aller  $3 - 4$  Tage gewechselt werden. Bei Schaltstörungen ist sofort das Filter zu wechseln, da in diesem Falle erfahrungsgemäss grössere Kohlenäuremengen nach dem Filter gelangen.
- 7.) Der Hochdruck-Gegenströmer belegt sich durch ausgefrorenes Wasser und Kohlenäure. Er muss deshalb ebenfalls von Zeit zu Zeit gewechselt und aufgetaut werden ( $10 - 12$  Tage).

- 8.) Mit Ventil 2 wird der Hochluftdruck gehalten.  
Mit Ventil 8 wird der Stickstoff der Drucksäule auf 1 % Sauerstoffgehalt einreguliert. Öffnen ergibt schlechteren Stickstoff, Schliessen besseren.

Der Flüssigkeitsstand im Zusatzkondensator ist mittels Ventil 7 auf ca. 4 cm zu halten.

Mit Ventil 10 wird die vom Hauptkondensator abgezogene flüssige Sauerstoffmenge, mit Ventil 12 die gasförmige Sauerstoffmenge eingestellt.

Mit Drosselklappe 14 wird der Druck in der oberen Säule auf etwa 0,35 atü eingestellt. Der Druck richtet sich nach der Reinheit des Stickstoffes. Ein niedriger Druck gibt unreinen Stickstoff.

Mit Drosselklappe 12 wird die Temperatur der expandierten Luft auf - 160 bis - 170 °C gehalten.

Mit Ventil 63 oder 64 wird die Stickstoffmenge durch Hochdruck-Gegenströmer beeinflusst. Die austretende Stickstoffmenge soll ca. 8 - 10 °C kälter sein als die eintretende Hochdruckluft. Die Hochdruckluft-Temperatur vor Entspannungsventil wird dann etwa - 150 bis - 170 °C betragen.

Mit Ventil 11 wird der Druck im Bullertopf auf knapp 1 atü eingestellt.

- 9.) Sollte die Flüssigkeit im Hauptkondensator fallen, so ist folgendes zu beachten:

- a) Prüfen, ob Hochdruckluftdruck mindestens 200 atü beträgt; gegebenenfalls ist Hochdruckluftmenge zu erhöhen. Dabei Füllungsgrad der Expansionsmaschine höher stellen, in zweiter Linie Ventil 1 öffnen.
- b) Prüfen ob Hochdruck-Gegenströmer noch austauscht und ob Lufttemperatur vor Entspannungsventil nicht zu niedrig liegt. Wenn die ausgefahrene Stickstofftemperatur 10 °C niedriger als die eintretende Hochdrucktemperatur ist, gegebenenfalls Hochdruck-Gegenströmer wechseln und auftauen.

- 10.) Folgende Eintragungen sind neben den vorgedruckten Werten in das Protokollblatt vorzunehmen:

- a) Die Flüssigkeit des Abscheiders ist jede Schicht einmal auf Azetylen ( $C_2H_2$ ) zu untersuchen. Ist der Gehalt sehr hoch, so müssen mindestens zwei Untersuchungen pro Schicht vorgenommen werden. Kontrollieren, ob der Luftansaugeturm infolge geänderter Windrichtung nicht gewechselt werden muss. Notfalls viel flüssigen Sauerstoff über den Azetylen-Abscheider ablassen.
- b) Tägliche Schmierung der Schaltventile und Steuerzylinder durch Einschalten des Boschölers.
- c) Entwässern oder Ausblasen der Wasserabscheider, der Niederdruck- und Gebläseluft.
- d) 1 Analyse pro Schicht hinter dem  $O_2$ -Regenerator.

31222

- 11.) Der Ammoniak-Vorkühler ist alle 18 Stunden zu wechseln oder früher, falls Kälteantausch nachlässt oder der Druckabfall im Kühler zu gross wird.
- 12.) Der Zusatzkondensator und der Azetylenabscheider werden wegen der Azetylengefahr nach vierwöchentlicher Betriebszeit, sowie zusätzlich die Sauerstoff-Regeneratoren nach weiteren vier Betriebswochen an dem darauffolgenden Sonntag getaut.
- 13.) Der Filtertopf hinter Expansionsmaschine ist in jeder Schicht einmal kurz auszublasen, damit der Belag des Filters wenigstens teilweise entfernt wird.  
Beim Auftauen des Filters kann die Expansionsmaschine ganz abgestellt oder auch die benachbarte Maschine in Betrieb genommen werden.
- 14.) Die Druckgefässe sind für folgende amtliche Betriebsdrücke zugelassen:

N <sub>2</sub> -Ventilkästen	4,5	atü
N <sub>2</sub> -Regeneratoren-Behälter	4,5	"
O <sub>2</sub> -Regeneratoren-Behälter	1	"
Drucksäule und Hauptkondensator	4,5	"
Zusatzkondensator	4,5	"
Filtertöpfe	4,5	"

Nicht abnahmepflichtig sind:

O <sub>2</sub> -Ventilkästen	1	atü
obere Säule	0,5	"
Azetylen-Abscheider	0,5	"

#### 0) Störungen:

##### a) Gesamtstromausfall:

###### Abstellung des Apparates:

- 1.) Nachprüfen ob Expansionsmaschine mit ausgefallen ist. Wenn nicht, dann anhalten und Bremse anlegen.
- 2.) Ventile 12, 10, 1, 2, 7, 8 sofort schliessen.
- 3.) N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ins Freie umstellen.
- 4.) Lufteintrittsschieber in die 4 Regeneratoren schliessen.
- 5.) Untere Hampsonmeterhähnen vom Hauptkondensator und Drucksäule abstellen.

###### Wiederauffahren des Apparates:

- 1.) Schaltmaschine einschalten.
- 2.) Kälteanlage in Betrieb nehmen.
- 3.) Hochdruckluft-Kompressor auf Filter in Betrieb nehmen und Vorkühler ausblasen.
- 4.) Hochdruckluft durch Öffnen von Ventilen auf Apparat geben. Ventile 2 und 8 auf Normalstellung einregulieren.
- 5.) Expansionsmaschine ebenfalls anfahren und Luft auf Apparat geben.



31223

- 8 -

- 6.) Gebläse und Niederdruckluft-Kompressor in Betrieb nehmen.
- 7.) Niederdruckluftschieber Eintritt N<sub>2</sub>-Regeneratoren langsam öffnen; dabei Kompressoren in der Luftleistung erhöhen.
- 8.) Durch Öffnen von Ventil 10 Sauerstoff ausfahren.
- 9.) Ventil 7 auf Betriebsstellung bringen.
- 10.) Abgestellte Hampsonmeterhähne wieder anstellen.
- 11.) Gebläseluftschieber vor Regeneratoren öffnen; auf Gebläsedruck achten.
- 12.) Analysen des Sauerstoffes und Stickstoffes, gegebenenfalls auf Netz schalten.

b) Ausfall der Hochdruckluft-Kompressoren:

- 1.) Ventile 1, 61 bzw. 62 schliessen.
- 2.) Expansionsmaschine abstellen. Ventile 18 bzw. 19 schliessen.
- 3.) Der Apparat kann mehrere Stunden je nach dem Flüssigkeitsstand im Hauptkondensator ohne Hochdruckluft in Betrieb bleiben.
- 4.) Nach Wiederinbetriebnahme der Kompressoren sind Ventile 2, 61 bzw. 62 wieder zu öffnen.
- 5.) Expansionsmaschine wieder anfahren und Ventile 18 bzw. 19 aufdrehen.

c) Ausfall der Kälteanlage:

Es ist wie im Abschnitt b) zu verfahren.

d) Ausfall der Schaltmaschine:

Es ist alle 1/2 Minute von Hand zu schalten.

D) Abstellen und Anwärmen des Apparates:

- 1.) Stickstoff und Sauerstoff ins Freie umstellen.
- 2.) Regulierventile für flüssig Sauerstoff (10) und gasförmig Sauerstoff (12) aus Hauptkondensator schliessen.
- 3.) Gebläseluft-Eintrittsschieber vor den Regeneratoren III und IV schliessen.
- 4.) Regulierventile für Gebläseluft (11) stark drosseln.
- 5.) Niederdruckluft-Eintrittsschieber in Regeneratoren I/II schliessen.
- 6.) Regulierventil für flüssig Sauerstoff aus Drucksäule (2) schliessen.
- 7.) Schaltmaschine weiter laufen lassen.
- 8.) Expansionsmaschine abstellen und Eintrittsschieber in Apparat 18 bzw. 19 schliessen.
- 9.) Hochdruckluft-Eintrittsventile in die Gegenströmer 54 bzw. 55 zudrehen.
- 10.) Stickstoff-Austrittsventile aus Gegenströmer 63 bzw. 64 schliessen.
- 11.) Hampsonmeter für Hauptkondensator und Drucksäule abstellen.

- 9 -

2

- 12.) Wenn Apparat drucklos (evtl. Regulierventil flüssig Stickstoff aus Tasse der Drucksäule 8 ganz öffnen) durch Öffnen des Regulierventiles 2 Flüssigkeit des Bullertopfes in Drucksäule zurücklaufen lassen und Ventile wieder schliessen.
- 13.) Flüssigkeit aus Filter (46, 47), Drucksäule (31), Hauptkondensator (21), Zusatzkondensator (52) und Azetylenabscheider (45) ablassen.
- 14.) Regulierventil für gasförmig Sauerstoff aus Hauptkondensator (12) schliessen.
- 15.) Das Anwärmen der einzelnen Apparateteile muss nacheinander stattfinden und zwar in folgender Weise:
  - a) Da das Auftauen der N<sub>2</sub>-Regeneratoren die meiste Zeit beansprucht, damit zuerst beginnen. Drosselklappen 13/14 ganz schliessen. Ausblasventile Regeneratoren I/II unten (35, 37, 36, 38) und Stickstoffschieber oberhalb der Regeneratorenrohre öffnen. Anwärmgas durch Ventil 29 in Stickstoffleitung vor den Regeneratoren geben. Tritt an den Regeneratoren unten warmes Gas aus, diese stark drösseln.
  - b) Ventile 63, 64 und 7 schliessen. Ventile 61, 62, 21 und 45 öffnen. Anwärmung durch Ventile 27 und 28 anstellen. Die Luft tritt hierbei in die beiden Gegenströmer stickstoffseitig ein und strömt nacheinander durch die obere Säule und den Hauptkondensator nach Azetylenabscheider. Der Austritt erfolgt am Flüssigkeitsablass 21 des Hauptkondensators und des Azetylenabscheiders 45.
  - c) Zu gleicher Zeit wie bei b) kann noch folgendes vorgenommen werden: Ventile 6, 8 und 9 schliessen. Ventile 15, 31, 18 oder 19 und Ausblas am Filter Expansionsmaschine öffnen. Anwärmgas durch Ventil 50 aufgeben. Die Luft tritt hierbei in den Stickstoffteil des Zusatzkondensators ein, gelangt nach dem Kopf des Hauptkondensators durch den Kondensator zur Drucksäule, schliesslich in den Gegenströmer für expandierte Luft und verlässt über den Ausblas der Drucksäule (31) bzw. am Filter der Expansionsmaschine den Apparat.
  - d) Zum Auftauen der Filter Eintrittsventile 16a/16b und Filteraustrittsventile 4/5 schliessen, sowie Anwärmventile 48/49 und Ausblasventile 46/47 öffnen.
  - e) Tritt an der Ausblasstelle 31 der Drucksäule warmes Gas aus, diese schliessen und Regulierventile für Stickstoff (6, 7, 8) öffnen. Ferner Drosselklappen am Gegenströmer für expandierte Luft (13/14) und Ausblasventile an den Stickstoff-Regeneratoren unten nicht ganz öffnen. Dabei vorübergehend Anwärmventil 29 zudrehen. Durch diese Schaltung geht jeweils ein Teilstrom durch den Unterkühlungsgegenströmer zur oberen Säule bzw. Gegenströmer für expandierte Luft. Tritt an den unteren Ausblasventile der Stickstoff-Regeneratoren wieder warmes Gas aus, so ist zusätzlich das Anwärmventil 29 wieder zu öffnen.
  - f) Tritt an den Ausblasventilen 21/45 ebenfalls warmes Gas aus, so ist Ventil 21 zu schliessen und Ventil 45 zu drösseln. Dafür mit Auftauen des Bullertopfes durch Öffnen von Ventil 11 und Ausblas der Gebläseluftleitung 33 beginnen.
  - g) Sind die Filter warm, so sind Ausblasventile 46/47 zu schliessen und Ventile 4/5 zu öffnen. Nach einer gewissen Zeit (1 Std.) diese wieder schliessen und dafür Filtereintrittsventile 16a/16b öffnen.

31225

- 10 -

- h) Tritt am Ausblas (33) der Gebläseluftleitung warmes Anwärmgas aus, so ist dieses stark zu drosseln und zum Auftauen der O<sub>2</sub>-Regeneratoren ist Absperrventil 7 in Sauerstoffleitung vom Azetylen-Abscheider zu den O<sub>2</sub>-Regeneratoren III/IV zu öffnen. Das Ausblasventil 45 wird stark gedrosselt; Ventile 39, 40, 41, 42 Sauerstoffregeneratoren unten öffnen. Nachprüfen ob Sauerstoffventile oberhalb der O<sub>2</sub>-Regeneratoren nicht geschlossen sind, Tritt an den O<sub>2</sub>-Regeneratoren unten warme Luft aus, diese stark drosseln.
- i) Sind alle Teile des Apparates warm, so sind nochmals alle Ventile im Apparat zu öffnen; ebenso alle Ausblas-Analysen-Manometerventile und Hampsonmeterhähnen zu öffnen. Das Anwärmen so lange fortsetzen, dass an allen Stellen warmes Gas austritt. Sämtliche Gasaustrittsstellen können, nachdem das Gas trocken und warm austritt, nacheinander geschlossen werden.
- k) Ist das Auftauen beendet, sämtliche Ventile und Hähnen am Apparat schliessen.
- 16.) Die Schaltmaschine ist abzustellen.
- 17.) Die höchste Anwärmtemperatur im Apparat darf 60 °C nicht überschreiten.
- 18.) Nach dem Auftauen des Apparates ist durch Abdrücken mittels Luft die Dichtigkeit der einzelnen Apparateteile zu prüfen.
- 19.) Der Apparat ist wieder betriebsbereit.

F) Auftauen des Zusatzkondensators und Azetylen-Abscheiders

- 1.) Der Zusatzkondensator und Azetylen-Abscheider sind alle vier Wochen an dem darauf folgenden Sonntag anzuwärmen.
- 2.) Hierzu ist die Sauerstoffmenge auf ca. 600 m<sup>3</sup>/h zu drosseln und der Sauerstoff gasförmig über Ventil 12 bei geschlossenem Flüssigkeitsventil (10) zu entnehmen.
- 3.) Die Ventile 7, 9 und 15 sind ebenfalls zu schliessen und dafür Ventil 6 zusätzlich zu öffnen.
- 4.) Die Anwärmventile 50, 53 und die Ausblasventile 44, 45, 52, 58 sind zu öffnen.
- 5.) Anwärmung anstellen. Es muss so lange angewärmt werden, bis die Ventile 17, 7, 44, 45, 52, 58 abgetaut sind.
- 6.) Anwärmung schliessen; Ventile 44, 45, 52, 58 zudrehen.
- 7.) Die Ventile 7 und 15 ganz öffnen. Vor Inbetriebnahme des Zusatzkondensators empfiehlt es sich, das Ventil 10 kurz plötzlich ganz zu öffnen, um evtl. Verstopfungen zu beseitigen. Dann Ventil 10 auf ca. 1/2 Umdrehung einstellen.
- 8.) Wenn flüssig Sauerstoff im Kondensator anfällt, ist Ventil 9 zu öffnen und Stickstoff wie im Normalbetrieb mit Ventil 7 nach oberer Säule abzuregulieren und Ventil 6 zu schliessen.

- 11 -

2

- 9.) Ventil 10 langsam öffnen und dafür Ventil 12 drosseln.
- 10.) Der Apparat kann wieder auf die gewünschte Leistung eingestellt werden.

F) Auftauen der Sauerstoff-Regeneratoren

- 1.) Die Sauerstoff-Regeneratoren sind nach acht Wochen Betriebszeit an dem darauffolgenden Sonntag gemeinsam mit dem Zusatzkondensator und Azetylen-Abscheider aufzutauen.
- 2.) Hierzu ist der Apparat abzustellen. Zunächst werden  $N_2$  und  $O_2$  ins Freie umgestellt.
- 3.) Regulierventil für flüssig Sauerstoff (10) und gasförmig Sauerstoff (12) aus Hauptkondensator und aus Azetylenabscheider (7) schliessen.
- 4.) Gebläseluft-Eintrittsschieber vor Regeneratoren III/IV schliessen.
- 5.) Regulierventil für Gebläseluft (11) vom Bullertopf zur oberen Säule stark drosseln.
- 6.) Niederdruckluft-Eintrittsschieber in Regeneratoren 1 und 2 zudrehen.
- 7.) Hochdruckluft wegnehmen. Hierzu Ventil 1 schliessen. Expansionsmaschine abstellen und Ventil 18 oder 19 zudrehen.
- 8.) Schaltmaschine weiterlaufen lassen.
- 9.) Flüssigkeit des Zusatzkondensators über Ventil 52 und den Azetylenabscheider über Ventil 45 ablassen.
- 10.) Ventile für gasförmigen (15) und flüssigen (9) Stickstoff schliessen.
- 11.) Ausblasventile 39, 40, 41, 42, 52, 44, 45 aufdrehen.
- 12.) Die Anwärmung anstellen nachdem Ventile 50, 53 und 43 geöffnet worden sind.
- 13.) Wenn die Ventile 52, 44 und 45 abgetaut sind, diese und Ventil 50 schliessen; vorher Ventil 7 öffnen.
- 14.) Kommt warmes Anwärmgas aus den  $O_2$ -Regeneratoren unten (Ventil 39, 40, 41, 42) heraus, so sind diese zu schliessen.
- 15.) Nach Erreichung einer Austrittstemperatur von ca.  $+10^\circ C$  hinter den Sauerstoff-Regeneratoren Auftauen beenden.
- 16.) Anwärmung abstellen und Ventile 53 und 43 schliessen.
- 17.) Hochdruckluft durch Öffnen von Ventil 1 in normaler Menge auf Apparat geben.
- 18.) Expansionsmaschine anfahren und dazu Ventil 18 bzw. 19 öffnen.
- 19.) Ca.  $2000\text{ m}^3$  Niederdruckluft durch Aufdrehen der Luftschieber vor den Stickstoff-Regeneratoren einfahren.

31227

- 12 -

- 20.) Mit Kaltfahren des Zusatzkondensators, des Abscheiders und der  $O_2$ -Regeneratoren durch Öffnen von Ventil 10 beginnen. Die Sauerstoffmenge auf ca. 500 m<sup>3</sup>/h einstellen.
- 21.) Ventil 15 und 9 öffnen und anfallende Flüssigkeit im Zusatzkondensator wie bei Normalbetrieb mit Ventil 7 abregulieren.
- 22.) Nach Erreichung einer Temperatur von - 22 °C in der Mitte der Sauerstoff-Regeneratoren Gebläseluftschieber oberhalb der Regeneratoren langsam öffnen und mit Ventil 11 Luftmenge einregulieren.
- 23.) Der Apparat kann wieder auf die gewünschte Leistung gebracht werden.
- 24.) Durch das Auftauen wird ein erheblicher Flüssigkeitsverlust eintreten, so dass zum Aufholen mit erhöhter Hochdruckluftmenge gefahren werden muss.

G) Wechseln und Auftauen der Hochdruck-Gegenströmer

- 1.) Die Gegenströmer müssen wegen Verlegung durch Ausfrieren von vorhandenen Spuren an Wasser und Kohlensäure aus der Hochdruckluft ca. alle 10 - 12 Tage gewechselt werden.
- 2.) Die Ausblasventile des neu in Betrieb zu nehmenden Gegenströmers sind zu schliessen (25 bzw. 26, 59 bzw. 60).
- 3.) Es werden die Ein- und Austrittsventile luftseitig (54 bzw. 55 und 56 bzw. 57) und stickstoffseitig (61 bzw. 62 und 63 bzw. 64) des ausser Betrieb befindlichen Gegenströmers geöffnet und so der Gegenströmer parallel geschaltet.
- 4.) Gleich darauf sind die Ein- und Austrittsventile des ausser Betrieb zu nehmenden Gegenströmers zu schliessen.
- 5.) Es sind dann die Ausblasventile dieses Gegenströmers (25 bzw. 26 und 59 bzw. 60) zu öffnen und die Anwärmentile 27 bzw. 28 ganz und die Anwärmung für das Überrohr des Hochdruckluftausblases (23 bzw. 24) etwas zu öffnen.
- 6.) Die Anwärmung ist auf den Gegenströmer zu geben.
- 7.) Während des Auftauens muss namentlich am Anfang öfters durch plötzliches Öffnen des entsprechenden Hochdruck-Lufteintritts-Ventiles 54 bzw. 55 der Gegenströmer ausgeblasen werden.
- 8.) Das Auftauen ist beendet, wenn die Anwärmluft gut handwarm austritt; dann Anwärmung abstellen und sämtliche Anwärmentile wieder schliessen.
- 9.) Der aufgetaute Gegenströmer wird kräftig hochdruckluftseitig ausgeblasen und ist dann wieder betriebsbereit.
- 10.) Das Datum des nächsten Hochdruckgegenströmerwechsels ist auf der ausgehängten Tafel einzutragen.

- 13 -

2



H) Wechseln und Auftauen der Filter

- 1.) Die Filter verlegen sich nach einer gewissen Betriebszeit durch Zurückhaltung des im flüssigen Sauerstoff enthaltenen Kohlen- säure- und Eisschnee und müssen daher aller drei Tage ausser Betrieb genommen und aufgetaut werden.
- 2.) Das ausser Betrieb befindliche Filter ist nach Schliessung der Ausblasventile 46 bzw. 47, durch Öffnen der Ein- (16a bzw. 16b) und Austritts- (4 bzw. 5) Ventile parallel zu schalten.
- 3.) Beide Filter parallel fahren bis das neu in Betrieb gekommene Filter sich abgekühlt hat.
- 4.) Das verlegte Filter abschalten und Flüssigkeit durch Öffnen der Ausblasventile 46 bzw. 47 ablassen. Sollte die Ausblasleitung verstopft sein, dann sind mit einem stumpfen Messingdraht verstopfte Stellen durch Einführung in das Ausblasventil freizustossen (keinesfalls mit Dampfschlauch auftauen).
- 5.) Anwärmventile 48 bzw. 49 öffnen und Anwärmung auf Apparat geben.
- 6.) Das Anwärmen ist beendet wenn Anwärmluft handwarm aus Filter austritt. Dann Anwärmung abstellen und das Ausblasventil schliessen.
- 7.) Das Filter ist wieder betriebsbereit.
- 8.) Das Datum des Filterwechsels ist auf die anliegende Tafel einzutragen.

J) Bedienung des dampfbeheizten Hochdruckluft- oder Stickstoffanwärmers

Zum Auftauen des Apparates oder seiner Teile kann entweder Hochdruckluft oder Stickstoff aus dem Stickstoff-Vorkühler genommen werden.

Die Verwendung von Stickstoff beansprucht erheblich mehr Zeit, da infolge des geringeren Druckgefälles durch den Apparat nur sehr wenig Anwärmgas gegeben werden kann. Andererseits erfordert jedoch der Gebrauch von Stickstoff keinen zusätzlichen Energieaufwand, so dass stets Stickstoff bei ausreichender Zeit zum Anwärmen anzuwenden ist.

Da zum Anwärmen und Trocknen eines Apparates Voraussetzung ist, dass das Anwärmgas trocken sein muss, kann neben dem Stickstoff nur noch expandierte Hochdruckluft benützt werden. Diese wird durch ein handgeregeltes Ventil auf den Gebrauchsdruck von 0,7 bis 0,8 atü reduziert, wobei infolge der starken Abkühlung die Luft sehr tiefe Temperaturen annimmt.

Auch die Stickstofftemperatur liegt noch unter dem Gefrierpunkt. Der nachgeschaltete dampfbeheizte Anwärmer kann daher sehr leicht zerfriren, wenn nicht für rechtzeitigen Abfluss des sich bildenden Kondensates gesorgt wird.

Die Anwärmtemperatur soll vor einem Trennapparat nicht mehr als 60 °C betragen. Infolge des Temperaturverlustes vom Anwärmer zum Apparat kann die Temperatur auf ca. 70 °C direkt hinter dem Anwärmer eingestellt werden. Bei normaler Belastung des Anwärmers wird diese Temperatur im allgemeinen nicht überschritten. Zu hohe Temperatur kann nur durch Erhöhung der Anwärn-Gasmenge oder durch Erniedrigung des Dampfdruckes, was durch Drosseln des Dampfeintrittsventiles zu geschehen hat, verringert werden. Der Anwärmer ist für einen Betriebsdruck von 1 atü gebaut und ist durch ein Sicherheitsventil geschützt.

K) Analysenvorschrift für die Azetylenuntersuchung

Der in einem Eimer aufgefangene flüssige Sauerstoff wird in ein kegelförmiges Kupfergefäß ausgegossen. Man lässt diesen darin eindampfen, so dass schliesslich der gesamte Eimerinhalt in das Gefäß eingegossen werden kann. Der Trichter hat unten in der Spitze einen kleinen zylindrischen Ansatz, der ein besonderes Anschlussröhrchen besitzt und mit einem Probierröhrchen durch einen Gummischlauch verbunden ist, der durch eine Schlauchklemme abgequetscht wird, wobei das Anschlussröhrchen tief in die Reagenzflüssigkeit eintaucht (2 %ige ammoniakalische Silbernitratlösung). Nachdem der flüssige Sauerstoff soweit verdampft ist, dass nur noch das kleine zylindrische Gefäß gefüllt ist, wird die Schlauchklemme geöffnet, das zylindrische Gefäß durch einen Gummistopfen verschlossen und durch geringe Füllung des Trichters mit destilliertem Wasser abgedichtet. Infolge der kalten Temperatur der Flüssigkeit gefriert das Wasser. Der verdampfte Sauerstoff und zuletzt auch das sich verflüchtende Azetylen gelangen dann durch das Röhrchen in das Reagenzglaschen, wobei das Azetylen flockig ausfällt und sich absetzt. Die Untersuchung ist beendet, wenn das Eis über den Gummistopfen wieder aufgetaut ist, wobei durch vorsichtige Entfernung des Gummistopfens das kleine zylindrische Gefäß sich mit Wasser füllt und auch die letzten Spuren von Azetylen durch das Reagenzglaschen gedrückt werden. Je nach der Menge des flockigen Rückstandes ist der Azetylengehalt des untersuchten Sauerstoffes grösser oder kleiner. Solange die kuglige Kuppe des Reagenzglaschens noch nicht angefüllt ist, besteht keine Gefahr für den Apparat. Folgende Unterscheidungen sollen hierbei getroffen werden: Spuren, wenig, mittel, viel und sehr viel, wobei "sehr viel" bedeutet, dass die Kuppe voll gefüllt ist, und Spuren, wenn nur ganz geringfügige Mengen erkannt wurden oder eine leichte Trübung der Lösung eingetreten ist. Die anderen Begriffe sind entsprechend abzustufen. Wurde viel Azetylen gefunden, so ist der Schichtmeister sofort davon in Kenntnis zu setzen.

L) Füllen, Entleeren und Auftauen des Vorratstanks für flüssigen Sauerstoff

- 1.) Zur Erhöhung der Betriebsbereitschaft der Trennapparate ist ein Flüssigkeits-Vorratstank von ca. 1000 l Inhalt vorhanden. Dieser ist durch eine Rohrleitung mit den Hauptkondensatoren sämtlicher Apparate verbunden.

- 2.) Zur Füllung des Tanks ist seine Entlüftung zu öffnen und das entsprechende Ventil des abzulassenden Hauptkondensators langsam aufzudrehen. Ist die gewünschte Menge abgeflossen, wird das Ventil wieder geschlossen, wobei das Entlüftungsventil des Tanks offen bleiben muss, da sonst der Druck im Tank durch die Verdampfung des Sauerstoffes ansteigen würde.
- 3.) Zur Nachfüllung eines Hauptkondensators ist jedoch das Entlüftungsventil zu schliessen und das Ventil für die Verdampferschlange zu öffnen. Der Druck im Tank steigt schnell an. Bei ausreichendem Druck (0,8 - 0,9 atü) wird das entsprechende Ventil des aufzufüllenden Hauptkondensators geöffnet. Durch den Überdruck im Tank steigt dann die Flüssigkeit nach oben. Ist das Auffüllen beendet, wird das Ventil durch die Verdampferschlange und das Ventil zum Kondensator wieder geschlossen und durch Öffnen des Entlüftungsventiles der Tank wieder entspannt.
- 4.) Der Tank ist für einen Betriebsdruck von 1 atü gebaut und durch ein Sicherheitsventil vor unzulässigen Überdruck gesichert.
- 5.) Da durch die unvermeidbaren Verdampfungsverluste die Gefahr einer Azetylen-Anreicherung besteht, muss der Tank aller drei Monate entleert und aufgetaut werden. Hierzu ist der Verschluss des Bodenablasses zu öffnen, die restliche Flüssigkeit abzulassen. Dann wird ein Rohrstück eingeschraubt, wodurch mittels eines Gummischlauches Stickstoff von der Vorwärmanlage aufzugeben ist. Das Anwärmen ist beendet, wenn das Entlüftungsventil vollständig aufgetaut ist. Dieser Vorgang ist in einem Betriebsprotokoll für die Trennapparate schriftlich festzuhalten und der neue Auftaetermin auf der anhängenden Tafel einzutragen.

#### M) Verschiedenes

- 1.) Sauerstoff ist der Träger einer jeden Verbrennung. In der vorliegenden Konzentration beschleunigt er alle Verbrennungsvorgänge derart, dass grösste Vorsicht am Platze ist. Deshalb müssen alle Teile, die mit Sauerstoff in Berührung kommen, ölfrei sein, z.B. Armaturen, Dichtungen, Packungen. Auch muss darauf geachtet werden, dass die Kleidung der Maschinisten nicht zu schmutzig ist, da diese in sauerstoffhaltiger Atmosphäre sehr leicht entflammt.
- 2.) Die Wirkung des Sauerstoffes verstärkt sich unter Druck, d. h. die Reaktionen bei 20 Atmosphären gehen 20 Mal so schnell vor sich als bei Sauerstoff in atmosphärem Zustand. Es genügen also bei unter Druck stehendem Sauerstoff geringste Zündquellen, um normales Eisen zum Abbrennen zu bringen. Deshalb muss besonders auf Undichtigkeiten bei Sauerstoff-Druckleitungen geachtet werden (Flanschen, Packungen usw.).
- 3.) Bei der Erzeugung des Sauerstoffes nach dem vorliegenden Verfahren fällt auch flüssiger Sauerstoff und Stickstoff an. Infolge der tiefen Temperatur dieser Flüssigkeiten besteht bei Berührung die Gefahr schwerer Erfrierungen. Deshalb ist sorgsamster Umgang mit diesen Flüssigkeiten am Platze.

31231

- 16 -

- 4.) Innerhalb von Betriebsräumen darf flüssiger Sauerstoff nicht in grosser Menge ausgegossen werden, da dieser sofort verdampft und eine örtliche Sauerstoffanreicherung zur Folge hat, was zur Gefährdung der in diesen Anlagen Arbeitenden führen kann.
- 5.) Flüssiger Sauerstoff und Stickstoff verdampfen infolge ihrer niederen Siedetemperatur sehr leicht. Deshalb darf beides nur in besonders dazu geeigneten oder vollkommen offenen Gefässen transportiert und aufbewahrt werden. Geschlossene Behälter explodieren durch die Volumenzunahmen bei der Verdampfung.

TCG

*Otto*

Anlagen: 1 Skizze BCG IV 4  
1 Armaturenverzeichnis

T  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16a  
16b  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

TGG Ot/Kl.

Böhlen, am 3. Nov. 1944

Anlage zur Betriebsvorschrift für die Trennapparate 3 und 4

Verzeichnis der Absperrorgane von Trennapparaten 3 und 4

31232

- 1.) Regulierung der Hochdruckluft vor Eintritt Drucksäule.
- 2.) Flüssiger Sauerstoff von Drucksäule nach Bullertopf.
- 3.) Umgehungsventil Filter.
- 4.) Regulierventil für flüssigen Sauerstoff zwischen linkem Filter und oberer Säule.
- 5.) Regulierventil für flüssigen Sauerstoff zwischen rechtem Filter und oberer Säule.
- 6.) Flüssigen Stickstoff aus Fangtasse der Drucksäule nach Leitung flüssig Stickstoff aus Zusatzkondensator nach Unterkühlungs-Gegenströmer.
- 7.) Regulierventil für flüssig Stickstoff aus Zusatzkondensator vor Eintritt obere Säule.
- 8.) Regulierventil für flüssig Stickstoff aus Fangtasse Drucksäule vor oberer Säule.
- 9.) Absperrventil Stickstoff flüssig zwischen Zusatzkondensator und Unterkühlungsgegenströmer.
- 10.) Regelventil flüssig Sauerstoff vom Hauptkondensator vor Zusatzkondensator.
- 11.) Regulierventil Gebläseluft zwischen Bullertopf und obere Säule.
- 12.) Sauerstoff gasförmig vom Hauptkondensator nach O<sub>2</sub>-Regenerator III und IV.
- 13.) Drosselklappe für Stickstoff von oberer Säule Nebenschluß zum Gegenströmer für expandierte Luft.
- 14.) Drosselklappe für Stickstoff zu oberer Säule (N<sub>2</sub>-Hauptleitung) nach Stickstoffregeneratoren I und II.
- 15.) Gasförmiger Stickstoff vom Hauptkondensator zum Zusatzkondensator.
- 16a) Filtereingang linkes Filter für flüssig Sauerstoff von Bullertopf.
- 16b) Filtereingang rechtes Filter für flüssig Sauerstoff von Bullertopf.
- 17.) Helium-Ablass vom Zusatzkondensator.
- 18.) Eintritt expandierte Luft von linker Expansionsmaschine.
- 19.) Eintritt expandierte Luft von rechter Expansionsmaschine.
- 20.) Sauerstoff flüssig vom Hauptkondensator zum Tank.
- 21.) Sauerstoff flüssig (Schnellablass) vom Hauptkondensator ins Freie bzw Verdampfer.
- 22.) Absperrventil der Niederdruckluft für Schaltmaschine.
- 23.) Anwärmung des Ausblases für Hochdruckluft nach linkem HD-Gegenströmer
- 24.) Anwärmung des Ausblases für Hochdruckluft nach rechtem HD-Gegenströmer.
- 25.) Ausblas der Hochdruckluft nach linken HD-Gegenströmer.
- 26.) Ausblas der Hochdruckluft nach rechten HD-Gegenströmer.
- 27.) Anwärmung des linken Hochdruckgegenströmers stickstoffseitig.
- 28.) Anwärmung des rechten Hochdruckgegenströmers stickstoffseitig.
- 29.) Anwärmung der Stickstoffregeneratoren in Stickstoffleitung von Unterkühlungsgegenströmer nach Regeneratoren.
- 30.) Absperrventil der Hochdruckluft für Schaltmaschine.

31.  
32.  
33.  
34.  
35.  
36.  
37.  
38.  
39.  
40.  
41.  
42.  
43.  
44.  
45.  
46.  
47.  
48.  
49.  
50.  
51.  
52.  
53.  
54.  
55.  
56.  
57.  
58.  
59.  
60.  
61.  
62.  
63.  
64.



31233

- 31.) Ablass des flüssigen Sauerstoffes aus Drucksäule.
- 32.) -
- 33.) Ausblas der Gebläseluftleitung zwischen Regeneratoren und Bullertopf.
- 34.) Ausblas der Niederdruckluftleitung zwischen Regeneratoren und Drucksäule.
- 35.) Ausblas der Anwärmung des N<sub>2</sub>-Regenerators I unten.
- 36.) Ausblas der Anwärmung des N<sub>2</sub>-Regenerators II unten.
- 37.) Ausblas der Anwärmung aus Ventilkasten der N<sub>2</sub>-Regeneratoren I.
- 38.) " " " " " " " " " II.
- 39.) " " " " " " " " O<sub>2</sub> " III.
- 40.) " " " " " " " " " IV.
- 41.) Ausblas der Anwärmung des O<sub>2</sub>-Regenerators III unten.
- 42.) " " " " " " " " IV "
- 43.) Anwärmung der Sauerstoffregeneratoren unten in Sauerstoffleitung zwischen Abscheidern und Regeneratoren.
- 44.) Ausblas Anwärmung aus Sicherheitsventilleitung des Acetylenabscheiders.
- 45.) Flüssigkeitsablass des Acetylenabscheiders ins Freis bzw. Verdampfer.
- 46.) Flüssigkeitsablass und Ausblas Anwärmung linkes Filter.
- 47.) Flüssigkeitsablass und Ausblas Anwärmung rechtes Filter.
- 48.) Anwärmung des linken Filters.
- 49.) Anwärmung des rechten Filters.
- 50.) Anwärmung des Zusatzkondensators Stickstoffseitig.
- 51.) Ausblas der Anwärmung obere Säule.
- 52.) Ausblas der Anwärmung Zusatzkondensator stickstoffseitig.
- 53.) Anwärmung des Zusatzkondensators sauerstoffseitig.
- 54.) Absperrventil Eintritt Hochdruckluft linker HD-Gegenströmer.
- 55.) Absperrventil Eintritt Hochdruckluft rechter HD-Gegenströmer.
- 56.) Absperrventil Austritt Hochdruckluft linker Gegenströmer nach Drucksäule.
- 57.) Absperrventil Austritt Hochdruckluft rechter Gegenströmer nach Drucksäule.
- 58.) Ausblas der Anwärmung des Acetylenabscheiders.
- 59.) Ausblas der Anwärmung des linken HD-Gegenströmers stickstoffseitig.
- 60.) Ausblas der Anwärmung des rechten HD-Gegenströmers stickstoffseitig.
- 61.) Eintritt Stickstoff in linken HD-Gegenströmer aus oberer Säule.
- 62.) Eintritt Stickstoff in rechten HD-Gegenströmer aus oberer Säule.
- 63.) Austritt Stickstoff aus linken HD-Gegenströmer.
- 64.) Austritt Stickstoff aus rechten HD-Gegenströmer.

31234

ERFAHRUNGSUSTAUSCH.  
Chefing.-Büro/Konstr.-Abt.

Ffm.-Höchst, den 13. März 1939.

Dr. Egl/M.

Ammoniakwerk Merseburg  
G.m.b.H.  
Haupt-Gerichte-Sammlung  
Reparatur-Büro  
Me Nr. 192 / II k

3

*REN*

Ueberwachung der Reinheit von Sauerstoff  
-----  
und Stickstoff aus flüssiger Luft.  
-----

**Vertraulich**

Zusammenfassung:

Die Reinheit des aus flüssiger Luft gewonnenen Sauerstoffes lässt sich bei Verunreinigungen bis zu 2 % durch Wärmeleitfähigkeitsmessung ermitteln, da diese Verunreinigungen fast ausschliesslich aus Argon bestehen, das sich wesentlich in der Wärmeleitfähigkeit von Sauerstoff unterscheidet. Die gleichzeitige Überwachung des Stickstoffes ist von Vorteil, da sich, wie die Versuche ergeben haben, Änderungen am Lindeapparat besonders stark am Stickstoff auswirken. Bei der gleichzeitigen Überwachung von Sauerstoff und Stickstoff ist es empfehlenswert, mit einer verhältnismässig hohen Temperatur des Heizdrahtes (etwa 250-300°C) zu arbeiten, da sich hierbei für Sauerstoff und Stickstoff allein schon grössere Unterschiede in der Anzeige am Messgerät ergeben. Diese sind wahrscheinlich auf die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zurückzuführen; die Angaben in der Literatur über diesen Punkt sind leider sehr unzuverlässig. Die zuletzt erwähnte Eigenschaft kann es ermöglichen, auch ohne mit dem Kunstgriff der Argonmessung zu arbeiten, Stickstoffverunreinigungen im Sauerstoff zu messen, wenn man je nach der geforderten Genauigkeit bei noch höheren Temperaturen misst (etwa 400°C).

Die Argonempfindlichkeit des Sauerstoffschreibgerätes war sehr zufriedenstellend. 0,1 % Argonverunreinigung im Sauerstoff ergaben bei 70 mm Breite des Schreibstreifens noch einen Ausschlag von rund 1 mm.

Zurück an Reparatur-Büro

**292**

Einleitende Bemerkungen.

Es ist bekannt, dass bei der Herstellung von Sauerstoff u. Stickstoff aus flüssiger Luft zur wirtschaftlichen Betriebsführung eine dauernde Ueberwachung des Sauerstoffgehaltes in diesen beiden Gasen notwendig ist. Dies erfolgt in üblicher Weise durch chemische Analysen mittels ammoniakalischer Cuprokarbonat-Lösung und Ermittlung des Restgases in Messgläsern. Ein solches Ueberwachungsverfahren ist offensichtlich nicht zufriedenstellend, da es insbes. bei den geringen Verunreinigungen des Sauerstoffes, die etwa 0,3 - 0,8 % betragen, schwierig ist, diese genau zu erfassen. Solche Analysen sind zeitraubend und können ja auch nur in gewissen Zeitabständen durchgeführt werden. In der Zwischenzeit kann sich der Sauerstoff weiter verschlechtern haben, was sich für Anwendungsgebiete, bei denen die Reinheit des Sauerstoffes sehr gross sein muss, nachteilig auswirkt.

So weit es bekannt ist, werden für die dauernde Ueberwachung der Sauerstoffreinheit von den Messgerätfirmen keine geeigneten Geräte geliefert. Eine Anfrage bei der Lindegesellschaft, Anfang 1937, bestätigte dies. Versuche, die Linde zur Entwicklung eines Messgerätes ausgeführt hatte, sind nicht zum Abschluss gekommen. Eine Rückfrage im November 1938 bei einem befreundeten Werk ergab, dass man auch dort schon versucht hatte, ein geeignetes Gerät auszubilden, um den im Sauerstoff enthaltenen restlichen Stickstoff durch Absorption an Kalzium zu bestimmen. Dieser Versuch wurde aber wegen der Schwierigkeit der Durchführung einer selbsttätigen Aufschreibung aufgegeben.

Bei dem in diesem Bericht beschriebenen Ueberwachungsgerät für die Sauerstoff- und Stickstoffreinheit wird von der Anwesenheit des Argons in der Luft messtechnisch Gebrauch gemacht. Claude weist schon darauf hin, dass in 96 %igem Sauerstoff der Argonanteil mehr als  $\frac{1}{3}$  der Verunreinigungen beträgt. C.R. Houseman "Modern Developments of Oxygen Production from the Air" (Acetylene Journal. 28(1926-27) S.169-71) schreibt, dass im 98 %igen Sauerstoff die Verunreinigungen fast ganz aus Argon bestehen und dass

sogar dem 96 %igen Sauerstoff nur wenig Stickstoff beigemischt ist. Andere Angaben über den Argongehalt der Sauerstoffverunreinigungen waren oft recht widersprechend. Unsere Versuche haben auf jeden Fall die Angaben von Houseman weitgehend bestätigt.

In der Luft sind 0,93 % Argon enthalten; tritt dieses ganz in Sauerstoff über, so ergibt sich ein Prozentsatz von rund 4,5 %, bezogen auf den Sauerstoff; tritt das ges. Argon in den Stickstoff, so macht dies etwa 1,2 % aus. Aus dem Siedepunkt des Argons ( $-185,9^{\circ}\text{C}$ ), der sehr nah an dem des Sauerstoffes ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) liegt, erklärt sich bei niedrig prozentigen Verunreinigungen des Sauerstoffes, dass diese fast ausschliesslich aus Argonbestehen. Dazu kommen noch die geringe Verdampfungswärme und die Dichte des Argons (s. Zahlentafel 1).

Zahlentafel 1.

	<u>Luft</u>	<u>Argon</u>	<u>Sauerstoff</u>	<u>Stickstoff</u>
Vol. % in Luft	100	0,933	20,99	78,03
Schmelzpunkt	-	$-189,3^{\circ}$	$-218,8^{\circ}$	$-210,0^{\circ}$
Siedepunkt am normal. Siedepunkt	$(-194,0^{\circ})$	$-185,9^{\circ}$	$-182,97^{\circ}$	$-195,81^{\circ}$
a) Verdampfungswärme cal/g	(47)	37,6	51	47,6
b) Dichte $\text{g/cm}^3$	(0,875)	1,404	1,131	0,910
Spez. Gewicht bezogen auf Luft = 1 bei $0^{\circ}\text{C}$ und 760 mm	1,0	1,38	1,105	0,97
1 l Wasser löst bei $20^{\circ}\text{C}$ und 760 mm $\text{cm}^3$ Gas bez. auf $0^{\circ}\text{C}$ 760 mm	18,7	33,6	31,5	16,0

Messung der Wärmeleitfähigkeit.

Die Ueberwachung des Argongehaltes in beiden Gasen geschieht durch Wärmeleitfähigkeitsgeräte. Die Angaben in der Literatur über die Wärmeleitfähigkeit sind nicht sehr zuverlässig. In Zahlentafel 2 sind Werte nach den von Henning herausgegebenen Wärmetechnischen Richtwerten (Berlin 1938) zusammengestellt. Leider fehlen gerade die Angaben für die höheren Temperaturen.

Zahlentafel 2.  
-----

Wärmeleitfähigkeit  $10^3 \lambda$ ,  $\lambda$  in kcal/m . h . Grad.

Temperatur °C	Luft	Argon	Sauerstoff	Stickstoff
0	20,8	13,97	21,1	20,9
100	26,7	18,6	27,3	26,2
150	29,3	-	30,0	28,5
200	31,6	-	-	30,6
300	-	-	-	34,0

Die Angaben für 100°C sind schon nicht als genau anzusehen, da für Stickstoff und auch für Sauerstoff die Leitfähigkeiten zu niedrig sind. Weiter unten wird ein Diagramm besprochen, das einen gewissen Einblick in das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten von Stickstoff und Sauerstoff im Vergleich mit Luft für verschiedene Temperaturen gestattet.



Für die Versuche wurde ein normales Wärmeleitfähigkeitsgerät von Hartmann & Braun benutzt, das sich als ausserordentlich geeignet erwies. Nach der Ansicht des Verfassers hat das Gerät auch gegenüber bekannten Geräten englischer und amerikanischer Firmen wesentliche Vorteile. Es besitzt eine gute Nullpunkt Konstanz und hat fast keinen Geschwindigkeitseinfluss. Der normale Heizstrom beträgt 280 mA mit einer Drahttemperatur zwischen 160-180°C. Versuche ergaben für Sauerstoff und Stickstoff ein grundsätzlich verschiedenes Verhalten bei Änderung des Heizstromes. Im anliegenden Diagramm ist die Anzeige des Schreibgerätes in Abhängigkeit des Quadrates, des Heizstromes aufgetragen. Man darf wohl annehmen, dass das Quadrat des Heizstromes nahezu proportional der Temperatur des Drahtes ist. Gelegentlich wird auch eine höhere Potenz angenommen, jedoch ist dies für unsere Ueberlegung nicht von Belang. Die Kurven zeigen auf jeden Fall ein sehr steiles Ansteigen für den Sauerstoff. Der Ausschlag für grössere Stromstärken ist etwa der 3-fache gegenüber dem des Stickstoffes, ist jedoch von entgegengesetztem Vorzeichen. Im Sauerstoff waren etwa 0,7 % Argon enthalten, während sich im Stickstoff etwa nur 0,2 % Argon befanden. Der Verlauf der Kurven kann z.T. auf die verschiedenen Leitfähigkeiten von Sauerstoff und Stickstoff bei höheren Temperaturen zurückgeführt werden (die höchste Temperatur betrug ungefähr 300°C). Der verschiedene Argongehalt bei den beiden Gasen kann jedoch auch auf den Kurvenverlauf einen Einfluss haben.

Für den vorliegenden Zweck der laufenden Ueberwachung der Sauerstoff- und Stickstoffreinheit erscheint es wünschenswert, mit möglichst grossen Unterschieden zwischen der Sauerstoff- und Stickstoffanzeige zu arbeiten. Aus diesem Grunde wurden bei den folgenden Versuchen ein Heizstrom von 330 mA benutzt, nachdem eine Rückfrage bei Hartmann & Braun ergeben hatte, dass diese Belastung betriebssicher ist.

In einem Diagramm ist auf Grund mehrerer Versuche das Zusammenspiel der Sauerstoff- und Stickstoffkurven schematisch dargestellt. Mit zunehmender Verunreinigung des Sauerstoffes d.h. Zu-

POOR  
COPY

3

nahme an Argon wird die Leitfähigkeit schlechter. Die Kurve verschiebt sich nach rechts in der Richtung der Stickstoffkurve. Gleichzeitig wird sich der Stickstoff verbessern, da er weniger Argon enthält. Wegen der besseren Leitfähigkeit verlegt sich die Kurve nach links. Verschlechtert man den Sauerstoff, sodass nicht nur das gesamte Argon, sondern auch noch Stickstoff in ihn übertritt, so wird der Stickstoff nicht nur argon- sondern auch sauerstoffrei. Bei der weiteren Verschlechterung des Sauerstoffes wird die Stickstoffkurve sich nicht mehr verändern sondern parallel zur Zeitordinate verlaufen. Verbessert man jetzt den Sauerstoff dadurch, dass man plötzlich die Sauerstoffmenge verringert, so wird eine ausgeprägte Spitze in der Stickstoffkurve beobachtet. Dies lässt sich so erklären, dass zuerst das ganze Argon in den Stickstoff übertritt und die Wärmeleitfähigkeit stark verschlechtert. Bei einer Drosselung des Sauerstoffes wird zunächst das Argon in den Stickstoff übertreten, da sein Siedepunkt zwischen dem des Stickstoffes und des Sauerstoffes liegt. Sobald das Argon ganz in den Stickstoff übergetreten war, wurde eine starke Anreicherung von Sauerstoff im Stickstoff beobachtet. Da Sauerstoff eine bessere Leitfähigkeit hat als Argon und als Stickstoff, erklärt sich das starke Abfallen der Spitze. Bei dem Versuch waren 10 - 12 % Sauerstoff in den Stickstoff übergetreten, während normalerweise der Sauerstoffgehalt nur 3 - 4 % betrug.

Das Zusammenspiel der beiden Messwerte ergibt also einen tieferen Einblick in die Betriebsverhältnisse. Eine solche Überwachung war bis jetzt mit der chemischen Analyse nicht möglich. Während die Kurve für Sauerstoff über längere Zeitabschnitte sich nur wenig verändert, zeigt die Stickstoffkurve sofort jede Änderung der Betriebsverhältnisse an. Die Versuche haben gezeigt, dass die »Ansprechempfindlichkeit« des Stickstoffes wesentlich grösser ist als die des Sauerstoffes. Es lassen sich im Zusammenhang mit der Sauerstoffkurve schon früher Schlüsse auf die bevorstehende Veränderung der Sauerstoffreinheit ziehen.

In den Fotos 4 - 3 sind besonders kennzeichnende Schreibstreifen wiedergegeben. Das 1. Foto zeigt die Sauerstoffkurve bei langsamer Verschlechterung von 99,3 % auf rund 96 %. Um 11<sup>30</sup> wurde der Sauerstoff durch Drosseln der Sauerstoffmenge wieder verbessert. Hierdurch wurde zuerst ein schnelles Ansteigen des Sauerstoffgehaltes erzielt, das jedoch plötzlich mit einem Gehalt von 97,8 % aufhörte. Nach der Kurve zu schliessen, trat sogar eine leichte Verschlechterung auf. Nach Ausblasen des Heliums (12<sup>20</sup>) aus dem oberen Teil der unteren Kolonne zeigte sich ein Sprung in der Sauerstoffkurve und weiterhin eine gleichmässige Zunahme der Sauerstoffreinheit.

Während dieser Versuche wurden in regelmässigen Abständen chemische Analysen mit ammoniakalischer Cuprokarbonat-Lösung gemacht und die jeweiligen Anzeigen des Schreibgerätes beobachtet. Die Ergebnisse sind in dem beiliegenden Kurvenblatt dargestellt. Oberhalb 97,5 % erhält man eine lineare Abhängigkeit. Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Messverfahren ist ausserordentlich gut, besonders wenn man berücksichtigt, dass die Ablesegenauigkeit der Analyse nicht besser als 0,1 % war. Aus der linearen Abhängigkeit darf man schliessen, dass die Stickstoffverunreinigungen im Sauerstoff sehr gering sind. Erst unterhalb 97,5 % wurde eine grössere Abweichung von der Geraden gefunden. Die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches nimmt weniger stark ab, was wohl auf einen grösseren Prozentsatz von Stickstoff in dem Gasrest zurückgeführt werden kann. Diese Kurve darf wohl als Beweis für die Richtigkeit der Behauptung von Houseman gelten, dass bei 98 %igem Sauerstoff die Verunreinigung fast ausschliesslich nur aus Argon besteht.

Die beiden anderen Fotos zeigen Kurven des Lindestickstoffes, der normalerweise 3 - 6 % Sauerstoff enthält. Im 2. Foto wurde um 10<sup>h</sup> auf Reinstickstoff, der etwa nur 0,1 % Verunreinigungen enthält, umgestellt. Der Lindestickstoff enthält normalerweise etwa 1 % Argon, woraus sich erklärt, dass die zugehörige Kurve wegen der schlechteren Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Reinstickstoffkurve nach rechts verschoben wird.

Je weiter die Lindestickstoffkurve sich von der Reinstickstoffkurve entfernt, desto reiner wird der Sauerstoff. Je mehr sich die Kurve der Lage der Reinstickstoffkurve nähert, umso mehr Argon muss aus dem Reinstickstoff übergetreten sein und umso unreiner muss der Sauerstoff werden. Die Lindestickstoffkurve gibt jede Betriebsänderung deutlich wieder, was nur durch das schnelle Uebertreten des Argons von einem Luftbestandteil zum anderen zu erklären ist. Die durch das Argon hervorgerufene Ansprechempfindlichkeit kann auch z.T. auf die niedrige Verdampfungswärme zurückgeführt werden (s. Zahlentafel 1).

Im 3. Foto ist wieder die Lindestickstoffkurve dargestellt, und zwar für einen Doppelsäulenapparat mit mehr als 600 Betriebsstunden. Das Diagramm ist sehr unruhig im Vergleich zu Foto 2, bei dem es sich um eine Anlage mit verhältnismässig wenigen Betriebsstunden handelt. Ausserdem scheint die Stickstoffkurve vom Zustand der Säule abzuhängen. Die Analyse um 16<sup>45</sup> ergab 93,7 % Stickstoff + 5,2 % Sauerstoff + 1,1 % Argon. Gleichzeitig wurde der Sauerstoff untersucht. Er enthielt 0,4 % Argon.

Auch der Sauerstoff wurde über grössere Zeitabschnitte mit einem Schreibgerät überwacht. Bei einwandfreier Bedienung der Lindeanlage ergab sich eine Kurve, die über Stunden, nur kleine Schwankungen von der Grössenordnung  $\pm 0,1$  % Sauerstoff zeigte. Es ist ein 2. Wärmeleitfähigkeitsgerät bestellt, um das Zusammenarbeiten der Sauerstoff- und Stickstoffanalyse über einen längeren Zeitraum zu erfassen, worüber später berichtet werden soll.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Januar und Februar 1939 in der Lindeanlage des Höchstwerkes, und zwar in der Energiemittelabteilung des Herrn Obering. Speidel durchgeführt.

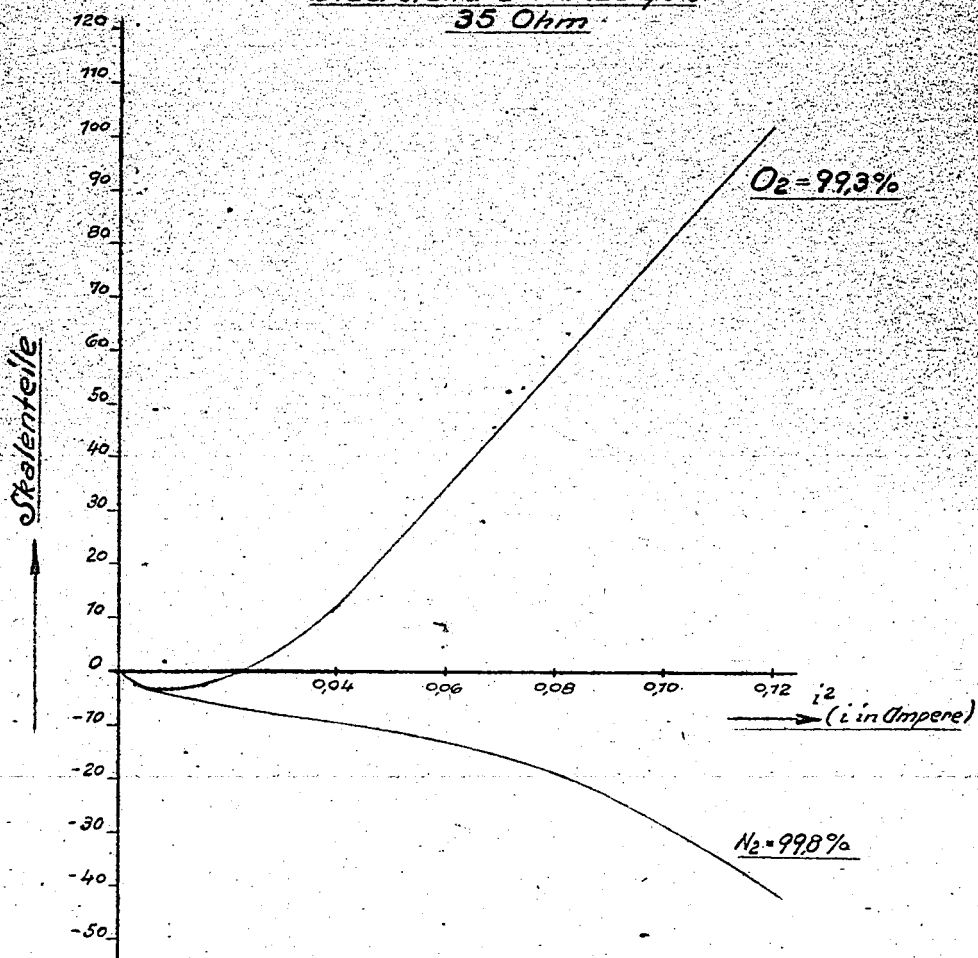
*I. Speidel*

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt (Main)-Höchst

31242

Einfluß des Heizstromes auf die Anzeige bei der  
Wärmeleitfähigkeitsmessung von Sauerstoff und Stickstoff  
mit Luft als Vergleichsgas.

120 Skalenteile = 20 mV  
Widerstand des Anzeigers  
35 Ohm



	Tag	Name		Gebäude	Sk
Gez.	25.2.39.	MAK			
Gepr.	25.2.39.	F. M.			
Norm spez.			K. A. Nr.:	Teil:	Maßstab: Ers. für:
Anschr.			Gehört zu Zeichn. Nr.:		Ers. durch:

POOR  
COPY

3

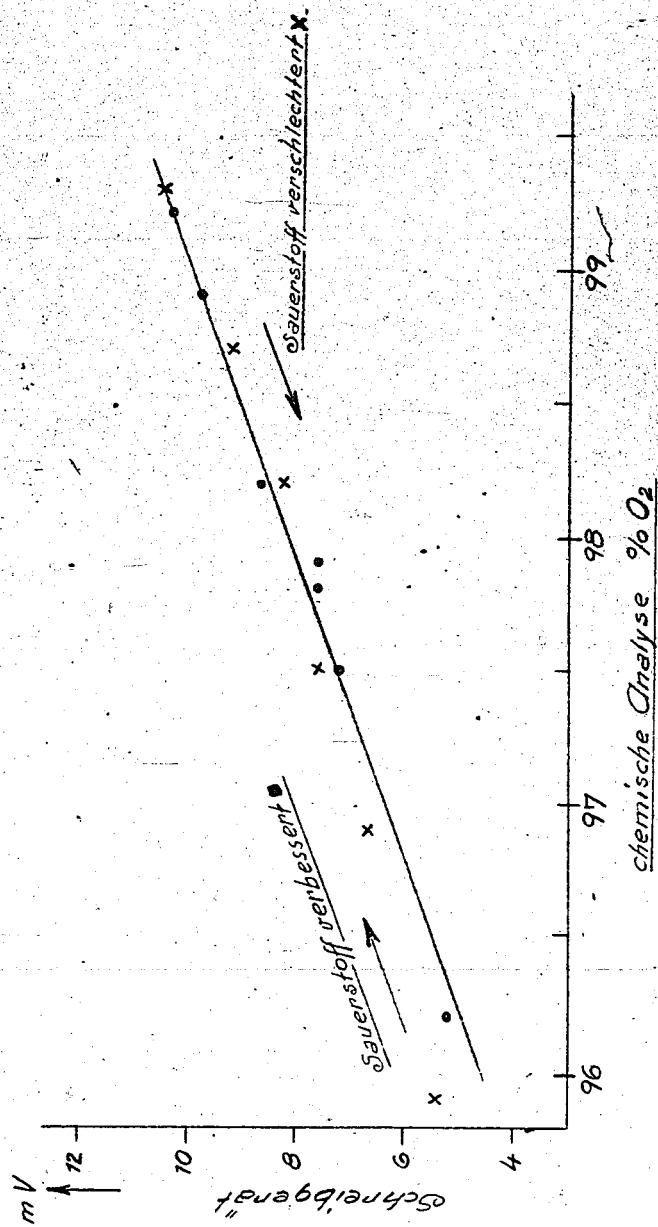
P  
C



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt (Main)-Höchst

31243

Vergleich chemischen Analysen mit den Angaben des Schreibgerätes



15 mV = Schreibgerät Vorwiderstand 850 Ohm. Eigenwiderstand 562 Ohm  
Heizstrom des Wärmefähigkeitsgerätes 330 mA

Gez.	25.2.39	Name		Gebäude	Sk
Gepr.	25.2.39	F. H.			
Norm gepr.			K. A. Nr.:	Teil:	Erz. für:
Anerk.			Gehört zu Zeichng. Nr.:		Erz. durch:

POOR  
COPY

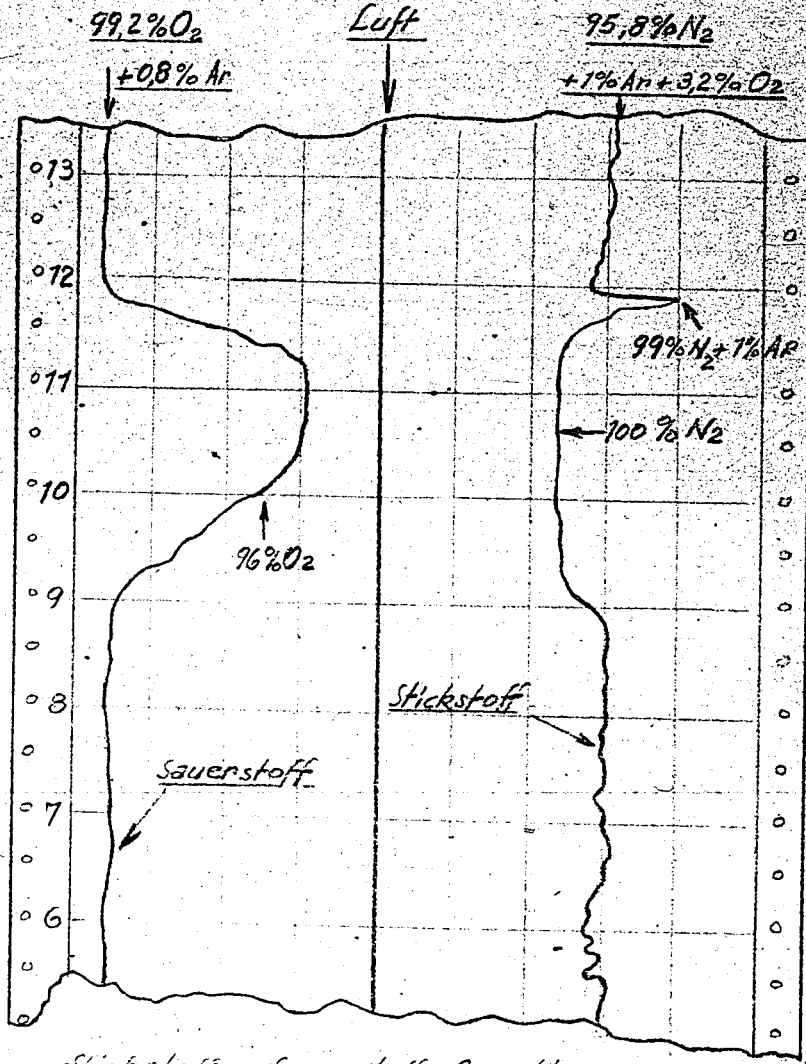
3

P  
O

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt (Main)-Höchst

Gleichzeitig Überwachung der Sauerstoff- und Stickstoff-Reinheit durch Wärmeleitfähigkeitsgeräte. D.R.P.a.

31244



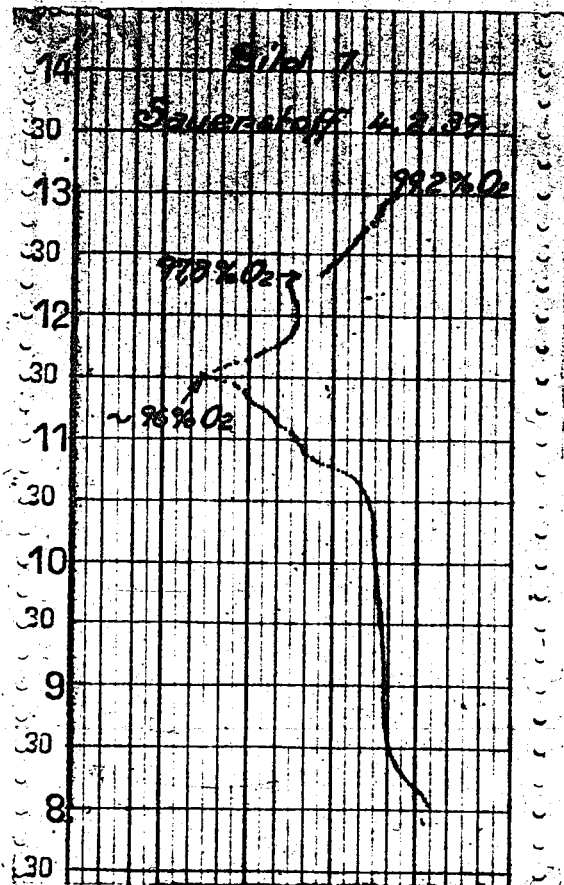
Stickstoff u. Sauerstoff-Ausschlag gegenüber der Luftlinie sind nicht in gleichen Einheiten.

Tag	Name	Gebäude	
Gez. 24.2.37	W. H.	Sk	
Gepr. 24.2.39	F. H.		
Norm. spez.		K. A. Nr.:	Teil:
Assent.		Gehört zu Zeichng. Nr.:	Maßstab:
			Ers. für:
			Ers. durch:

POOR  
COPY

3

P  
C



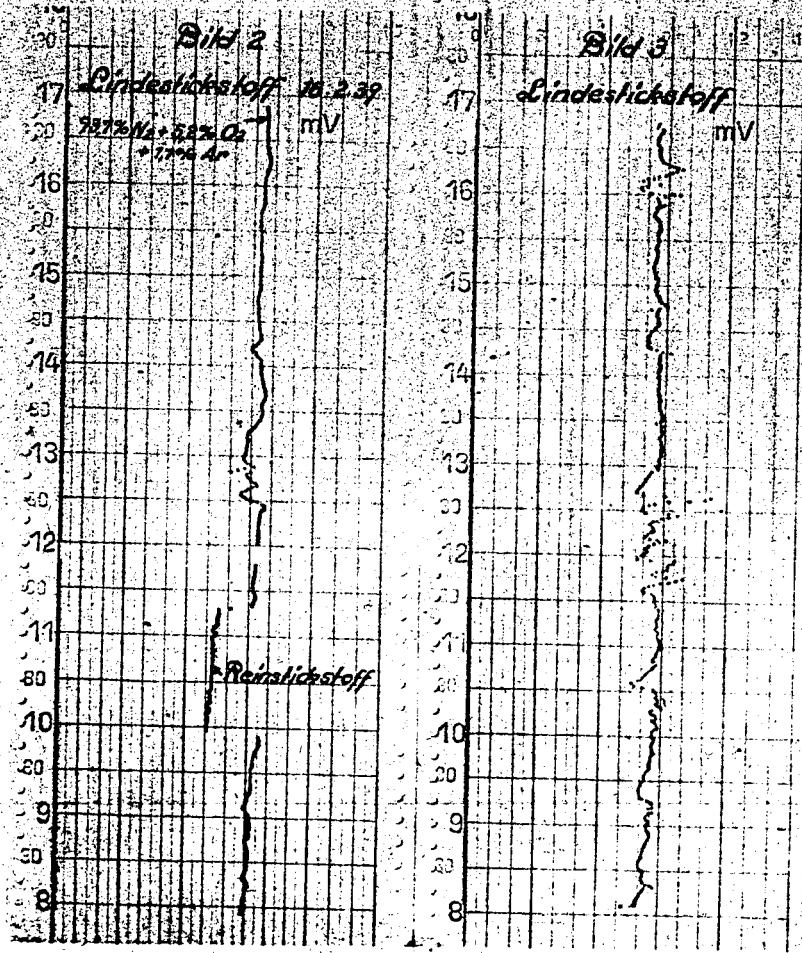
54218  
31245

POOR  
COPY

3

PO  
CO

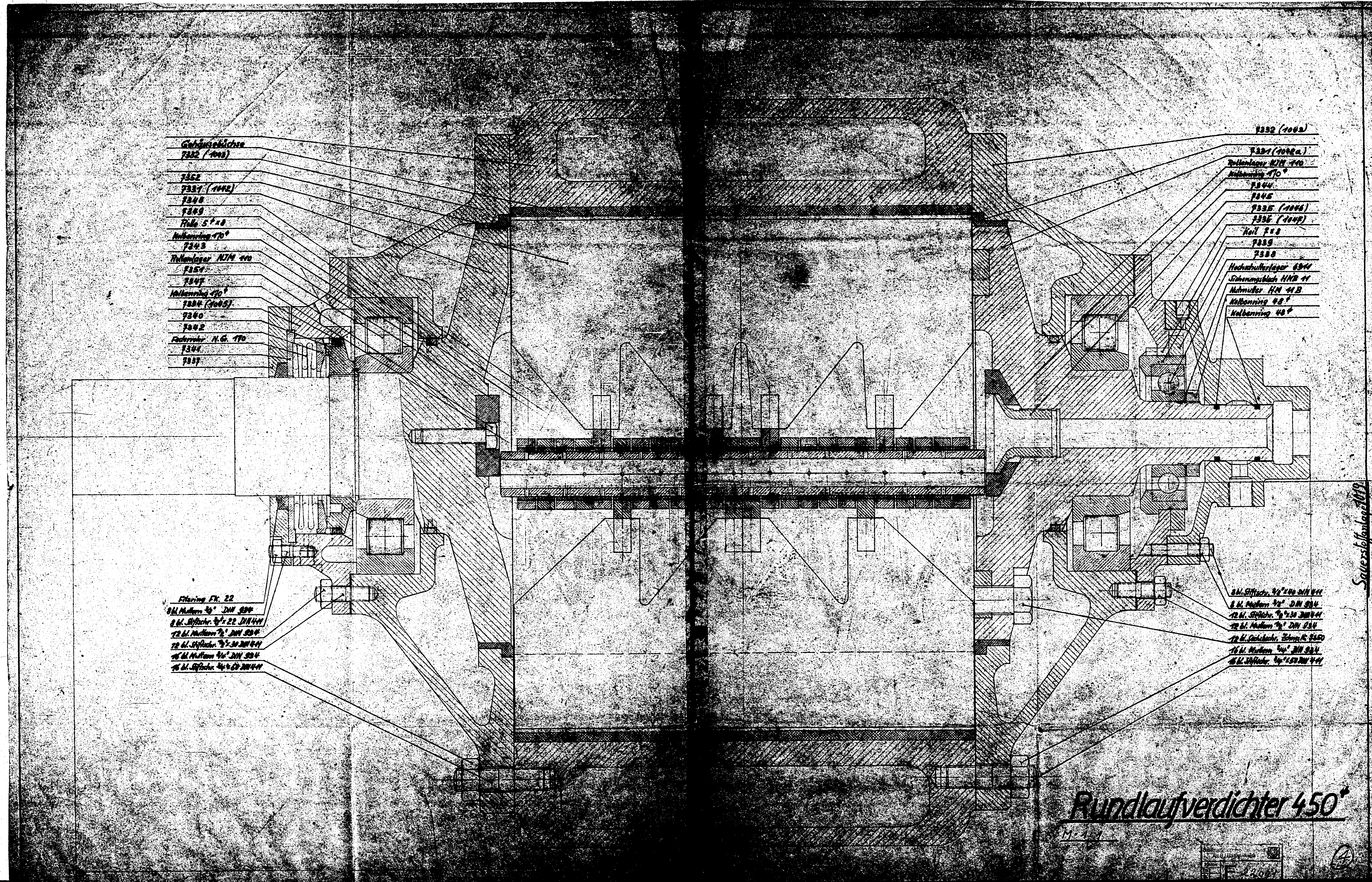
31246



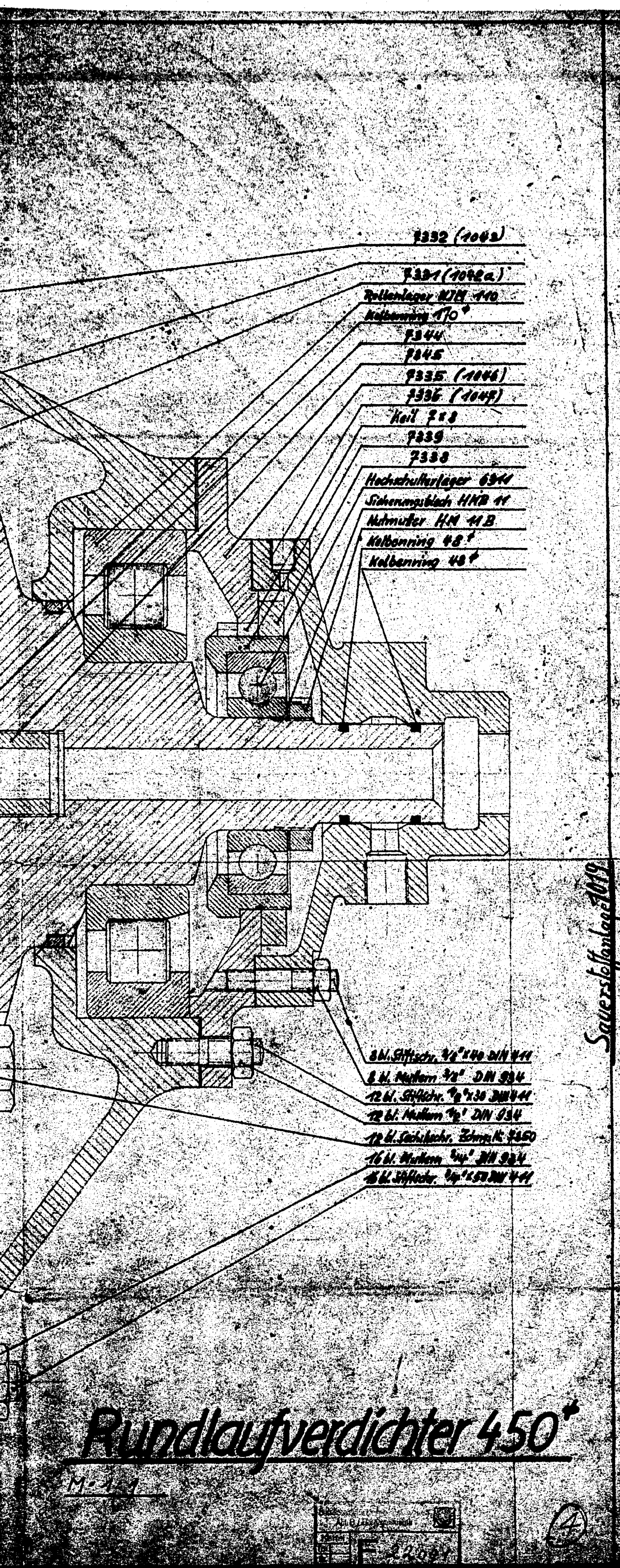
POOR  
COPY

3



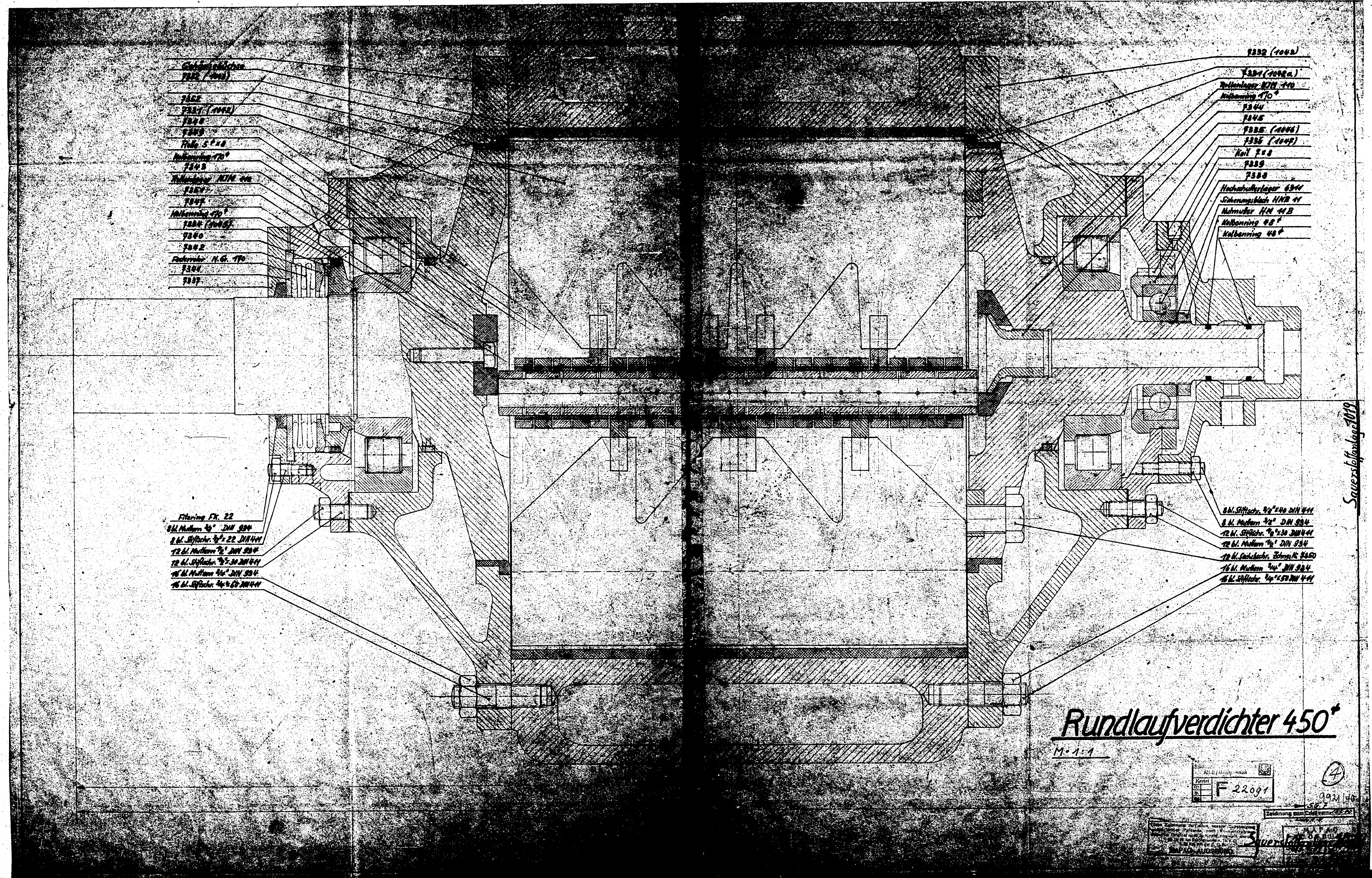






Rundlaufverdichter 450°

Seitenansicht



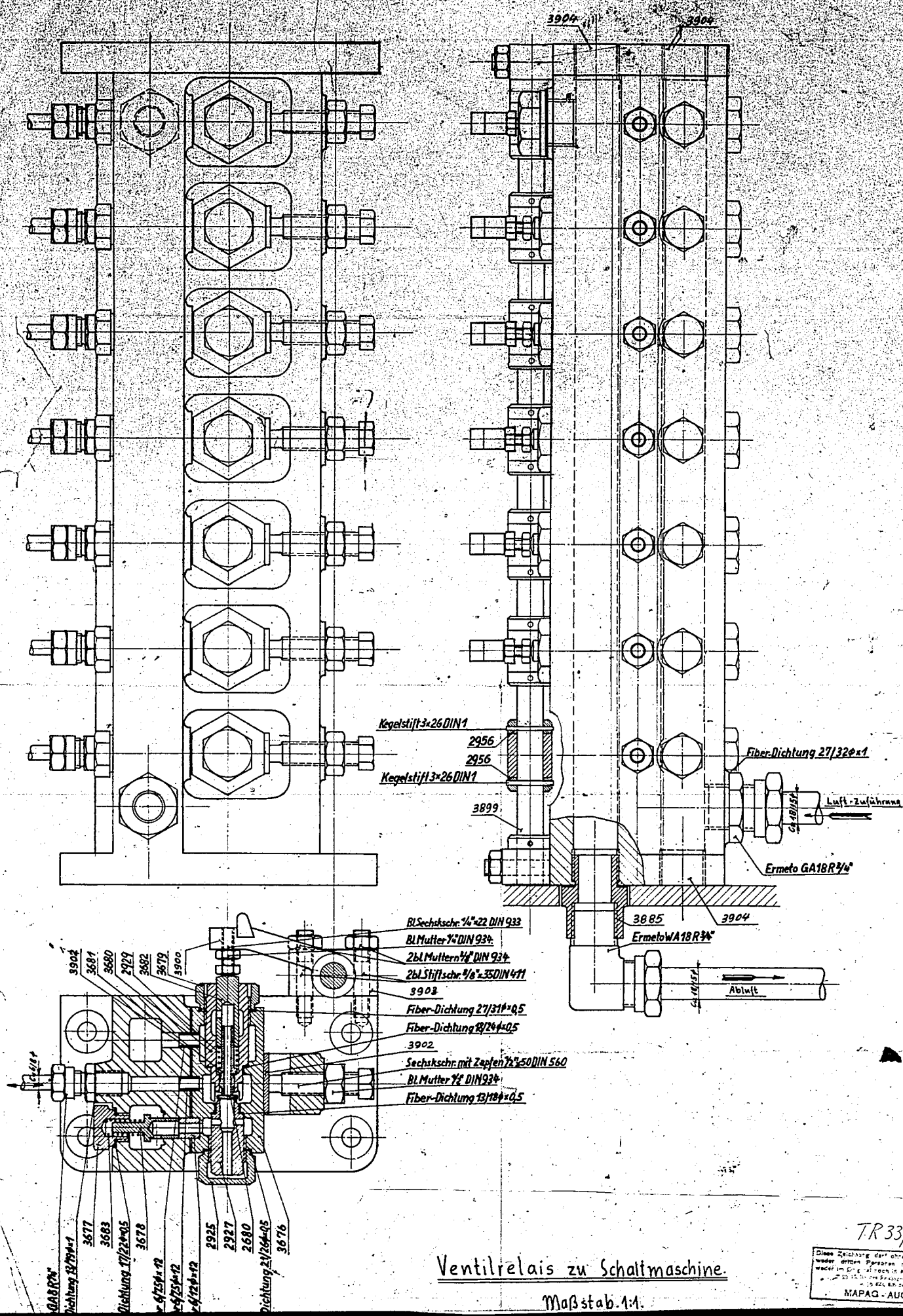
Rundlaufverdichter 450°

M-1-1

F 22097

POOR COPY 4





Sauerstoff

Ventilrelais zu Schaltmaschine.

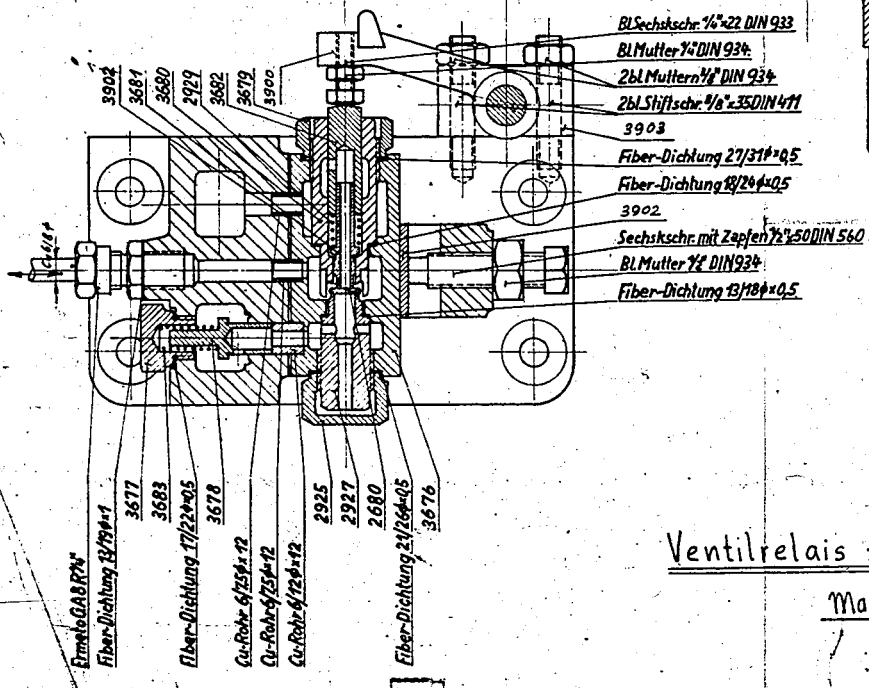
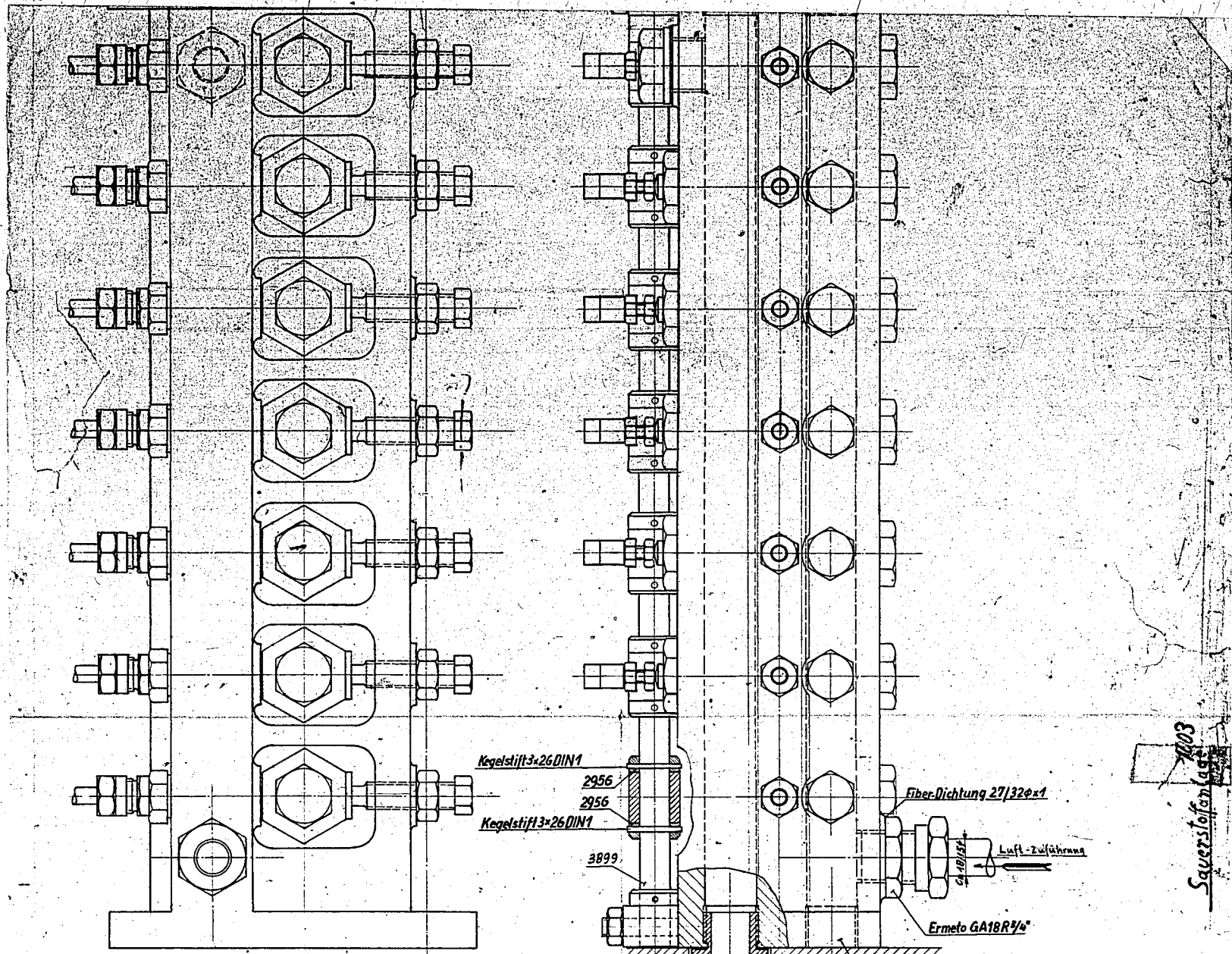
Maßstab 1:1

TR 33/35

Diese Zeichnung darf ohne unsere Genehmigung weder durch Personen noch durch Maschinen weder im Original noch in Kopie hergestellt werden.

MAPAQ - AUGSBURG.

POOR COPY 5



Kegelstift 3x26 DIN1  
 2956  
 2956  
 Kegelstift 13x26 DIN1  
 3899  
 Fiber-Dichtung 27/32x1  
 Luft-Zuführung  
 Ermeto GA18R 1/4"

Bl. Sechsschr. 1/4"x22 DIN 933  
 Bl. Mutter 1/4" DIN 934  
 2 Bl. Mutter 1/4" DIN 934  
 2 Bl. Stiftschr. 1/8"x35 DIN 471  
 3903  
 Fiber-Dichtung 27/31x0.5  
 Fiber-Dichtung 18/26x0.5  
 3902  
 Sechsschr. mit Zapfen 1/2"x50 DIN 560  
 Bl. Mutter 1/2" DIN 934  
 Fiber-Dichtung 13/18x0.5

Ermeto GA18R 1/4"  
 Fiber-Dichtung 18/26x1  
 3677  
 3683  
 Fiber-Dichtung 17/22x0.5  
 3678  
 Cu-Rohr 6/25x12  
 Cu-Rohr 6/25x12  
 Cu-Rohr 6/22x12  
 2925  
 2927  
 2680  
 Fiber-Dichtung 21/26x0.5  
 3676

Ventilrelais zu Schaltmaschine.  
 Maßstab 1:1.

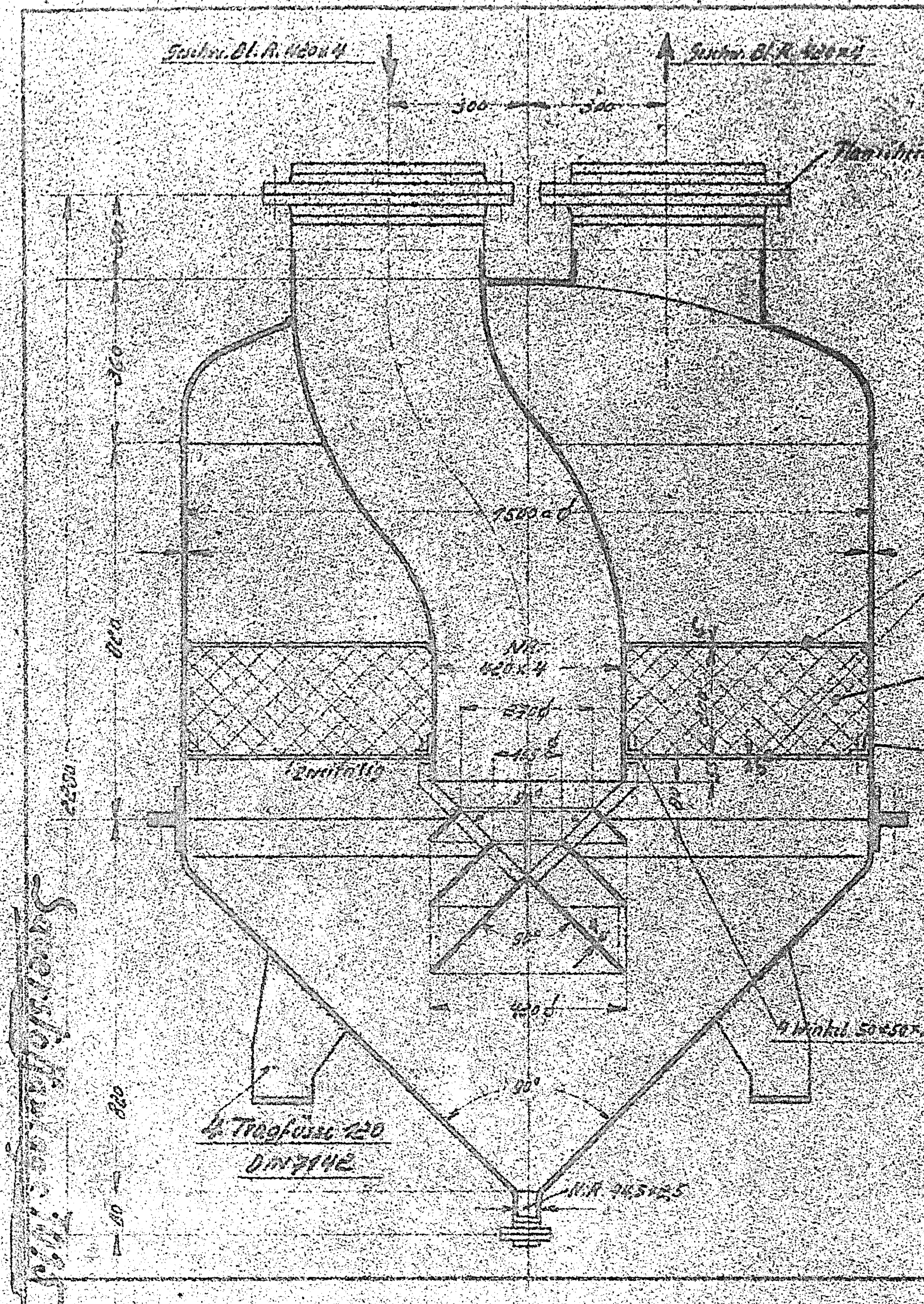
TR 33/35  
 Diese Zeichnung darf ohne unsere Genehmigung weder durch Kopieren noch Nachdruckverfahren weder im Dr. noch in Kopie hergestellt werden.  
 MAPAG - AUGSBURG.  
 MAPAG AUGSBURG  
 Sauerstoffanlage 100  
 Zeich. No. 38  
 S.G.E. 14

Sauerstoffanlage 100

Sauerstoffanlage 100

POOR COPY 5





# Montage

31249

Rechtige 25 x 25 Zelt. aus Porellan  
ca. 185 kg (ca. 225 m<sup>2</sup>)  
Winkel 20x20 30/9

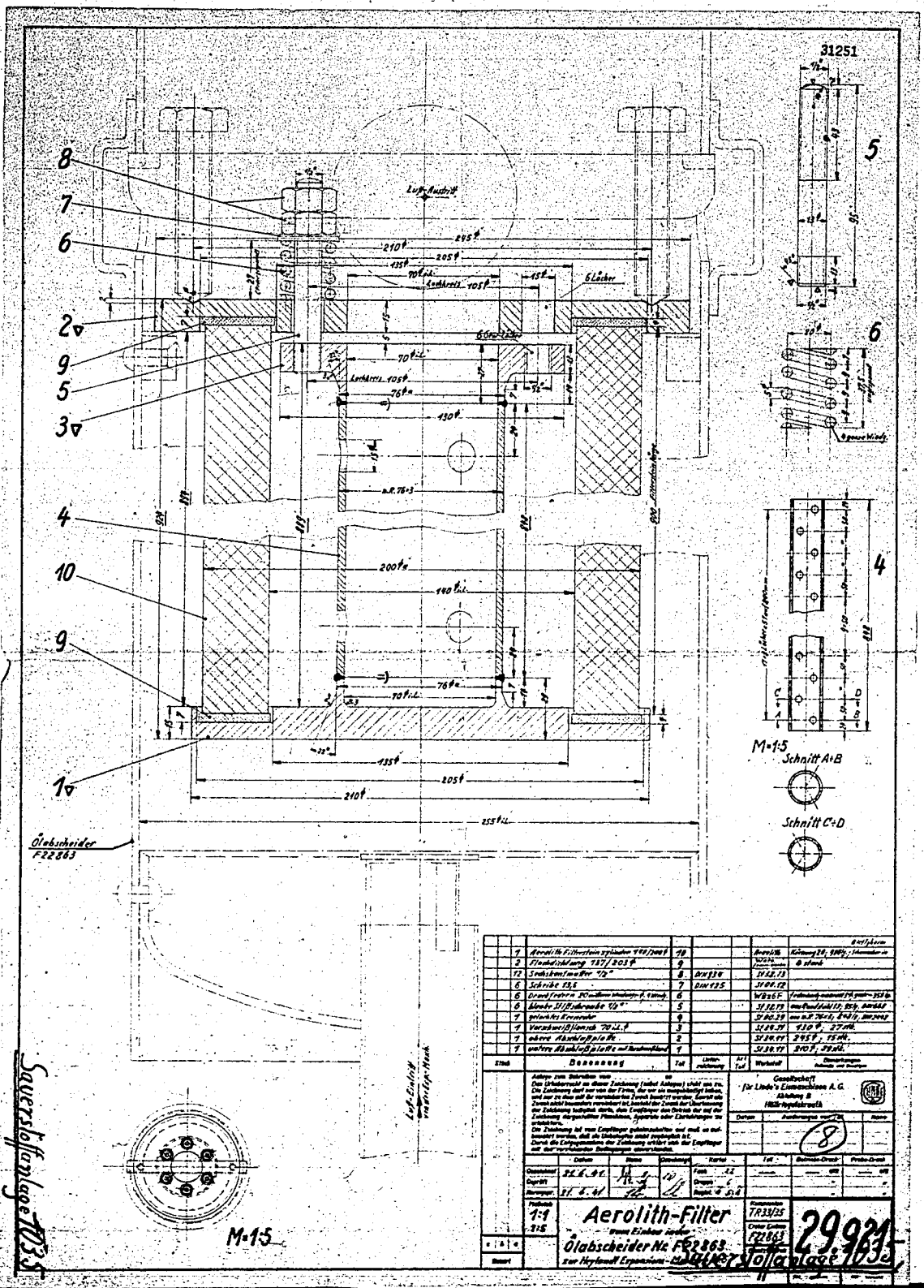
Stück	Bezeichnung	Teil	Abzeichnung	Teil	Werkstoff	Einheitsmaß	Rechner des Auftrags
	Datum	Mont	Basierung	Korrek	Teil	Druck	Druck
	12.12.38	16.				etc	etc
	12.12.38	16.					
1-10. Entwurf einer Wasser-Reinigungs-Apparatur		1. 3400 m <sup>2</sup> Luft Teil		1200 d 2200 hoch		47,822	

POOR COPY

6







Stück	Bezeichnung	Menge	Einheit	Material	Werkstoff	Norm	Abmessung	Größe	Preis
1	Aerolith-Filterelemente 400/200	70							
2	Flanschring 185/205	2							
3	Flanschring 185/205	2							
4	Schraube 15x	7							
5	Bruchkappe 20 mit Innengewinde 1/2 Zoll	6							
6	Bruchkappe 20 mit Innengewinde 1/2 Zoll	5							
7	Spezialring 20	2							
8	Verbindungsstück 20/20	2							
9	Obere Abdeckplatte	1							
10	Untere Abdeckplatte mit Innengewinde	1							

Sauerstoffanlage 7035

M-15

29921

POOR COPY 8























00 cbm Gas  
00 cbm Gas

mol (eingefroren)  
d)  
nd)

ht, dies entspricht  
ergleichskalkula-  
en Athan-Apparate  
er Betrieb. Ent-

ng von Über-  
n durch Spülen

gefallen; entspr

ision wurde mit  
zungsgrad von 99%

i allen Flüssig-  
rlachanlage grö-  
ausbruch die gro-  
entfernen. Da-

t  
t

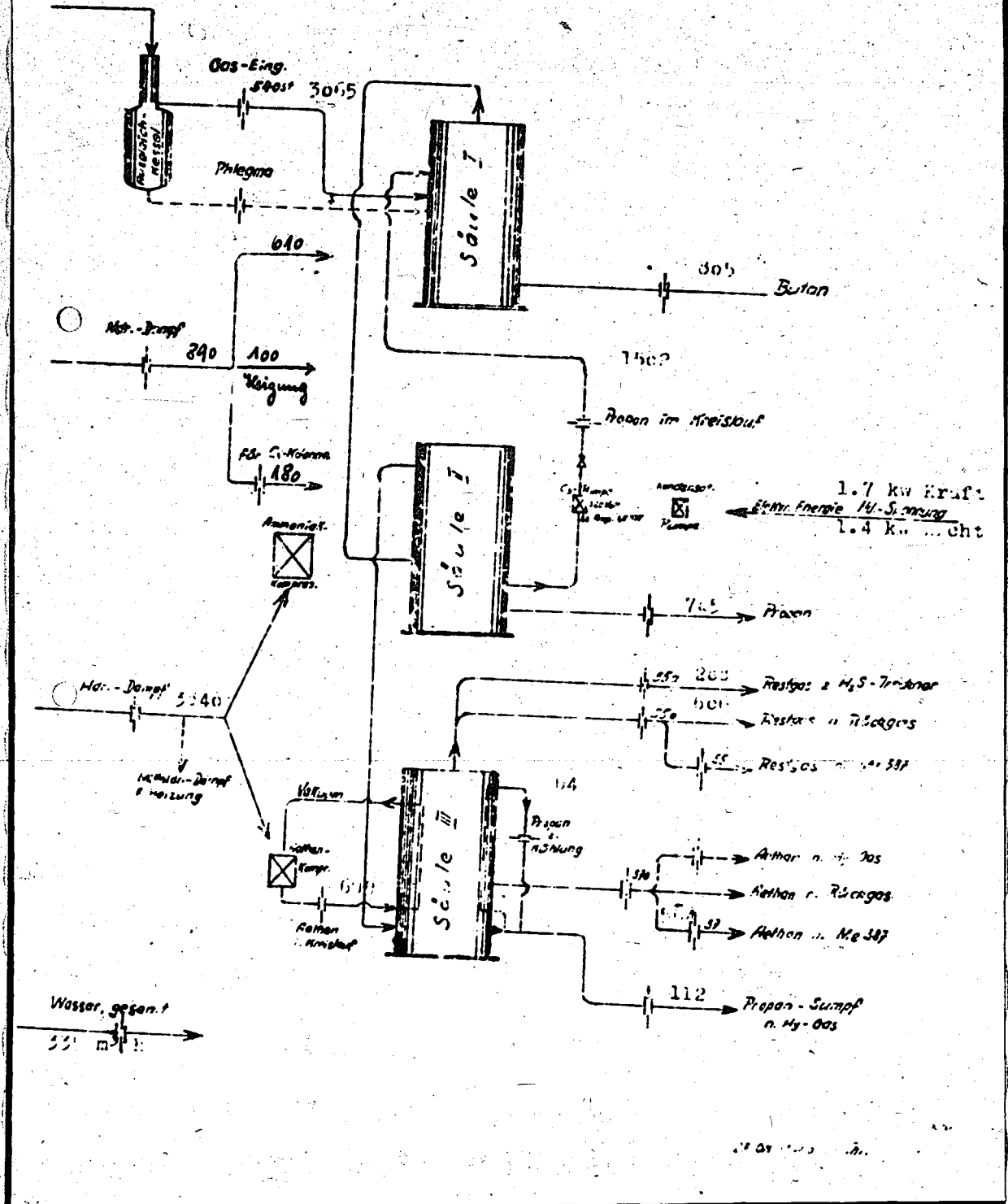
erlegung nach  
dieser Bilanz ist  
anlage niedriger  
die vorhandenen  
en nach Gerlach

- 7 -  
Me 879 Anlage ost.

31260

26. Oktober 1940 11:00

in kg/h



POOR COPY 10

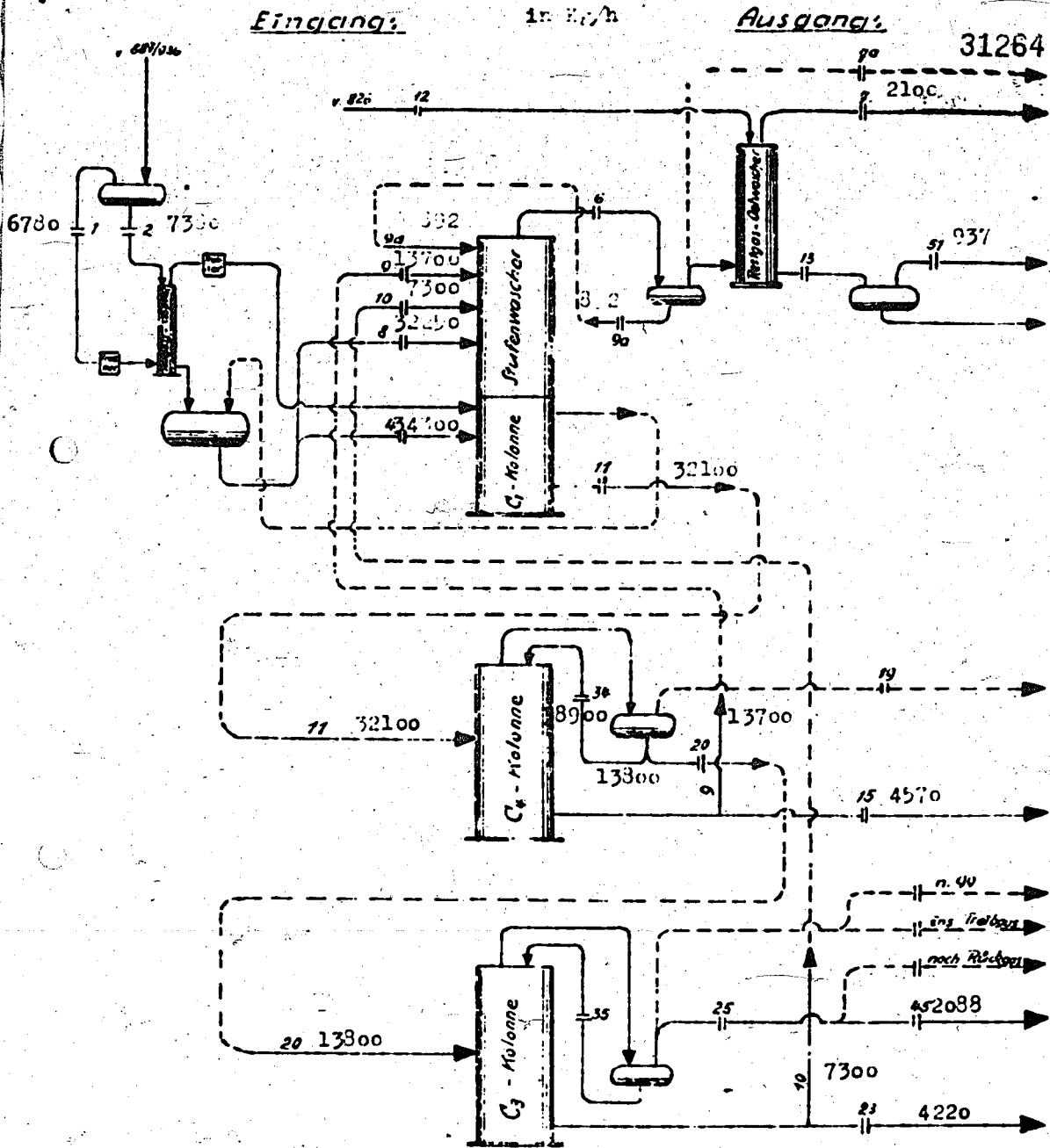








Me 914 Reichsarzerlegung - 26. April 1940 14<sup>00</sup>



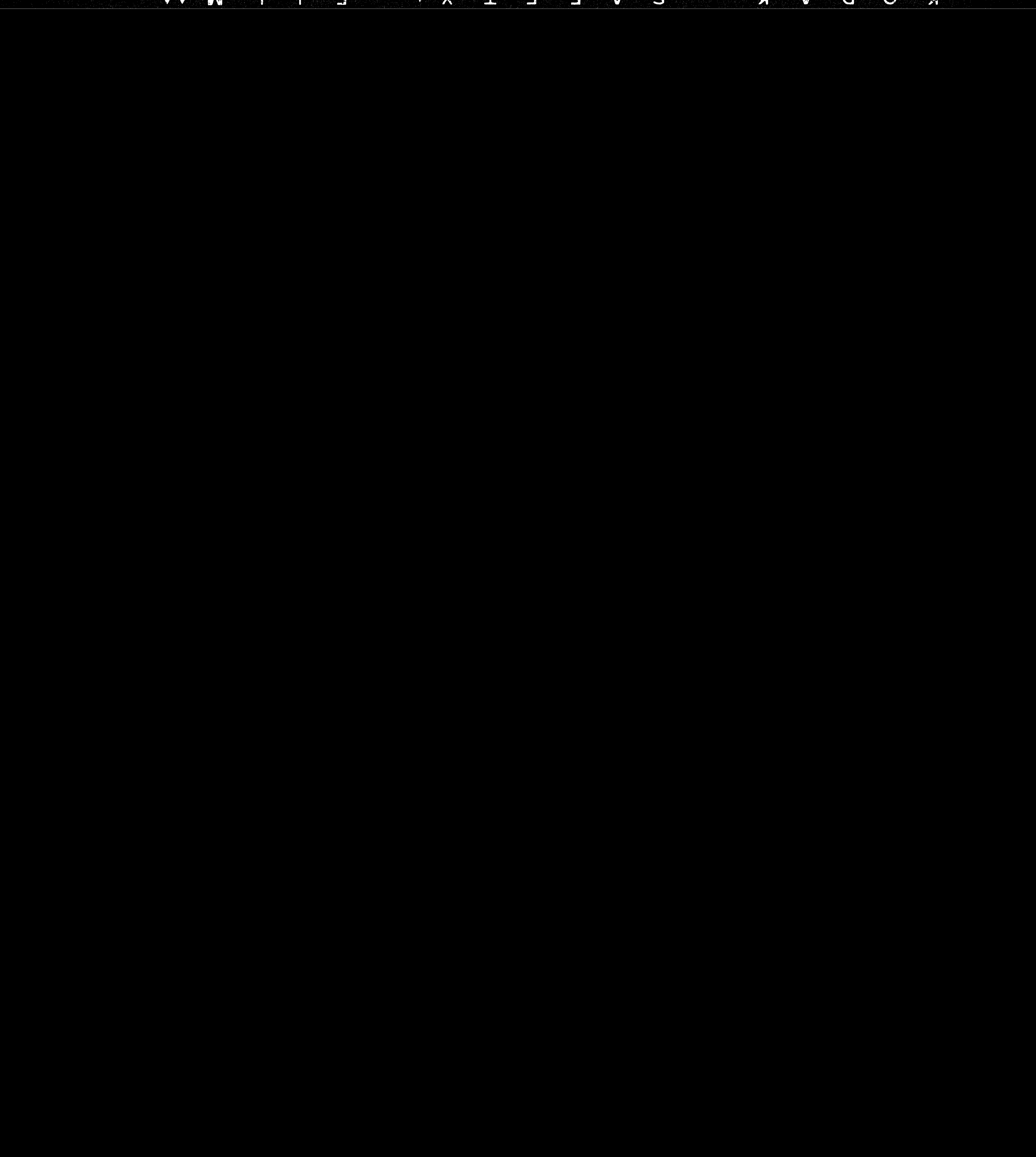
POOR  
COPY

10











31268 - 31433

31269

PART NO. 11  
1ST PART - PHENOL EXTRACTION

Doc.  
No.

- 1 Photostat on cloth of the Hydrogenation plant at Leuna as of 15 December 1940 showing location of buildings, piping, valves, and measuring instruments.
- 2 Blueprint of drawing M10750-2 Leuna 1942 - Sketch of the Tank farm pumps and pipings at Leuna, particularly covering materials to be shipped to Brux and Fölitz.
- 3 A group of 3 blueprints of sketches on Phenol Extractions:  
BSK-80 for 3000 tons input per month for pure phenol  
BSK-81 for 5000 tons input per month for pure phenol  
BSK-82 for 3000 tons input per month for raw phenol
- 4 Blueprint of drawing M3924-1 Leuna 1941 - Sketch of the Phenol extraction plant.
- 5 Blueprint of drawing M3989-3 Leuna 1941 - Sketch of the Nitrogen safety lines for the phenol extraction plant.

2ND PART - MISCELLANEOUS

- 6 Tracing of drawing 2030-2, 1937, of BRABAG Pilot plan of the Feitz plant attached to code plan.
- 7 A mimeographed two-page note and two drawings showing pressure-resisting mountings for thermoelements.
- 8 A report by G. CAMPEN of Rheinpreussen dated May 1941 titled: "On the concentration of olefines in Fischer-Tropsch synthetic gasolines" - 17 pages of text, 14 diagrams.
- 9 A report by Göschel of I.G. Farbenindustrie Leuna of 22 February 1937 titled: "Influence of the size of catalyst pellets on the surface of contact, the resistance to flow and the output in the #800 isobutyl oven." 9 pages of text and 13 curves.
- 10 Report of 17 November 1939 titled: "Preparation of the esters of iso-propylalcohol, secondary-butylalcohol and amyl-alcohol, with acetic, propionic and butyric acids." 9 pages of text, 21 figures and 1 tabulation.
- 11 One folder containing letter-size graphs for the calculation of costs, prepared by the I.G. Farbenindustrie AG Leuna in 1943. These graphs cover the following equipment:  
Steam turbines up to 1500 KW  
Various metal vessels for pressures up to 30 atm.  
Slide valves  
Ceramic circulating pumps

Doc.  
No.

12

13

14

15

16

17

Doc.  
No.

31268

Circulating pumps for acids and special products  
Normal circulating pumps including motors  
Electric motors - up to 1500 KW at 1500 RPM  
Electric motors - up to 250 KW at 3000 RPM  
Flywheel motors including switch and coupling  
Weight of copper and steel in motors up to 1500 KW  
Circulating fans up to 25000 m<sup>3</sup> per hour with 1, 2, or 3 stages  
Turbo-ventilators up to 30000 m<sup>3</sup> per hour and up to 8 stages  
Hot gas ventilators up to 80000 m<sup>3</sup> per hour  
Gasometers with waterseals up to 30000 m<sup>3</sup>  
Special gasometers up to 1500 m<sup>3</sup> capacity  
Piston compressors with drive  
Turbo-compressors up to 60000 m<sup>3</sup> per hour, compression ratio up to 6:1  
Relation between weights and costs of ammonia compressors in connection  
with vaporizing temperature, at constant capacity  
Weights and costs of tray fractionating columns  
Weights and costs of full-body columns  
Vertical firewalls around storage tanks  
Cost of measuring instruments for a distillation column

The following four reports deal with heat transfer and were prepared on the occasion of the Heat convention at Oppau:

- 12 A report of 17 pages and 2 charts, all typed on tracing paper for reproduction dated April 1944 Leuna, titled: "Cases of special economical application of thermopumps in the chemical industry."
- 13 A report of 20 pages, 5 diagrams, and 3 tabulations by Keinke of I.G. Farben Leuna dated January 1944, no title, on special heating processes in connection with the new installation at Leuna, such as:
  - high-pressure steam
  - direct gas heating
  - diphenyl boiler, gas heated
  - compression of steam from 16 atm. up to 25 atm.
  - electrical heating
  - use of the superheat of 16 atm. steam expanded into the low-pressure system
- 14 Notes on heat transfer, photostated, dated 21 August 1942 - 6 pages of calculations and 4 pages of diagrams.
- 15 A 12-page multicopied report by Keinke, dated 1942 - Leuna - titled: "A simple method for the determination of radiation of the walls of heated containers."
- 16 Blueprint of drawing M8469-2 dated 1941 - Sketch of the acetic acid synthesis.
- 17 Blueprint of sketch BSK 67, dated 1943 Leuna - Aviation gasoline plant (AROBIN = aerobenzin).

Doc.  
No.

18

19

20

21

22

23

24

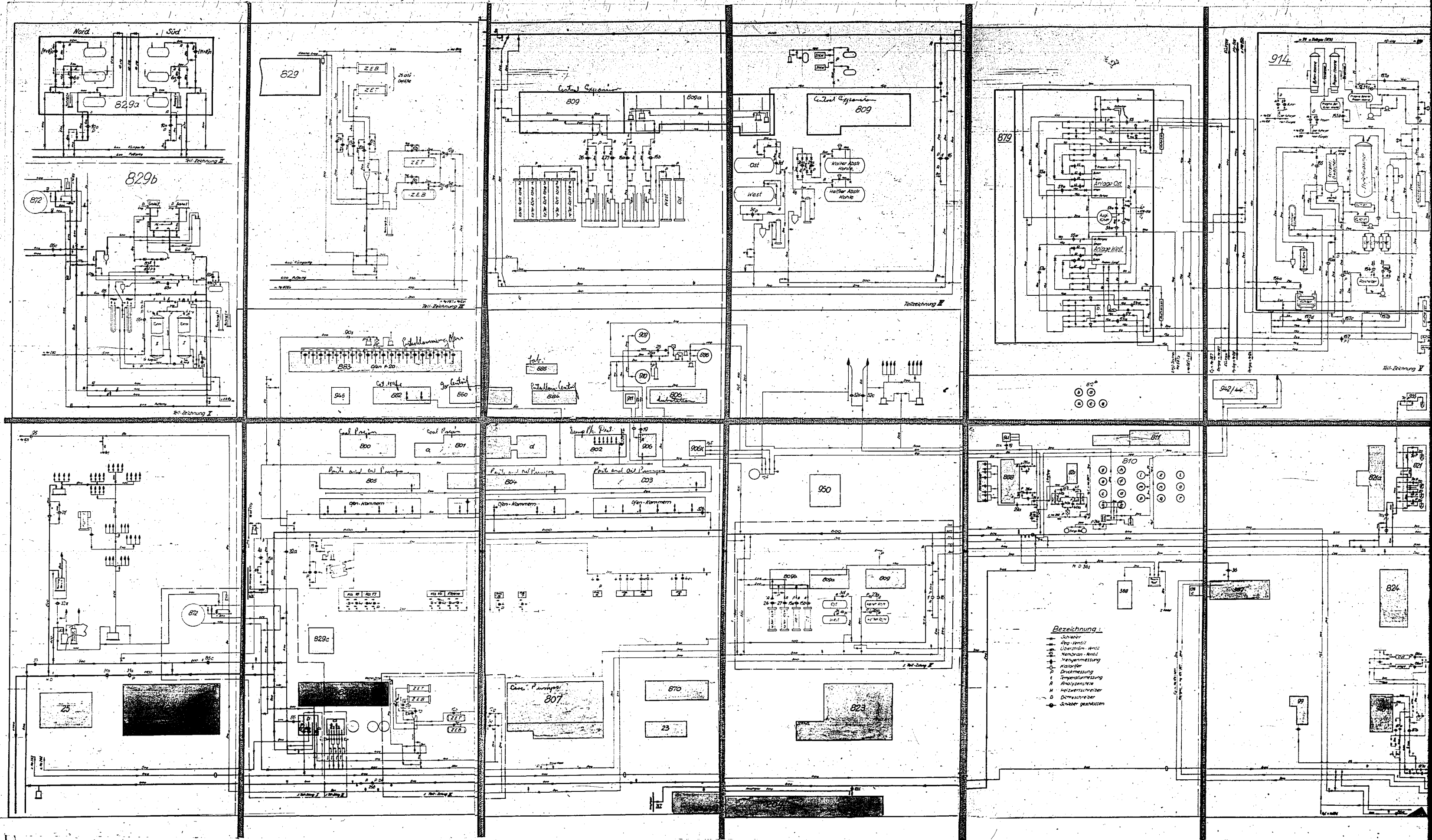
25



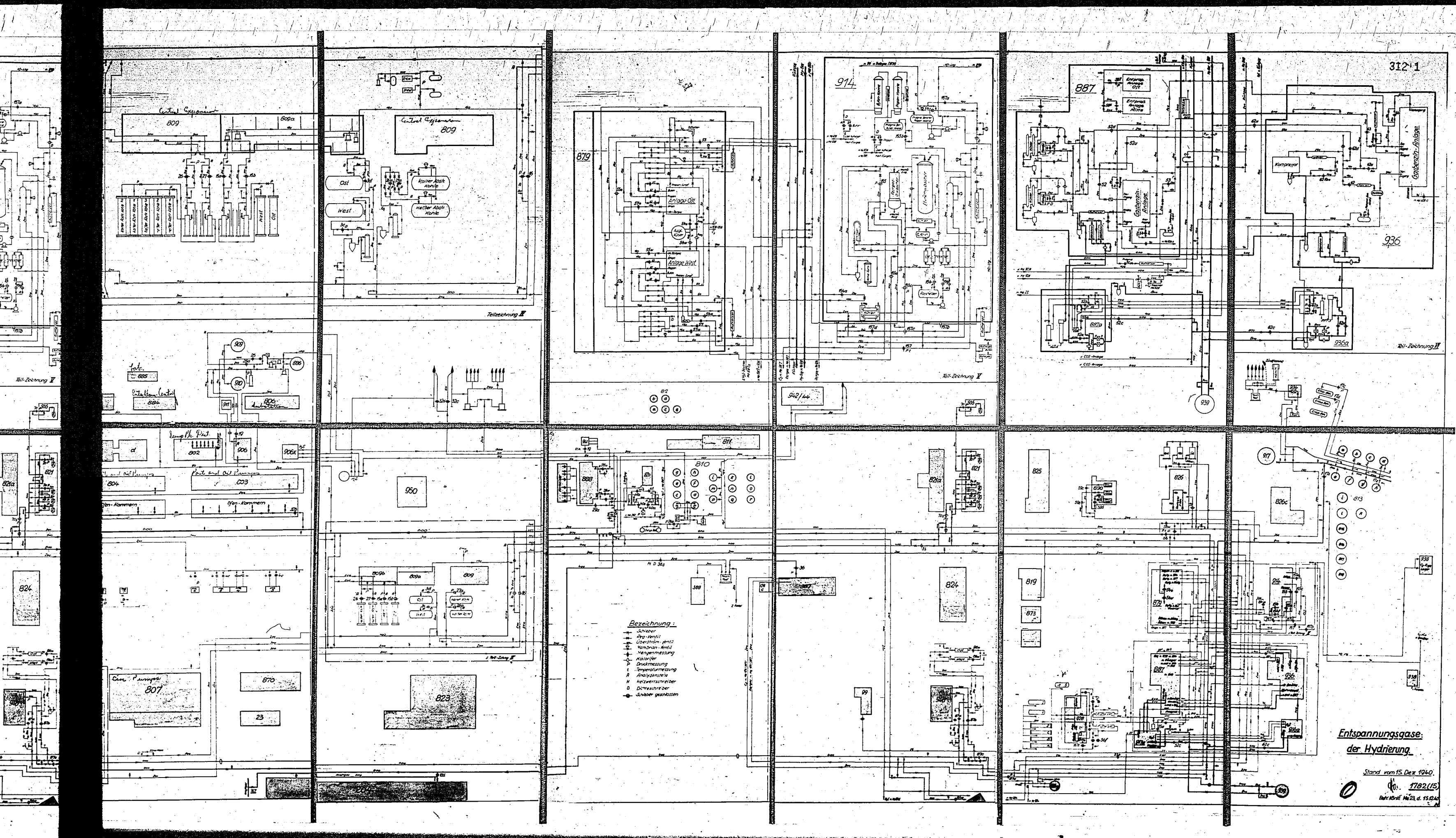
Doc.  
No.

312870

- 18 Blueprint of drawing M-3636-1 dated Leuna 1940 - Sketch of the OXO-synthesis test plant.
- 19 Blueprint of drawing N9571-2 dated Ludwigshafen 1941, showing the flow diagram of the preparation of gasoline by synthesis from coal and tar capacity of 222-500 tons per year of gasolins and 259.000 tons per year of heating oil.
- 20 Blueprint of drawing N8909-2 dated Ludwigshafen 1943 - flow diagram of the preparation of gasoline by synthesis - from coal and tar - capacity of 222,000 tons per year of gasolins.
- 21 Blueprint of drawing Sch.2018-2 of Blechhammer dated 1942 - flow diagram for the production of gasoline with the DHD process, capacity of 210,000 tons per year of DHD gasoline and 261,000 tons of fuel oil.
- 22 Blueprint, colored, of an unidentified drawing 200/57 of June 1942 (probably Rheinpreussen) showing a catalyst oven plant.
- 23 Blueprint of drawing 45118 of Mannesmann-Witten, dated 1942, showing the cover and connections for an experimental catalyst oven for Rheinpreussen.
- 24 Blueprint of drawing 45099 of Mannesmann-Witten, dated 1941, showing the experimental catalyst oven for Rheinpreussen.
- 25 Tables of specifications of welding rods for various metals under various conditions, put out by "Griesheim Co".



POOR COPY



Bezeichnung:

- Schieber
- Stopfventil
- Überdruckventil
- Ventilsicherheitsventil
- Ventilmessung
- Manometer
- Druckmessung
- Temperaturmessung
- Analysenrohr
- Hochdruckschalter
- Druckschreiber
- Schieber geschlossen

Entspannungsgase  
der Hydrierung.

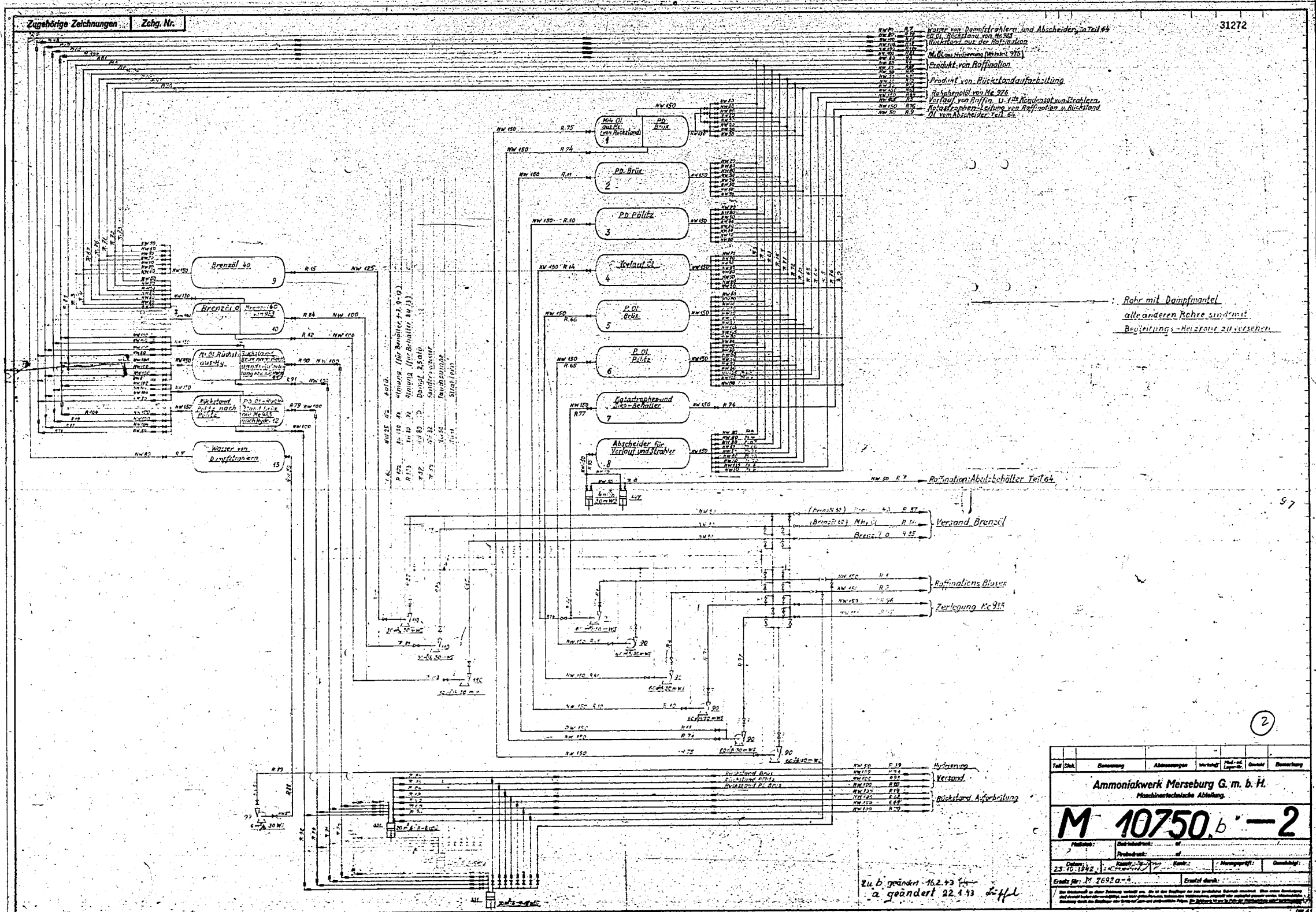
Stand vom 15. Dez. 1940.

1782/US  
Dietrich No. 23 d. 15. 02. 41

POOR  
COPY

1





31272

Teil-Nr.	Bezeichnung	Abmessung	Verfahren	Material	Druck	Bemerkung
<b>Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.</b> Maschinenische Abteilung						
<b>M 10750.b-2</b>						
23. 10. 1942 Erteilt für: M 10750.a-4 Erteilt durch:						

Bezeichnung: Schema für Tanklager und die zugehörigen Pumpen

POOR COPY 2

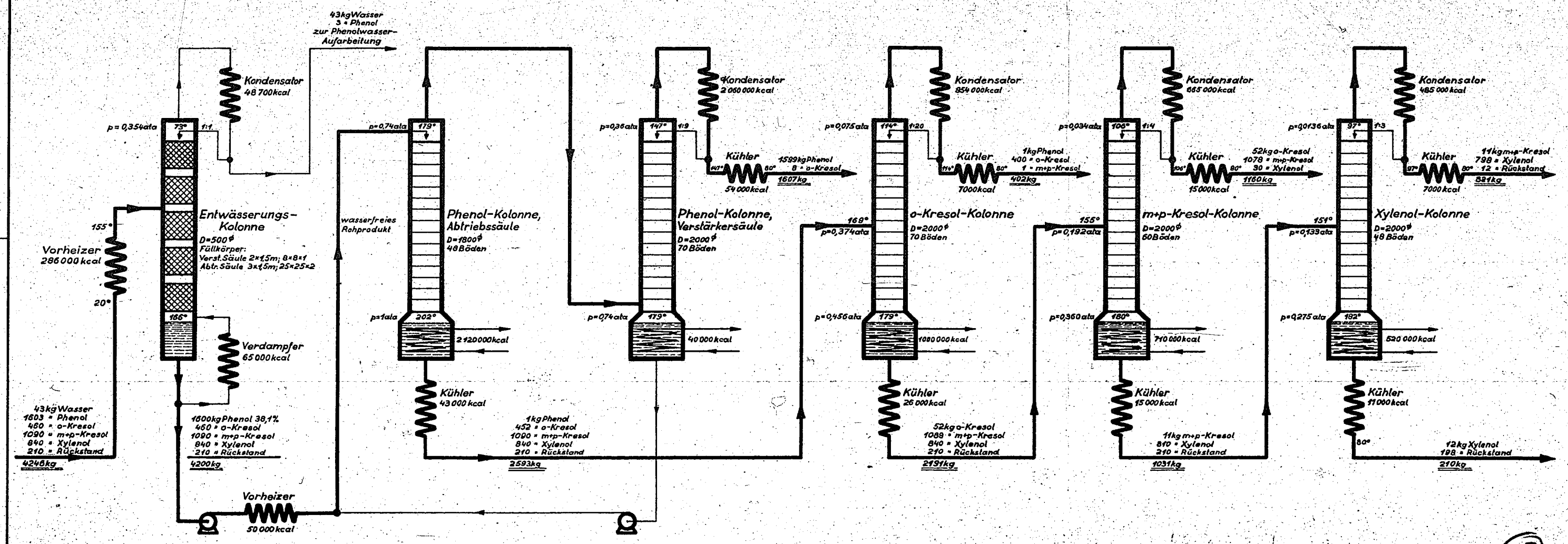


31273

# Phenolzerlegung

3000 Moto Einsatz  
Fahrweise: Reinphenol (40,2°C)  
o-Kresol rein krist.

Mengen bezogen auf 1 Std.



③

**Ammoniakwerk Merseburg**  
Konstruktionsbüro Mta.

Del. 13.10.43  
Gez. B. Sk. 80  
Bsp. 11-L

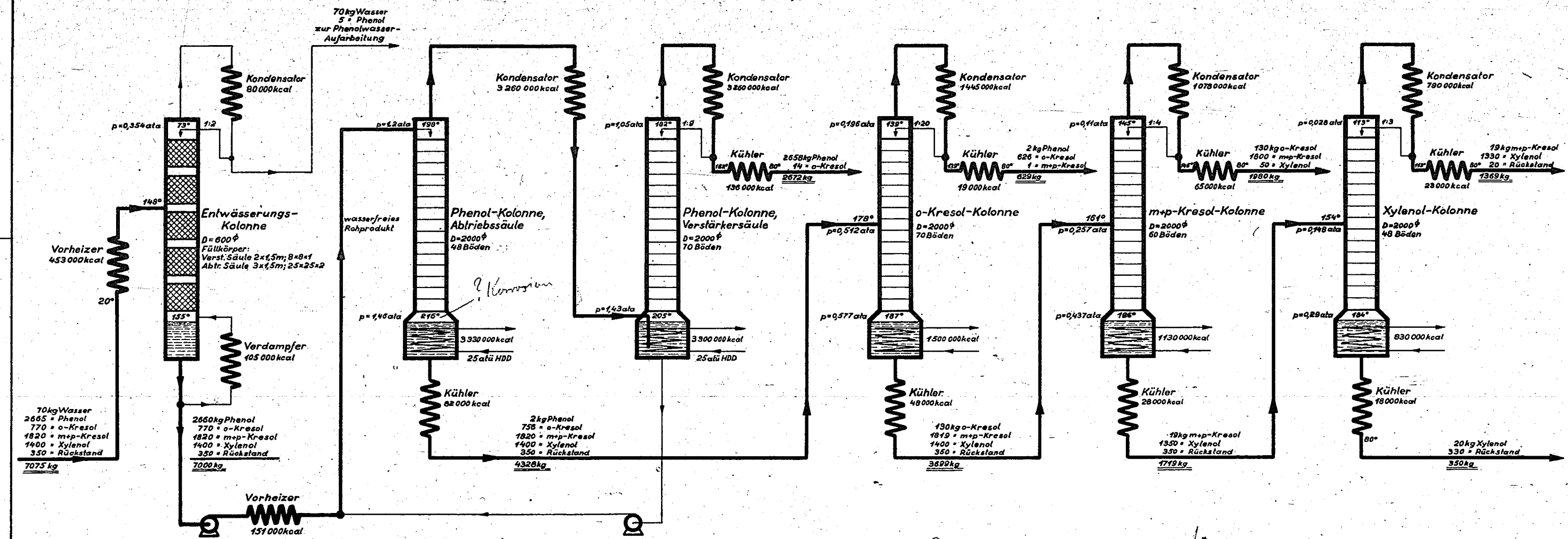
# Phenolzerlegung

31274

5000 Moto Einsatz

Fahrweise: Reinphenol (40,2°C)  
o-Kresol rein krist.

Mengen bezogen auf 1 Std.



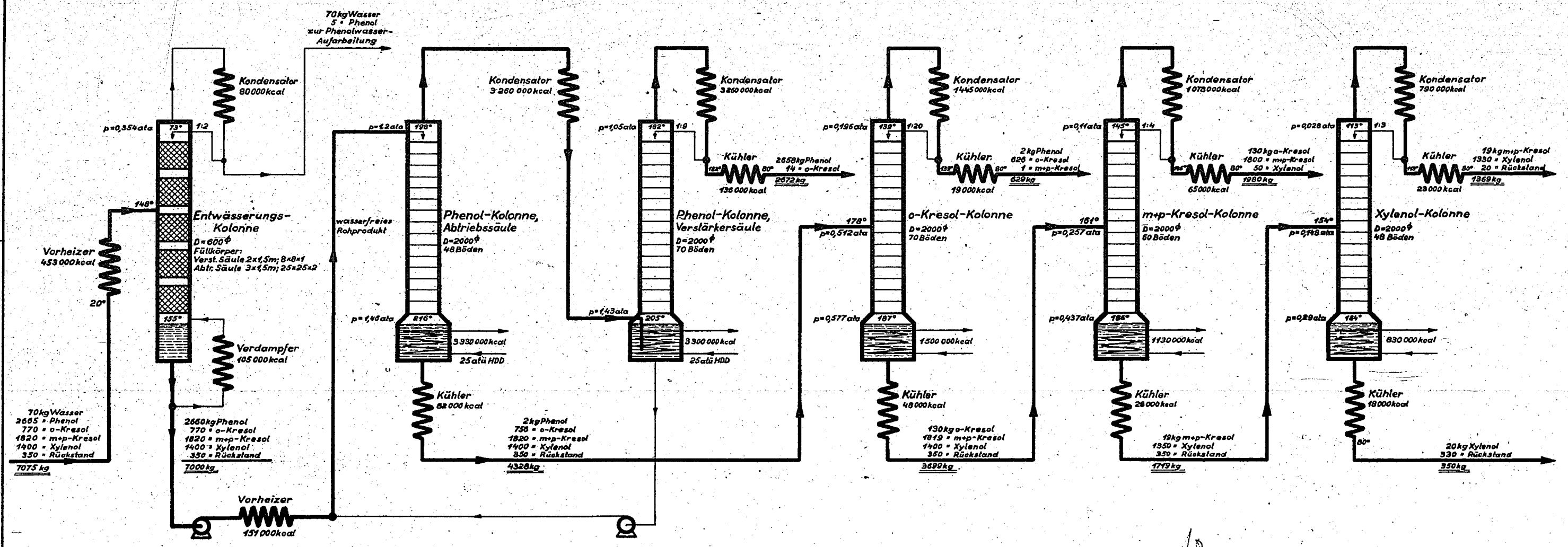
Ammoniakwerk Merseburg  
Konstruktionsbüro Mtd.  
Dat. 14.12.53  
Ges. 2. 1. 54  
Gepr. H.F.  
**B.Sk.81**

# Phenolzerlegung

31275

5000 Moto Einsatz  
Fahrweise: Reinphenol (40,2°C)  
o-Kresol rein krist.

Mengen bezogen auf 1 Std.



70 kg Wasser  
2665 = Phenol  
770 = o-Kresol  
1820 = m-p-Kresol  
1400 = Xylenol  
350 = Rückstand  
7075 kg

2660 kg Phenol  
770 = o-Kresol  
1820 = m-p-Kresol  
1400 = Xylenol  
350 = Rückstand  
7000 kg

2 kg Phenol  
750 = o-Kresol  
1820 = m-p-Kresol  
1400 = Xylenol  
350 = Rückstand  
4328 kg

130 kg o-Kresol  
1819 = m-p-Kresol  
1400 = Xylenol  
350 = Rückstand  
3699 kg

19 kg m-p-Kresol  
1350 = Xylenol  
350 = Rückstand  
1719 kg

20 kg Xylenol  
350 = Rückstand  
350 kg

13.10.43 / 1257

Ammoniakwerk Merseburg  
Konstruktionsbüro Mta.  
Dat. 14.10.43  
Gez. B. Sk. 81  
Copr. 11/1



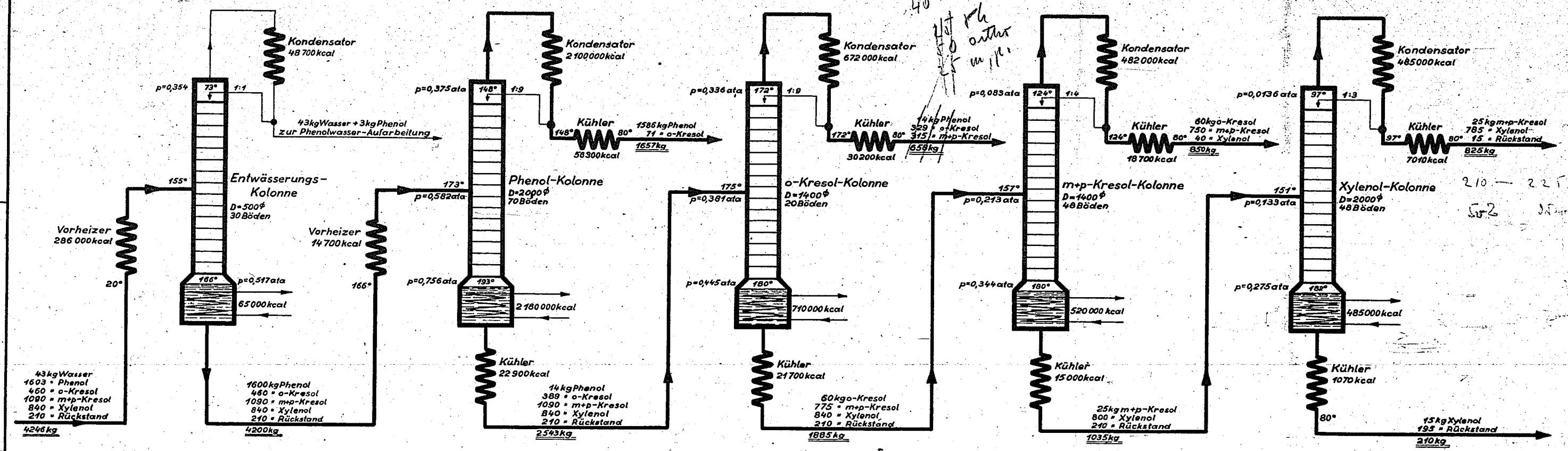
31273

Mengen bezogen auf 1Std.

# Phenolzerlegung

## 3000 Moto Einsatz

Fahrweise: Rohphenol (38°C)  
o-reiches Kresolgemisch



7.12.43 / (ms)

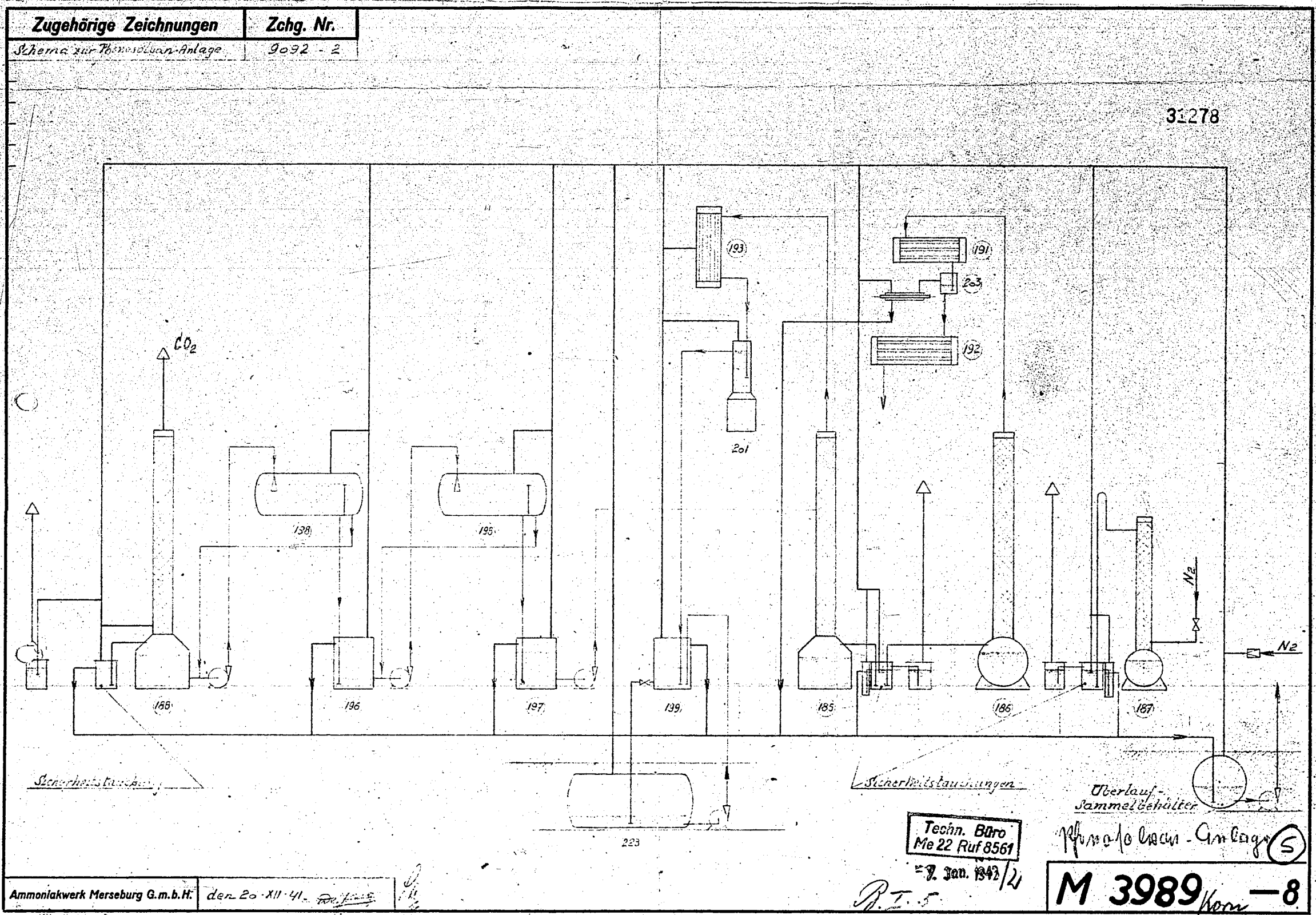
Ammoniakwerk Merseburg  
Konstruktionsbüro Mta.  
Dat. 7.12.43  
Ger. 2.1.24  
Gepr. 147  
**B.Sk.82**











Betrieb: *Schema zur Sicherung durch N2 für die Phenol-Anlage* Fachgruppe: *Me 992-a* Bau-Nr. *Me 992-a*

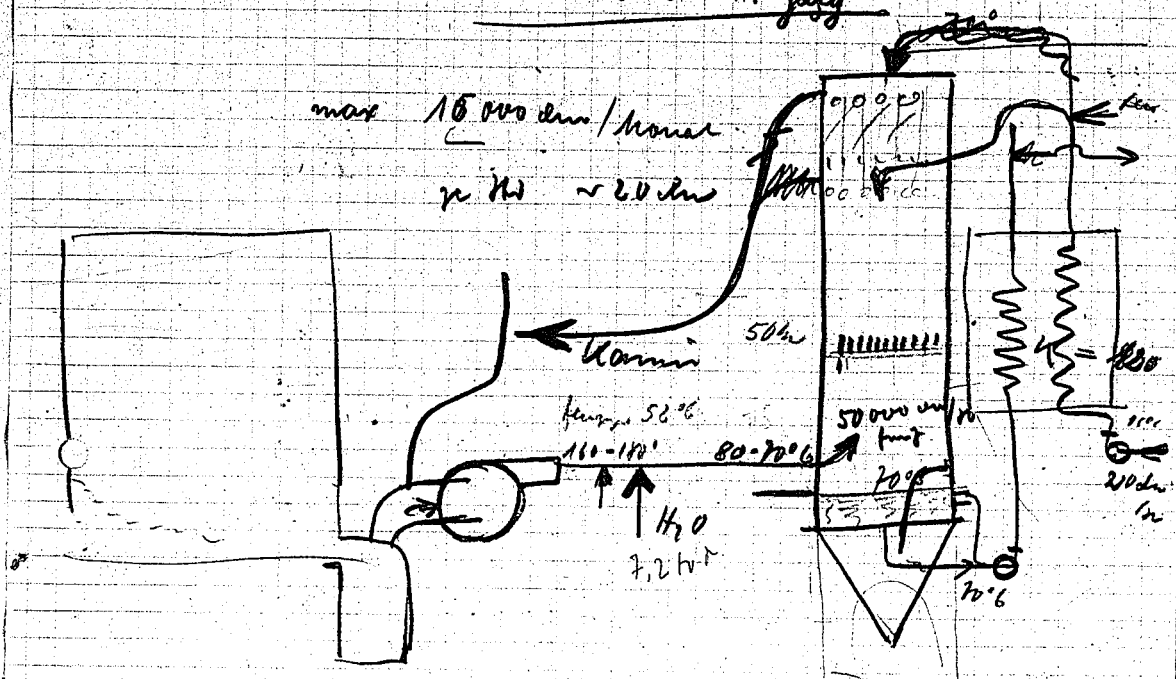
POOR  
COPY

5



Phosphorisierung

31279

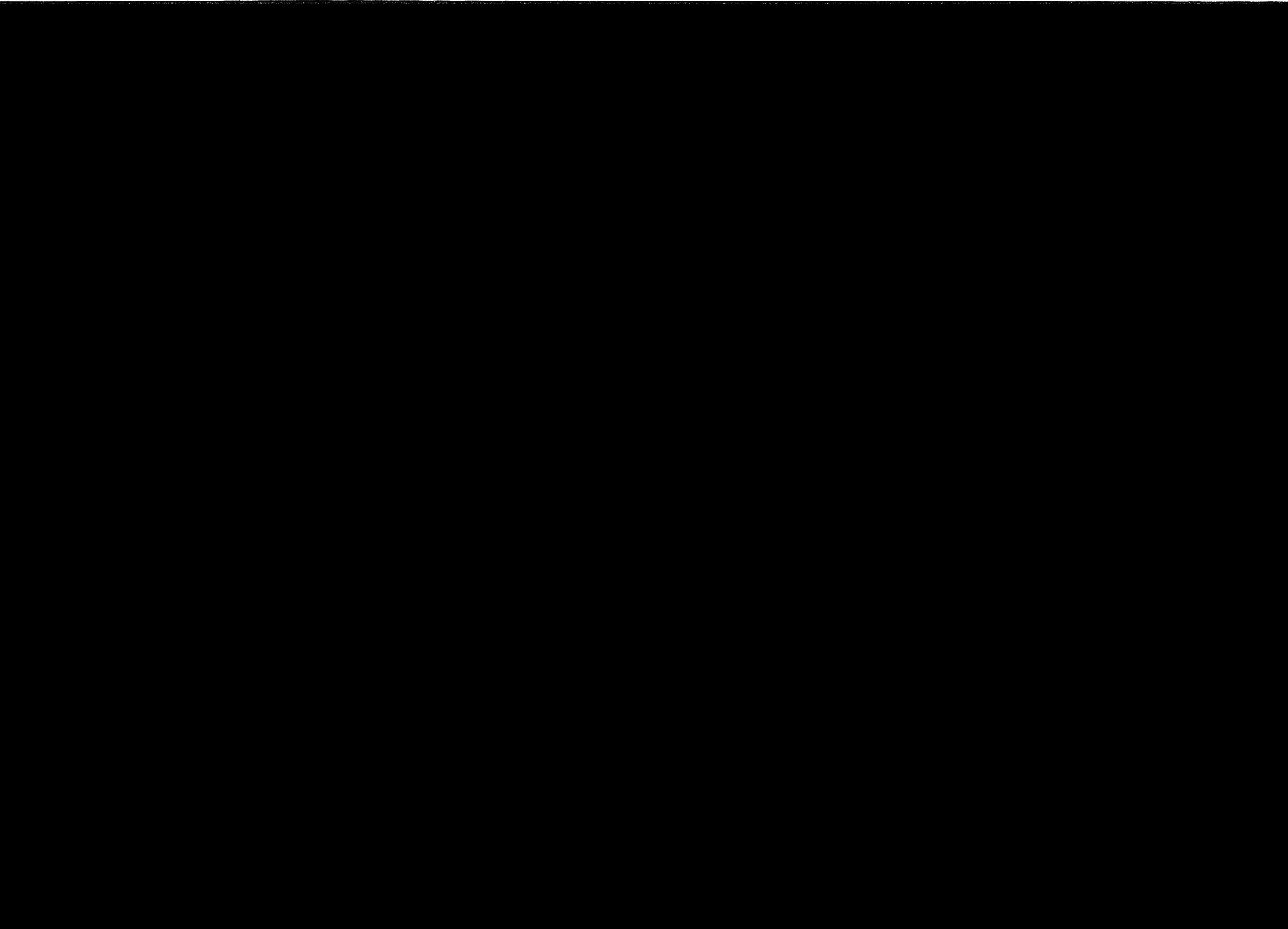


Induktionsheizung 1200 (15 738) / 1 mm Halbfar.

20 cm  
 15 000 cm³/min / max  
 Kamin  
 Induktionsheizung 1200 (15 738) / 1 mm Halbfar  
 30 cm 10 S.

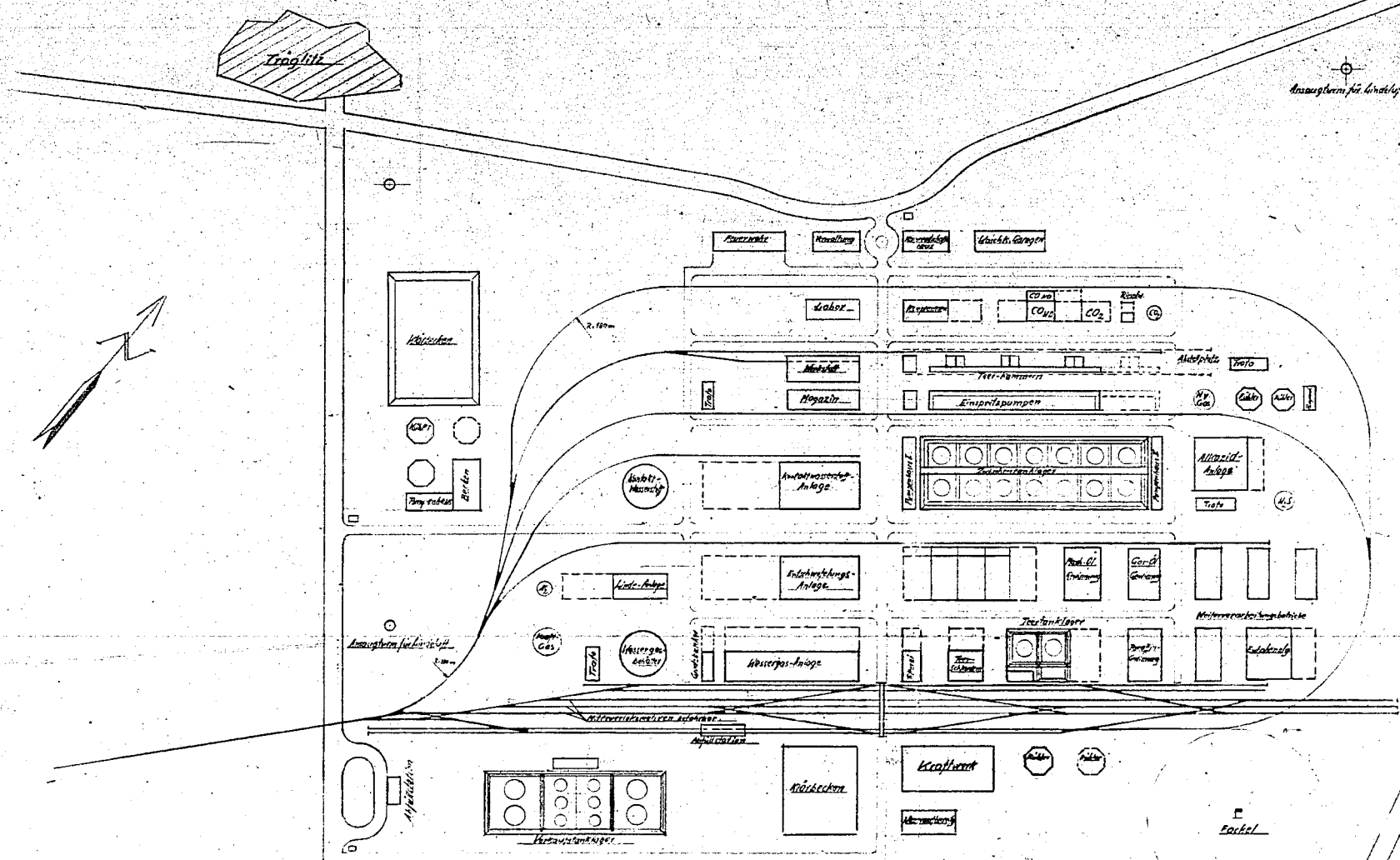
POOR  
 COPY

5



Zugehörige Zeichnungen Zehg. Nr.

31281



Teil-Nr.	Bezeichnung	Abmessungen	Material	Stückzahl	Einheit	Bezeichnung
	Braunkohle-Benzin A.G.			20	12 - 2	- 2
<b>2030-2</b>						
Preis: 1.2500	Einheitspreis:					
Datum: 26. 11. 27	Gezeichnet:					
Erstellt durch:						
<small>Die Abmessungen in dieser Zeichnung sind in mm anzunehmen, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben ist. Die Maße sind in der Zeichnung oder in den zugehörigen Unterlagen anzunehmen. Die Zeichnung ist die Grundlage für die Ausführung der Arbeit.</small>						

Kürschlag für den Wasserdampf des Motors Zeitz 3. Entwurf

POOR COPY 6

*Handwritten signature*

⑦  
31282

Druckfeste Durchführung

für

Thermoelemente

(Gebrauchsanweisung)

POOR  
COPY

7

PO  
CO



31283

Betriebskontrolle Hy Me 23.

Leuna-Werke, den 14. Juni 1937.

Druckfeste Durchführung für Thermolemente.

Zur Temperaturmessung im Ofen-Innern der Hochdruckhydrieranlagen werden Thermolemente benutzt, die in einer druckfesten Hülse angeordnet sind. Tritt infolge eines Materialfehlers oder infolge von Abschleiß durch großen Sandgehalt des Kohlebreies ein Undichtwerden der druckfesten Hülse auf, so führt dies meist zu einem Kammerbrand. Um dies zu verhüten, müßten die Drähte der Elemente in die Hülsen mittels druckfester Durchführung eingeführt werden. Wird bei einer so gesicherten Anlage eine Thermohülse undicht, so verhindert die druckfeste Durchführung am Ende der Hülse ein Entweichen von Gas und Produkt und die Anlage kann ohne Gefahr weiter gefahren werden. Bei der Entwicklung der Durchführungen wurde vor allem sehr viel Wert auf eine wenig Raum beanspruchende Ausführungsform gelegt. Aus Briefskizze Nr.Br.Sk Me 201/1101 ist die endgültige Form der Durchführung zu ersehen. In einem Linsenstück für ein 30er Hochdruckrohr sind 4 Eisen und 4 Konstantandrähte isoliert und hochdruckfest angeordnet. Jeder der drei verwendeten Füllmassen ist eine gesonderte Aufgabe zugeordnet. Der Hartgummiinsatz dient zur Aufnahme des durch den hohen Druck erzeugten Flächendruckes, der Gummistopfen gewährleistet eine einwandfreie Dichtung und die Gipsvergußmasse dient als Wärmeschutz, wenn heißes Gas oder Produkt beim Undichtwerden der Hülse bis zu der Durchführung vordringt. Verwendung von weichem Gummi als Dichtungsmaterial erlaubt nur eine Anordnung der Durchführung an Stellen, die keine höhere Dauertemperatur als 70° C haben. Daher muß die Durchführung in einem Abstand von 1-1,5 m vom Ofendeckel angebracht werden. Die druckfesten Thermohülsen müssen um diesen Betrag verlängert werden. Eine andere bei uns eingeführte Art des Einbaues ist aus Skizze Nr.Br.Sk Me 201/1100 zu ersehen. Am Ende der Thermohülse H befindet sich ein T-Stück 45/30. In dem T-Stück ist eine Klemmplatte P angebracht, an deren Klemmen der Übergang von den mit Porzellan-(Marquardt-)Rohr isolierten Drähten auf die mit Gummi isolierten Zuleitungen zur druckfesten Durchführung stattfindet. Die Durchführungen selbst

-Bl.2-

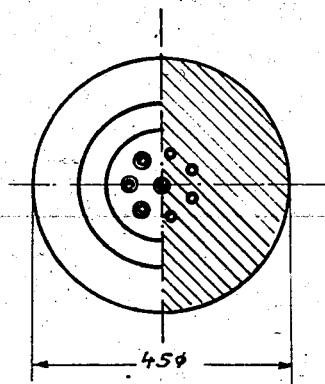
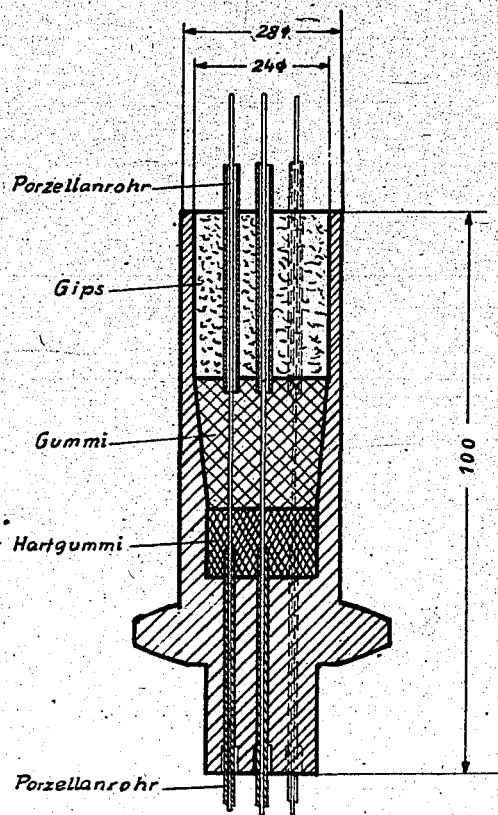
POOR  
COPY

7

sind auf der Kammerkrone leicht zugänglich nebeneinander angeordnet. Eine zu Anfang auftretende Störung der Meßanlagen mit druckfesten Durchführungen bestand darin, daß das in der Thermohülse vom Abpressen her oder durch Regenfall befindliche Wasser beim Anfahren der Kammer verdampfte und dieser Dampf sich an der Klemmplatte bzw. der Durchführung niederschlug, wodurch Isolationschäden auftraten. Das Öffnen des Entspannungsventils der Hülse um den Wasserdampf entweichen zu lassen, brachte keine Besserung. Dagegen hat sich das Evakuieren der Thermohülsen vor Anfahren der Kammer als durchaus zuverlässig erwiesen. Vor dem Anfahren der Kammer wird die gemeinsame Entspannung der Thermohülsen der 4 Öfen mit dem Saugstutzen einer kleinen Wasserstrahlpumpe verbunden und diese saugt auch die geringste entstehende Dampfmenge aus der Hülse ab, bevor sie an die Klemmplatte und die Durchführung gelangen. Nach viertägiger Betriebszeit der Kammer kann die Wasserstrahlpumpe wieder weggenommen werden, da jegliche Feuchtigkeit aus den Hülsen entfernt ist. Während des normalen Betriebes ist jede Durchführung von der gemeinsamen Entspannungsleitung durch ein Ventil abgeschlossen. In regelmäßigen Abständen von 3 - 6 Tagen kontrolliert der Betrieb die einzelnen Thermohülsen auf Dichtigkeit, indem er eine nach der anderen auf die mit einem Manometer versehene Entspannungsleitung schaltet. Hierbei zeigt sich, daß auch bei vollkommen einwandfreier Hülse stets etwas Wasserstoff sich in der Hülse ansammelt, der durch die Wandungen der Hülse hindurch diffundiert. Bei regelmäßiger Kontrolle und nachfolgender Entspannung beträgt der Druck des in die Hülse diffundierten Wasserstoffes nicht mehr als ca. 5-10 atü, so daß eine Beschädigung des Eisendrahtes der Thermoelemente durch Wasserstoffangriff auch nach dreivierteljähriger Betriebszeit nicht eingetreten ist. Ein Brand infolge von Undichtwerden der Thermohülsen ist seit der Einführung der druckfesten Durchführungen nicht mehr aufgetreten. In allen Fällen konnte der Ofen nach dem Undichtwerden einer von den zwei Thermohülsen ohne Störung weiter gefahren werden.

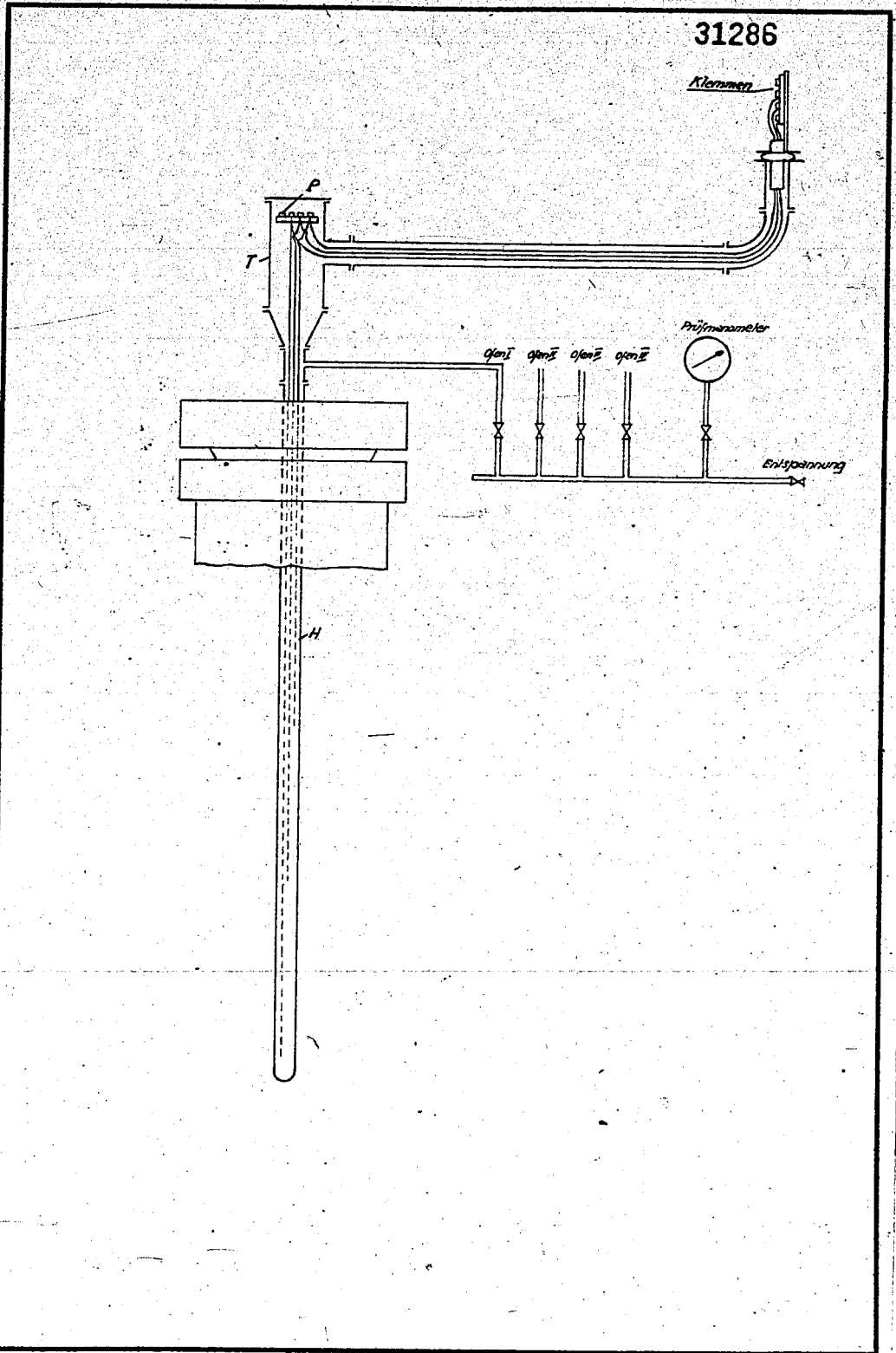
*Weis*

31285



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Thermoelementen - Durchführungslinse Br. Nr. Me 207/1101.  
Betriebskontrolle Me 7+5 d. 10. 6. 37.

DIN-Format A 4.



31286

Klemmen

P  
T

offen offen offen offen

Prüfmanometer

Entsorgung

H

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.  
Bev. Konr. Nr. 745, S. 17, 37

Druckfest abgeschlossene Thermoelemente

Br. Sk. Me 201/1100

DIN-Format A 4



31287  
Über die Anreicherung  
von Olefinen in Benzinen  
der Fischer-Tropsch-Syn-  
these.  
1. Mitteilung.  
*RHEINPREUSSEN*

31288

G. Campen

Über die Anreicherung von Olefinen in Benzinen der  
Fischer-Tropsch-Synthese.

1. Mitteilung

Hauptlaboratorium Treibstoffwerk, Forschungslabor II.

Meerbeck im Mai 1941

*G. Campen*  
*G. Campen*

POOR  
COPY

8

P  
C

**Inhaltsverzeichnis.**  
 =====

A. <u>Problemstellung.</u>	Seite 1
Zweck der Arbeit. Olefingehalte der Synthesebenzine.	
B. <u>Literaturübersicht .</u>	" 3
Kritische Prüfung der vorgeschlagenen Wege in der Literatur.	
C. <u>Darstellung der Versuchsbenzine.</u>	" 4
Fraktionierung der Synthesebenzine. Physikalische Daten der Benzine und Fraktionen. Anreicherung der Olefine. Beschreibung der Apparatur.	
D. <u>Graphische Darstellung von Dreistoffgemischen.</u>	" 6
Theoretisches über Dreiecksdiagramme, Konoden, Binodalkurve, homogene und inhomogene Gebiete.	
E. <u>Darstellung der Dreiecksdiagramme.</u>	" 8
Aufsuchen der Konoden. Konstruktion der Binodalkurve. Analyse ternärer Gemische. Löslichkeit von SO <sub>2</sub> in Paraffinen.	
F. <u>Besprechung und Auswertung der Dreiecksdiagramme.</u>	" 10
Temperaturabhängigkeit. Einfluss der Molekülgröße der Benzine. Berechnung der Raffinate und Extrakte.	
G. <u>Azotropie zwischen SO<sub>2</sub>, Paraffin und Olefin.</u>	" 14
H. <u>Aufarbeitung der Extrakt und Raffinatbenzine.</u>	" 14
Entfernung von SO <sub>2</sub> -Resten. Farbverbesserung. S-Gehalte.	
J. <u>Angaben über die Weiterführung der Arbeiten.</u>	" 15
K. <u>Literaturzusammenstellung.</u>	" 16

POOR  
COPY

8

PO  
CO

#### A. Problemstellung.

Die chemische Weiterverarbeitung der nach Fischer-Tropsch gewonnenen synthetischen Benzine zu wertvolleren Produkten gewinnt immer mehr an Bedeutung. Eine nicht geringe Zahl dahingehender Prozesse ist bereits bekannt und wird auch technisch ausgewertet. Bei weitem grösser ist die Zahl der Arbeiten, die zur Zeit noch Gegenstand der Forschung sind. Durch ihre Reaktionsfähigkeit erfreuen sich die in den Benzinen enthaltenen Olefine des ganz besonderen Interesse der Chemie. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Amine, Oxyde, Glykole, Halogenderivate und viele andere Stoffe lassen sich durch verhältnismässig einfache Verfahren aus ihnen darstellen. Die eben angeführten Produkte sind aber die Ausgangsstoffe einer Unzahl der wichtigsten chemischen Produkte der Neuzeit. Bei den Synthesebenzinen sind die einzelnen Kohlenwasserstoffe in ziemlich gleicher Menge vertreten. Dies gilt mindestens für Kohlenwasserstoffe von 3-17 C-Atomen. Die Olefine dagegen sind nicht in gleichen Mengen anwesend. Es ist vielmehr so, dass bei der normalen Synthese der Olefingehalt mit wachsender C-Zahl der Benzine erheblich abnimmt. Die Tabellen 1 + 2 zeigen die Verteilung der einzelnen Benzinfractionen und den Gehalt an Olefinen. Gerade die höheren Fractionen weisen nur einen geringen Olefingehalt auf. Diese Olefine aber ergeben bei den verschiedenen Umsetzungen Produkte, die bei dem heutigen Stande der Chemie entweder völlig unbekannt sind oder höchstens in wissenschaftlichen Laboratorien in kleinen Mengen unter den schwierigsten Bedingungen hergestellt wurden. Sobald es aber gelingt, diese Stoffe in grösserem Massstab herzustellen, können sie wertvolle Industrieprodukte darstellen. Es wurde nun schon vorgeschlagen, die Synthesebedingungen so zu ändern, dass olefinreichere Fractionen anfallen. Diese Arbeitsweise hat jedoch eine Reihe schwerwiegender Nachteile, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Für eine wirtschaftliche Ausnutzung der Olefine ist es also notwendig, diese von den Paraffinen unter Schonung beider Anteile abzutrennen, oder doch wenigstens anzureichern.

POOR  
COPY

8



Fraktion	% Olefin	destilliert aus:
C <sub>3</sub> Propan	25	Gasol
C <sub>4</sub> Butan	45	Gasol
C <sub>5</sub> Pentan	46	Leichtbenzin
C <sub>6</sub> Hexan	38	Leichtbenzin
C <sub>7</sub> Heptan	32	Leichtbenzin
C <sub>8</sub> Octan	27	Leichtbenzin, Schwerbenzin
C <sub>9</sub> Nonan	24	Schwerbenzin
C <sub>10</sub> Decan	19	Schwerbenzin
C <sub>11</sub> Undecan	16	Schwerbenzin, Leichtkogasin
C <sub>12</sub> Dodecan	12	Schwerbenzin, Leichtkogasin
C <sub>13</sub> Tridecan	10	Leichtkogasin
C <sub>14</sub> Tetradeccan	8	Leichtkogasin
C <sub>15</sub> Pentadecan	7	Leichtkogasin, Schwerekogasin
C <sub>16</sub> Hexadecan	5	Schwerekogasin
C <sub>17</sub> Heptadecan	4	Schwerekogasin

Tab. 1

Fraktion	Schwerbenzin	Leichtkogasin	Gesamt
C <sub>9</sub>	24%	-	12,0%
C <sub>10</sub>	28%	-	14,0%
C <sub>11</sub>	19%	13%	16,0%
C <sub>12</sub>	22%	9%	15,5%
C <sub>13</sub>	7%	23%	15,0%
C <sub>14</sub>	-	38%	19,0%
C <sub>15</sub>	-	16%	8,0%
C <sub>16</sub>	-	1%	0,5%

Tab. 2

**B. Literaturübersicht.**

Das Studium der Literatur über das Problem der Olefinabtrennung zeigt eine beachtliche Menge von Vorschlägen. Schon F. Fischer und seine Mitarbeiter interessierten sich stark für dieses Problem, da sie eine möglichst quantitative Trennung für die Konstitutionsermittlung ihrer Benzine brauchten. Sie gelangten aber bis heute zu keiner befriedigenden Lösung. Überhaupt kann schon jetzt gesagt werden, dass eine quantitative Trennung bisher nicht gelungen ist. Bei allen Arbeiten handelt es sich immer nur um eine Anreicherung der Olefine. Die vorgeschlagenen Methoden lassen sich in der Hauptsache in vier Gruppen einteilen:

- 1) Abtrennung durch Behandlung mit Cu-, Ag-, Hg-, Salzen.
- 2) Abtrennung durch Destillation unter Bildung von azeotropen Gemischen.
- 3) Abtrennung durch selektive organische Lösungsmittel.
- 4) Abtrennung durch selektive Löslichkeit in verflüssigten Gasen, wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und andere.

Zu 1. Olefine haben die Eigenschaft mit Salzen des einwertigen Kupfer, Silber oder Quecksilber salzartige Additionsverbindungen zu bilden, die sich abfiltrieren lassen. Bei nachheriger Erwärmung lassen sich die Olefine wieder abspalten. Die in der Literatur genannten Beispiele beziehen sich nur auf Olefine mit höchstens 5 C-Atomen. Bei den höheren Gliedern scheint die Anlagerung nur schwer zu gehen. Gerade die höheren Glieder aber sind die wertvolleren Olefine. Die vorgeschlagenen Salze sind in ihrer Anschaffung teuer. Bei dem Prozess werden sie weitgehend oxydiert, was eine nachfolgende Reduktion notwendig macht. Dazu kommt noch, dass man Salzlösungen von Kupfer, Silber oder Quecksilber nicht in <sup>eisernen</sup> Apparaturen verwenden kann, da die Metalle elektropositiver sind als das Eisen und sich unter Auflösung von Eisen niederschlagen. Es wäre also eine Apparatur aus Glas oder keramischem Material notwendig. Im Anhang ist die Literatur über die Verwendung der Salze angegeben.

Zu.2. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass die niederen Kohlenwasserstoffe mit verflüssigtem  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  oder anderen azeotrop siedende Gemische bilden. Es wurde ferner beobachtet,

dass die azeotropen Gemische der Olefine und Paraffine verschiedene Siedepunkte aufweisen. Leider aber bilden sich die Azeotropen nur mit Kohlenwasserstoffen bis herauf zum C<sub>5</sub>. Für die höheren Fraktionen fällt also diese Möglichkeit der Trennung aus. (Literaturübersicht im Anhang.)

Zu 3. Gegen die praktische Anwendung von organischen Lösungsmitteln als selektiv wirkende Substanzen sprechen eine Reihe von Überlegungen.

- a) Ein Teil der vorgeschlagenen Stoffe ist sehr teuer und schwer zugänglich.
- b) Die Selektivität ist selbst nach den Angaben der Patente nur gering, sodass eine vielfache Behandlung notwendig ist, was eine recht umfangreiche Apparatur zur Folge hat.
- c) Die Abtrennung des Lösungsmittels von den Benzinen ist nur durch Destillation möglich. Der Wärmeaufwand ist bedeutend, besonders dann, wenn durch Bildung von Azeotropen die Trennung schwierig wird.

Eigene Versuche mit Aceton zeigten die folgenden Werte:

Eingesetztes Benzin	38%	Olefine
Raffinat	35%	"
Extrakt	40%	"

(Literaturübersicht im Anhang.)

Zu 4. Die Vorschläge flüssiges SO<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> als selektives Lösungsmittel zu benutzen versprechen am meisten Aussicht auf Erfolg. Besonders das SO<sub>2</sub> hat sich für ähnliche Aufgaben beim Edleanverfahren bestens bewährt. Dort handelt es sich hauptsächlich um die Abtrennung der Aromaten und Naphthene von den Paraffinen in natürlich vorkommenden Erdölen. Das Auswaschen der Olefine spielt beim Edleanverfahren nur eine untergeordnete Rolle. (Literaturübersicht im Anhang.)

#### C. Darstellung der Versuchsbenzine.

Um für die Untersuchungen möglichst eindeutige Verhältnisse zu schaffen, wurden die im Betrieb anfallenden Fraktionen (Schwerbenzin, Leichtkogasine etc.) durch weitere fraktionierte Destillation in möglichst einheitliche Kohlenwasserstoffe zerlegt. Destilliert wurde an Füllkörperkolonnen (Raschigringe) von etwa 150 cm Länge und 2 1/2 cm Durchmesser. Die höheren Fraktionen wurden bei 15 mm destilliert (Vakuum). Das richtige "Schneiden" der Fraktionen wurde einmal durch Vergleich

31294

Fraktion	Destilliert aus:	Siedegrenzen	Druck mm Hg	Olefin %	Molekulargewicht		Dichte 20° gefunden	Paraffin <sup>1)</sup>		Olefin <sup>1)</sup>	
					gefunden	theoret.		Dichte	Siedepunkt	Dichte	Siedepunkt
<sup>C</sup> <sub>6</sub> Hexan Hexen	Leichtbenzin	67° - 69°	760	38,0	88,8	86 84	0,6522	0,6594	68,8	0,682	65-67
<sup>C</sup> <sub>7</sub> Heptan Hepten	Leichtbenzin	90° - 100°	760	31,8	109,0	100 98	0,6872	0,6838	98,4	0,7034	97,6
<sup>C</sup> <sub>8</sub> Octan Octen	Leichtbenzin	120° - 130°	760	26,8	113,9	114 112	0,7054	0,7028	125,6	0,7200	125
<sup>C</sup> <sub>9</sub> Nonan Nonen	Schwerbenzin	145° - 155°	760	23,9	127,8	128 126	0,7240	0,7190	150,71	0,7308	146
<sup>C</sup> <sub>10</sub> Decan Decen	Schwerbenzin	59° - 70°	15	18,7	140,2	142 140	0,7448	0,7300	98-101 17 mm	0,744	61,5 15 mm
<sup>C</sup> <sub>11</sub> Undecan Undecen	Schwerbenzin	72° - 87°	15	15,7	154,5	156 154	0,7450	0,7404	79 16 mm	0,7630	84 18 mm
<sup>C</sup> <sub>14</sub> Tetradecan Tetradecen	Leichtkogasin	125° - 134°	15	8,3	199	198 196	0,7698	0,7636	129,5	0,773	124-127 15 mm

Tab. 3

1) Werte nach Egloff.



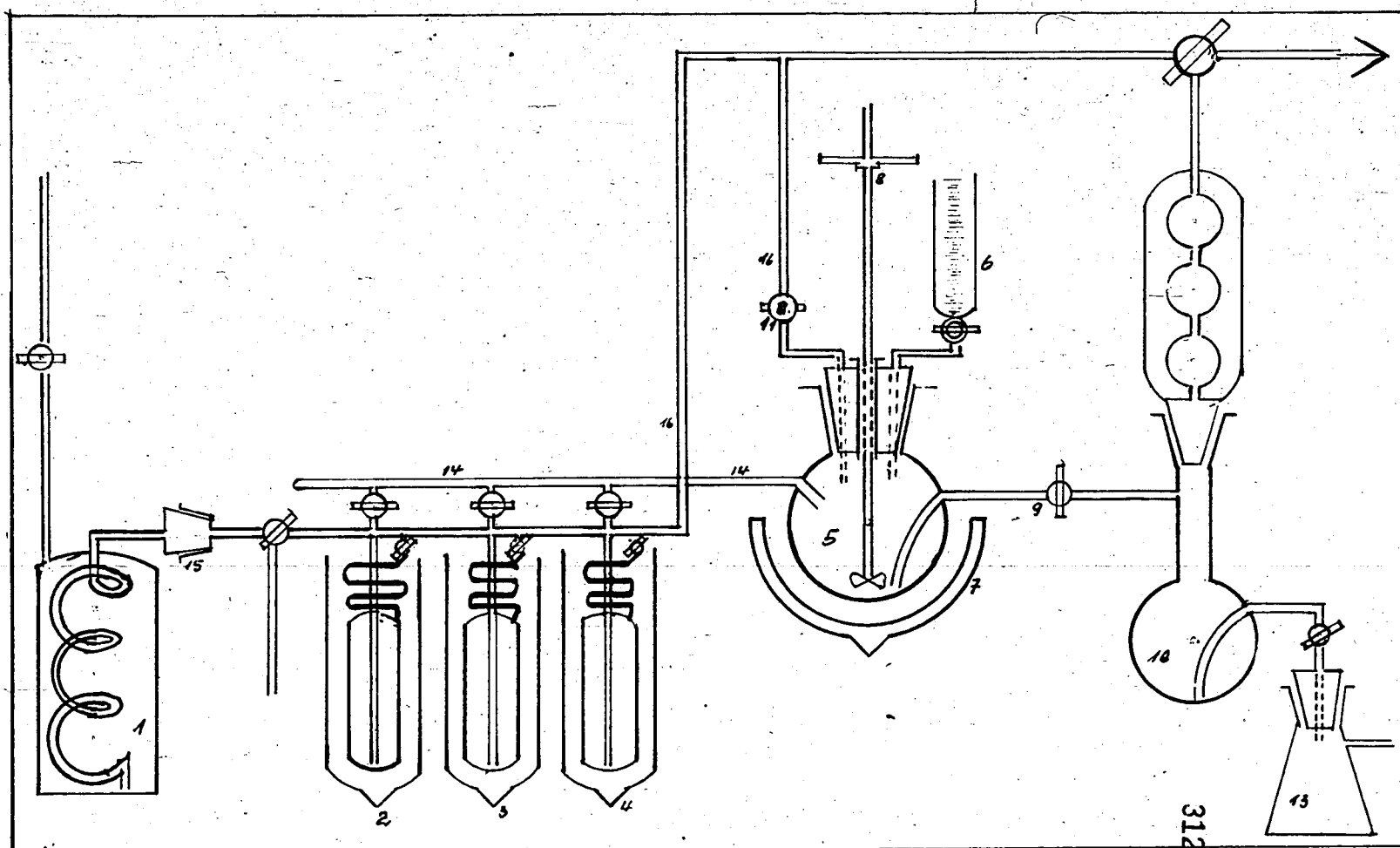


Abb. 1

31295

der von Egloff <sup>1)</sup> angegebenen Siedepunkte kontrolliert, besonders aber durch sorgfältige Bestimmung der Molekulargewichte. In der Tabelle 3 sind die physikalischen Daten der so gewonnenen Fraktionen angegeben. Die Werte von Egloff sind zum Vergleich mit angeführt.

Zur Aufstellung der später näher beschriebenen Dreiecksdiagramme für jeden einzelnen Kohlenwasserstoff genügt es nicht, von einem Olefin-Paraffingemisch mit bestimmtem Olefingehalt auszugehen. Es ist vielmehr notwendig, Gemische von verschiedenen Olefingehalten herzustellen. Besonders Gemische mit höheren Olefingehalten, als es dem ursprünglichen Syntheseprodukt entspricht, sind notwendig. Die Darstellung solcher Gemische geschah durch Behandeln mit verflüssigtem  $\text{SO}_2$ .

Die hierfür erforderliche Apparatur ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Vorlage 1 wird aus einer Stahlbombe mit flüssigem  $\text{SO}_2$  gefüllt. Die gefüllte Vorlage schliesst man mittels Schließverbindung 15 an die Apparatur an und drückt das  $\text{SO}_2$  in die Vorlagen 2, 3 und 4. Diese Vorlagen stehen in Dewargefässen, die mit einer Kältesole (Alkohol-Kohlensäure) beschickt sind. Das Waschen der Benzine mit  $\text{SO}_2$  geschieht im Kolben 5, der in einem Kältebad 7 steht. Als Kältebad dient ein kelchförmiges Dewargefäss. Der Kolben wird mit Benzin vom Vorratsgefäss 6 her beschickt. Das  $\text{SO}_2$  wird von den Vorlagen über Leitung 14 in den Kolben gepumpt. Durch Rührer 8 werden Benzin und  $\text{SO}_2$  vermischt. Das abgehende  $\text{SO}_2$  gelangt über Leitung 16 in die Vorlagen zurück, wo es wieder kondensiert wird. Nach einer Rührzeit von etwa 10 Minuten lässt man absitzen, wobei sich zwei Schichten ausbilden; eine untere olefinreiche und eine obere olefinarme Schicht. Durch Schliessen von Hahn 11 drückt sich die untere Schicht über Leitung 9 in den Destillierkolben 10. Hier wird das  $\text{SO}_2$  abgedampft, das in den Vorlagen wieder kondensiert wird. Nachdem alles  $\text{SO}_2$  verdampft ist, saugt man das Benzin zur Vorlage 13. Die obere Schicht kann nochmals mit neuem  $\text{SO}_2$  extrahiert werden. Zum Schluss behandelt man die obere Schicht wie die untere. Das Extraktbenzin wird mit Wasser und verdünnter Lauge von  $\text{SO}_2$  befreit und anschliessend destilliert. Nach dieser Methode wurden die Olefine in den einzelnen Fraktionen angereichert. Die erreichten Werte werden in Tabelle 4 angegeben. Dort finden sich auch die Werte für einige

1) Egloff, Physical constants of Hydrocarbons Vol. I.

Raffinatbenzine.

Fraktion	% Olefin im	
	Raffinat	Extrakt
C <sub>6</sub>	24,2	79,0
C <sub>7</sub>	-	65,8
C <sub>8</sub>	-	67,0
C <sub>9</sub>	-	60,5
C <sub>10</sub>	-	44,0
C <sub>11</sub>	-	32,0
C <sub>12</sub>	-	16,5

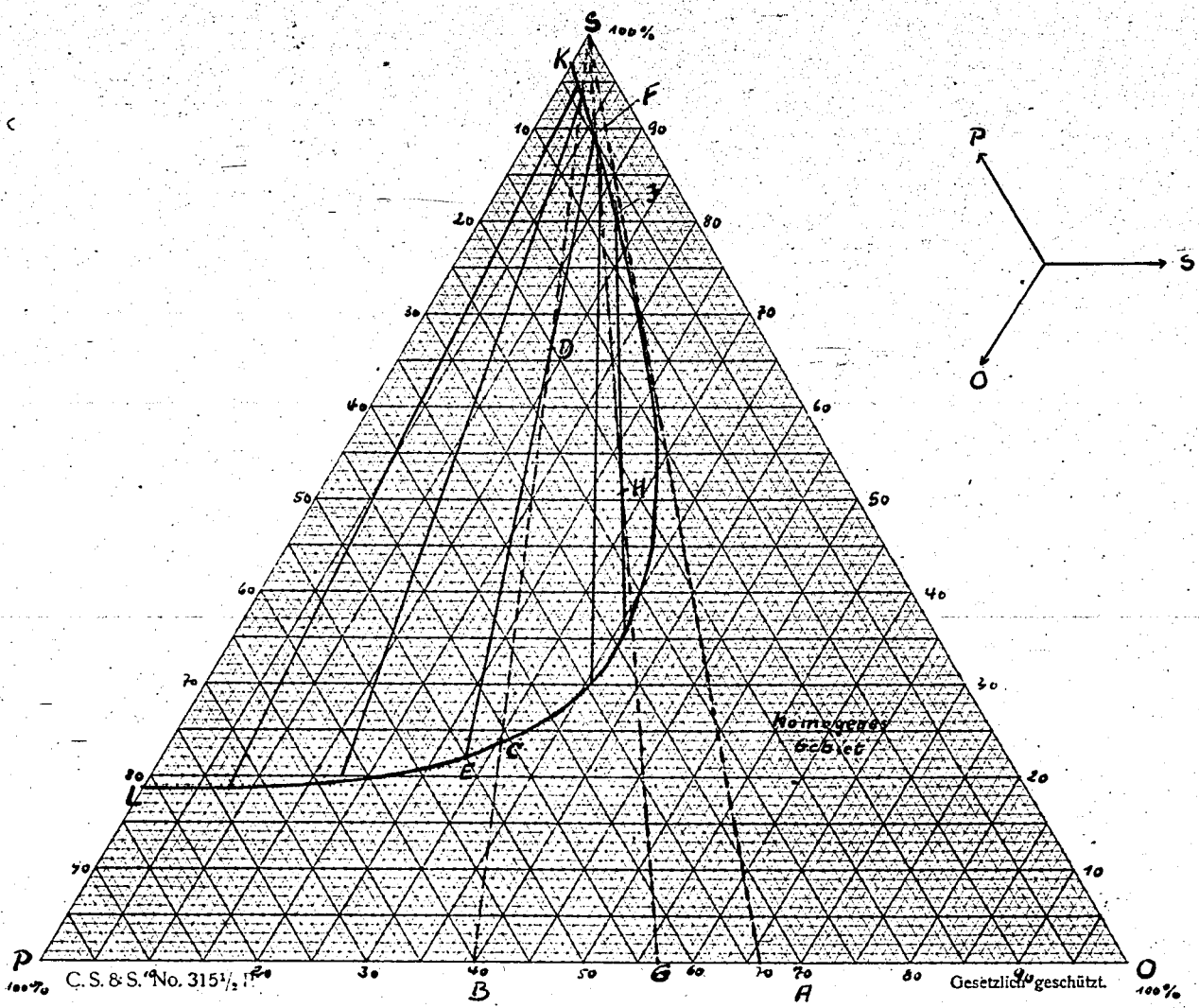
Tab. 4

Durch Vermischen der Ausgangsbenzine mit diesen angereicherten konnten eine Reihe von Mischungen mit den verschiedensten Olefingehalten dargestellt werden.

D. Graphische Darstellung von Dreistoffgemischen.<sup>1)</sup>

Löst man einen Stoff O im Lösungsmittel P und fügt ein zweites Lösungsmittel S hinzu, so verteilt sich O auf P und S. Unter der Voraussetzung, dass P und S nicht miteinander mischbar sind, erhält man für die Verteilung von O in P und S eine einfache mathematische Beziehung, die dem Nernst'schen Verteilungsgesetz gehorcht. Ist aber die gegenseitige Mischbarkeit von P und S nicht zu vernachlässigen, erhält man bei weitem kompliziertere Verhältnisse, die sich nur anhand von Dreiecksdiagrammen übersehen lassen. Bei unseren Untersuchungen über die Extraktion der Olefine aus Paraffinen mittels flüssigem Schwefeldioxyd haben wir es mit derartigen Systemen zu tun. P (Paraffin) ist das Lösungsmittel in dem O (Olefin) gelöst ist S (Schwefeldioxyd) ist das zweite Lösungsmittel für O. Die Löslichkeit von P in S oder S in P ist nicht zu vernachlässigen. Mit Hilfe der Dreiecksdiagramme lassen sich die komplizierten Verhältnisse leicht übersichtlich gestalten und auch, wie wir später ersehen werden, mathematisch erfassen.

1) Eucken, Der Chemikingenieur Bd. III. 3.



31298

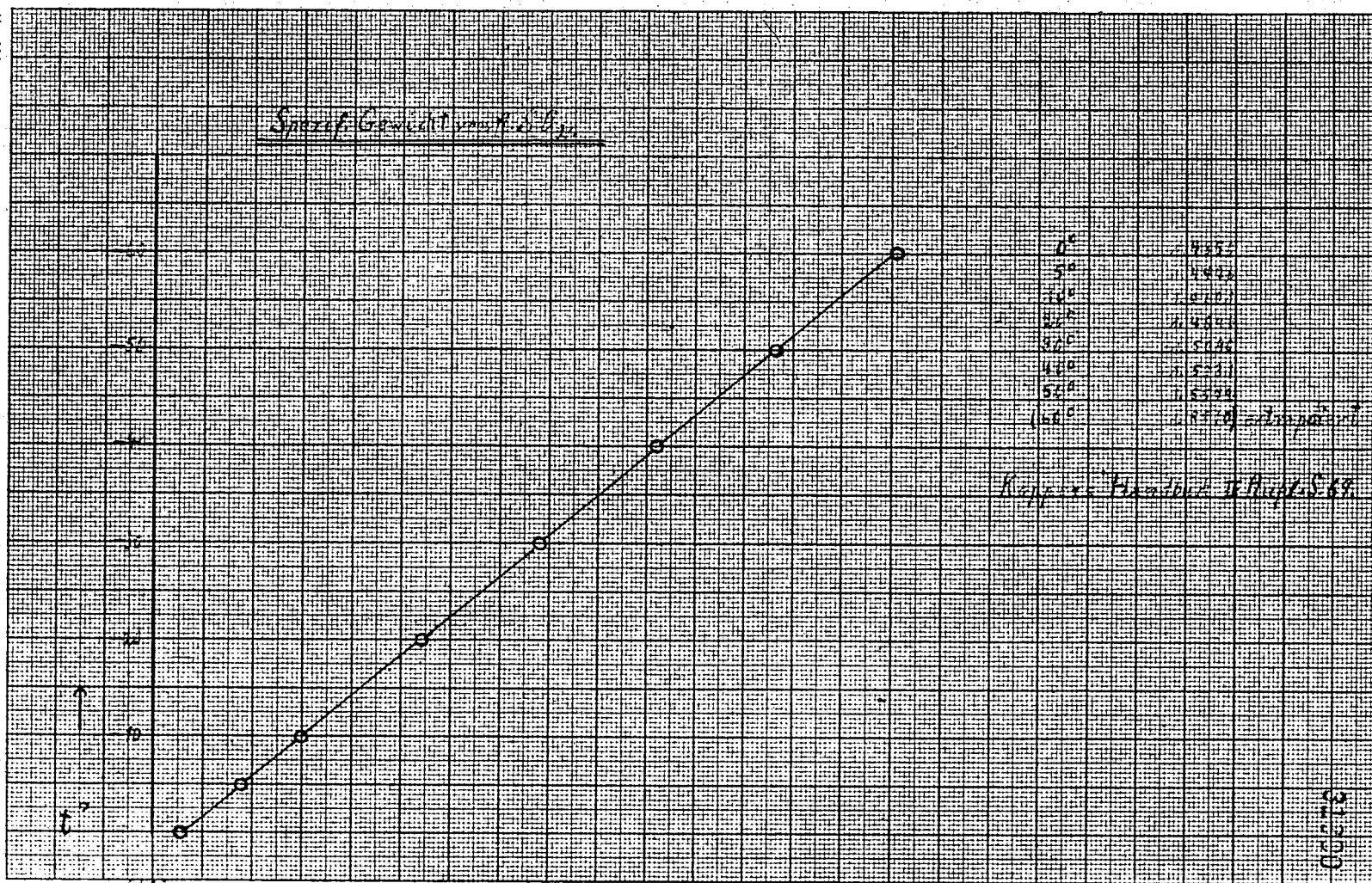
Diagr. 1



Das Diagramm zeigt eine solche Darstellung für die Gemische Hexan - Hexen -  $\text{SO}_2$  bei  $-30^\circ$ . Anhand dieses Beispiels soll die Methodik erläutert werden.

Im Dreieck FOS bedeuten die Punkte P-Paraffin, C-Olefin, S-Schwefeldioxyd. Die drei Punkte entsprechen den reinen Stoffen. Auf der Dreiecksseite PO liegen die reinen Gemische Paraffin-Olefin, auf der Seite OS die reinen Gemische Olefin-Schwefeldioxyd, auf der Seite SP die reinen Gemische Olefin-Paraffin. Eine Mischung von beispielsweise 70% Hexen und 30% Hexan liegt auf der Seite PO bei A. Fügt man zu dieser Mischung nach und nach flüssiges  $\text{SO}_2$ , erhält man ternäre Gemische entlang der Strecke AS. Alle möglichen Gemische mit dem Verhältnis C:P=70:30 liegen auf dieser Strecke; sie sind alle homogen. Geht man aber z.B. von einer Mischung mit dem Verhältnis C:P=40:60 aus (Punkt B) und bewegt sich durch Zugabe von  $\text{SO}_2$  auf der Strecke BS, erhält man bei Zugabe von 24%  $\text{SO}_2$  plötzlich 2 Schichten (Punkt C). Bei diesem Punkt ist das heterogene Gebiet erreicht. Gibt man weiter  $\text{SO}_2$  zu bis ein Gehalt der Mischung von beispielsweise 68%  $\text{SO}_2$  (Punkt D) erreicht ist, teilt sich auch dieses Gemisch in zwei Schichten. Untersucht man die Zusammensetzung der beiden Schichten, so findet man, dass die Analysen den Punkten E und F entsprechen. Die Strecke EF nennt man die Konode zum Punkt D. Durch Herstellung verschiedener Gemische und anschließender Analyse der beiden Schichten lassen sich eine Reihe derartiger Konoden konstruieren. Die Verbindungslinie der Konodenendpunkte ist die Binodalkurve, die das homogene Gebiet vom heterogenen abtrennt. Die Punkte K und L auf der Seite PS geben die Löslichkeit von Paraffin in  $\text{SO}_2$  einerseits und die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in Paraffin andererseits an und stellen die Endpunkte der Binodalkurve dar. Verdampft man aus der unteren Schicht die dem Punkt F entspricht das  $\text{SO}_2$ , so bewegt man sich entlang der verlängerten Strecke SF und erhält ein Olefin-Paraffin-Gemisch, das dem Punkte G entspricht. Man hat also ein Benzin erhalten, das bereits 57% Olefin enthält, anstatt 40 des Ausgangsbenzins. Setzt man dem Benzin, das dem Punkt G entspricht, wieder  $\text{SO}_2$  zu bis zum Punkt H, oder, was auf das gleiche herauskommt, dampft man von der unteren Schicht F soviel  $\text{SO}_2$  ab, dass man ebenfalls den Punkt H erreicht, so erhält man nach der Schichtentrennung eine ~~obere~~ obere Schicht J.

No. 388



POOR  
COPY

8

in der das Benzin noch mehr Olefin enthält. Führt man nach dieser Methode fort, so erhält man endlich eine untere Schicht die angenähert dem Berührungspunkt der Tangente von S an die Binodalkure entspricht. Die Tangente zeigt das theoretisch erreichbare Maximum der Olefinkonzentration an. In unserem Falle 66,5%.

E. Darstellung der Dreiecksdiagramme.

In einem graduierten Zylinder von etwa  $100 \text{ cm}^3$  Inhalt, der unten mit einem Ablasshahn versehen ist, füllt man das gewünschte Gemisch von flüssigem  $\text{SO}_2$  und Benzin. Das  $\text{SO}_2$  wird am zweckmässigsten eingemessen. Die Dichten des flüssigen  $\text{SO}_2$  lassen sich aus Diagramm 2 ablesen. Das Benzin wird am besten eingewogen. Der Zylinder hängt in einem Kältebad, dessen Temperatur durch Zufügen von Trockeneis konstant gehalten wird. Die Durchmischung erfolgt durch einen kleinen Rührer. Nach etwa 10 minütigem Rühren zieht man den Rührer heraus und lässt absitzen; alles unter Konstanthaltung der Temperatur. Die untere Schicht lässt man rasch in ein gewogenes Gläschen ab, das in einem möglichst kaltem Bad steht. Das Gläschen wird verschlossen und gut gekühlt gewogen, damit das  $\text{SO}_2$  nicht den Stopfen herausdrückt. Das Wägen muss auf einer Schnellwaage vorgenommen werden. Die Luft im Waagenkasten muss gut getrocknet sein, damit sich die Luftfeuchtigkeit nicht auf dem kalten Glas niederschlägt und die Gewichte verfälscht. Die obere Schicht wird nach der gleichen Methode gewogen. Die unteren Schichten sind meist sehr klein und für eine Analyse nicht ausreichend. Dazu kommt noch, dass sie sehr viel  $\text{SO}_2$  enthalten (über 80%) und daher sich nur schwer behandeln lassen. Die oberen Schichten enthalten dagegen bedeutend weniger  $\text{SO}_2$  und sind für eine Analyse geeigneter. Man bestimmt in ihnen den Gehalt an  $\text{SO}_2$ , Olefin und Paraffin. Die Analysenwerte der unteren Schichten erhält man durch Subtraktion der oberen Schicht von dem Gesamteinsatz der Charge.

Zur Bestimmung des  $\text{SO}_2$ -Gehaltes einer oberen Schicht taucht man die Kapillare einer gewogenen Ampulle in die Flüssigkeit und kühlt die Ampulle mit einem Stückchen Trockeneis. Dadurch wird die Flüssigkeit in die Ampulle hineingesaugt. Die Kapillare wird rasch zugeschmolzen und die Ampulle mög-

31301

hält. Führt man nach  
lich eine untere Schicht  
Tangente von S an die  
zeigt das theoretisch  
ation an. In unserem

100 cm<sup>3</sup> Inhalt, der  
t, füllt man das ge-  
Benzin. Das SO<sub>2</sub> wird  
chten des flüssigen  
. Das Benzin wird am  
in einem Kältebad, des-  
eneis konstant gehal-  
rch einen kleinen Rühr-  
nt man den Rührer her-  
nstanthaltung der Tem-  
rasch in ein gewogenes  
kennbad steht. Das  
hlt gewogen, damit das  
Wägen muss auf einer  
t im Waagenkasten  
e Luftfeuchtigkeit  
und die Gewichte ver-  
r gleichen Methode  
st sehr klein und für  
mt noch, dass sie  
daher sich nur schwer  
enthalten dagegen be-  
analyse geeigneter.  
, Olefin und Paraffin.  
erhält man durch  
Gesamteinsatz der

berer Schicht taucht  
le in die Flüssig-  
ückchen Trockeneis.  
alle hineingesaugt,  
und die Ampulle mög-

-9-

31302

lichst schnell gewogen. Die Ampullen lagert man in der Zwi-  
schenzeit auf einem Stückchen Trockeneis, da sie sonst durch  
den SO<sub>2</sub> - Druck gesprengt werden. Die Ampulle gibt man in eine  
Glasstöpselflasche, die mit Eiswasser und etwas Perhydrol  
beschickt ist, und zerschlägt sie bei geschlossener Flasche.  
Die Oxydation ist nach etwa 5 minütigem Schütteln beendet;  
der Inhalt der Flasche wird in einen Erlenmeyer Übergespült  
und das überschüssige Perhydrol verkocht. Die Schwefelsäure  
wird mit Na OH titriert. Die jodometrische Bestimmung des  
SO<sub>2</sub> ist nicht möglich, da die Olefine im Benzin auch mit Jod  
reagieren. Die restliche obere Schicht wird mit Wasser zur  
Entfernung des SO<sub>2</sub> gewaschen, eventuell unter Zusatz von et-  
was NaOH. Das Benzin wird über Silicagel getrocknet und in  
ihm der Olefingehalt durch Ermittlung der Jodzahl bestimmt.

Die Berechnung der Zusammensetzung von oberer und unterer  
Schicht soll an folgendem Beispiel gezeigt werden:

- 1) Füllung: 10 cm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> bei -30° — SO<sub>2</sub> = 15,09 g 33,4%  
30,1 g Hexan-Hexen mit Hexan = 18,95 g 42,0%  
37% Hexen Hexen = 11,15 g 24,6%
- 2) obere Schicht: gewogen 37,25 g  
SO<sub>2</sub> Bestimmung: Einwaage 0,2300 g  
Verbrauch 15,5 cm<sup>3</sup> 1/10 NaOH  
% SO<sub>2</sub> 21,6  
g SO<sub>2</sub> 8,04 SO<sub>2</sub> = 8,04 g 21,6%  
Olefinbestimmung im SO<sub>2</sub>-freien Benzin  
J - Z gefunden 82,7  
J - Z theoretisch 30,2  
% Hexen 36,5  
% Hexen in der  
Originalprobe 28,6 Hexen 10,65 g 28,6%  
Als Rest Hexan 18,56 g 49,8%
- 3) untere Schicht: Die Werte der unteren Schicht berechnen  
sich durch Subtraktion der oberen Schicht  
vom Gesamteinsatz.

Hat man nach der eben beschriebenen Methode eine genügende  
Anzahl Gemische analysiert, so lassen sich die Konoden Zeich-  
nen und durch Verbindung der Konodenendpunkte die Binodalkurve  
in das Diagramm eintragen. Erhält man bei einer Mischung nicht  
zwei Schichten, so zeigt dies an, dass der Punkt im homogenen  
Gebiet liegt.

8



Die Endpunkte der Binodalkurve liest man aus Diagramm 3 ab, in dem die Löslichkeiten von  $\text{SO}_2$  in Paraffinen und umgekehrt bei verschiedenen Temperaturen eingetragen sind.

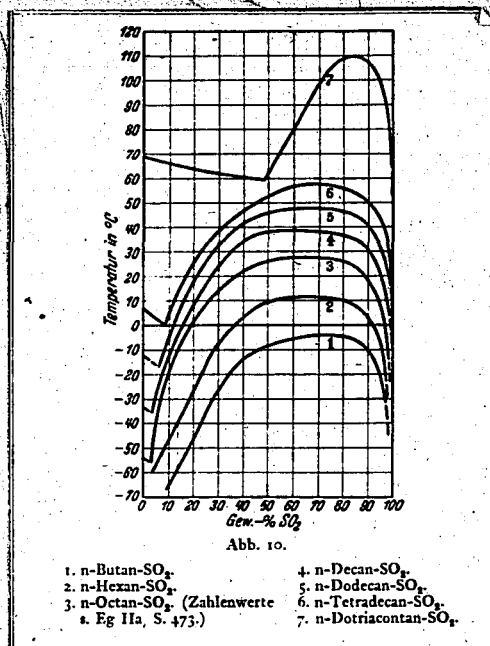


Diagram 3

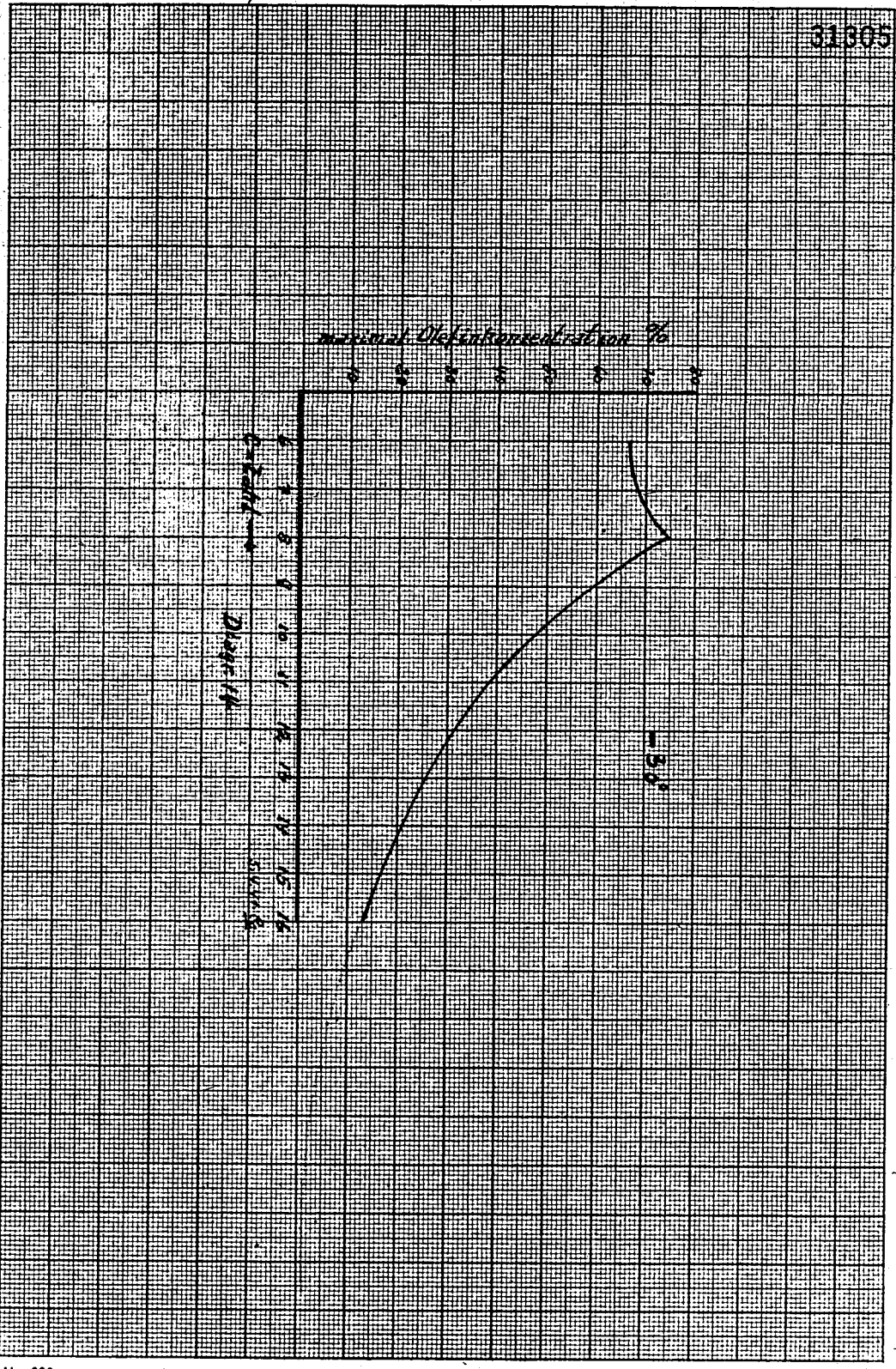
In den Diagrammen 4-13 sind die Kurven für verschiedene Benzine bei verschiedenen Temperaturen abgebildet.

#### F. Besprechung und Auswertung der Dreiecksdiagramme.

Beim System Hexan-Hexen- $\text{SO}_2$  sind zwei Diagramme ermittelt worden, für  $-60^\circ$  und für  $-30^\circ$ . Man sieht, dass bei steigender Temperatur das heterogene System zusammenschrumpft. Die Selektivität des  $\text{SO}_2$  für die beiden Partner Olefin und Paraffin nimmt ab. Damit sinkt aber auch die Anreicherungs-möglichkeit für das Olefin. Bei  $-60^\circ$  kann man theoretisch einen Hexangehalt von 85% im Benzin des Extrakts erreichen. Bei  $-30^\circ$  fällt der Wert auf 66,5% ab. Bei der C<sub>9</sub>-Fraktion sind drei Kurven ermittelt worden: für  $-50^\circ$ ,  $-30^\circ$ ,  $-20^\circ$ . Die theoretisch möglichen Olefingehalte liest man aus den Diagrammen zu 69%, 59%, 57% ab. Es ist ersichtlich, dass hier die letzte Temperaturerhöhung um  $10^\circ$  kaum noch einen Einfluss hat. Es scheint so, als ob die höheren Benzine geger



31305



Nr. 368

Es ist z.B. bekannt, dass man an Eisenkontakten Benzine mit wesentlich höherem Olefingehalt erhalten kann.

Die Kurve im Diagramm 14 zeigt, dass beim Octan-Octen ein Maximum in der theoretischen Ausbeute liegt. Vom Octan an fallen die Ausbeuten deutlich ab. Allerdings ist der Abfall nicht linear. Die Sprünge zwischen den einzelnen Benzinfractionen werden bei höherer C-Zahl merklich geringer.

Für die Extraktion der Benzine mit flüssigem SO<sub>2</sub> ist es wichtig zu wissen, ob man günstiger mit grossen oder kleinen Mengen SO<sub>2</sub>, bezogen auf das Benzin arbeitet. Gleichzeitig interessieren neben dem Olefingehalt der Extraktbenzine die anfallenden Mengen. Diese Fragen lassen sich anhand der Dreiecksdiagramme durch einfache Rechnung lösen. Es wurde schon erörtert, dass das Gemisch der drei Komponenten D (siehe Diagramm 1) sich in zwei Schichten trennt. Die Mengen dieser Schichten verhalten sich wie die Strecken DF : DE

also:  $\frac{g \text{ obere Schicht}}{g \text{ untere Schicht}} = \frac{DF}{DE}$

Zur praktischen Berechnung geht man so vor, dass man durch den Punkt, der die Zusammensetzung der jeweiligen Mischung angibt, die Konode zieht. Bei einem Diagramm, in dem bereits einige durch Messung ermittelte Konoden bekannt sind, kann man dies, ohne einen grossen Fehler zu machen, mit dem Lineal durchführen. Die Schnittpunkte der Konode mit der Binodal-kurve ergeben die Zusammensetzung der beiden Schichten in %. Mit Hilfe der obigen mathematischen Beziehung erhält man auch die absoluten Gewichte, sofern der Einsatz gewichtsmässig bekannt ist.

Bezeichnet man die Menge der oberen Schicht mit x, die der unteren mit y, dann ist

$$\frac{x}{\text{Einsatz-x}} = \frac{DF}{DE}$$

$$x (DE+DF) = DF (\text{Einsatz})$$

$$x = \frac{DF (\text{Einsatz})}{DE + DF}$$

$$x = \frac{\text{Länge DF (x' Einsatz)}}{\text{Länge Konode}} \text{ (obere Schicht)}$$

$$y = \frac{\text{Länge DE (x' Einsatz)}}{\text{Länge Konode}} \text{ (untere Schicht)}$$

POOR COPY

8

POOR COPY



Für den Fall der G 6-Praktiken soll als Beispiel die Verteilung der einzelnen Produkte auf die obere und untere Schicht errechnet werden.

Einsatz:	100 kg Benzol	38% Olefin	und	100 kg SO <sub>2</sub>
	62 "	Paraffin	38 kg Olefin	" " "
	31%	"	19%	" 50% "

Dieses Gemisch teilt sich in:

116 kg obere Schicht	58 kg Paraffin	33 kg Olefin	25 kg SO <sub>2</sub>
	50%	"	28,5% " 21,5% "
84 kg untere Schicht	4,2 kg "	5,0 kg "	74,8 "
	5%	"	6% " 89% "

Aus dieser Aufstellung ist ersichtlich, dass die obere Schicht (Raffinatschicht) verhältnismässig wenig SO<sub>2</sub> enthält. Die untere Schicht (Extrakttschicht) dagegen enthält einen ausserordentlich hohen Prozentsatz an SO<sub>2</sub>. Dieses Verhältnis findet man ganz ähnlich bei den anderen Benzinfractionen wieder. Unter Fortlassung des SO<sub>2</sub> - Gehaltes teilt sich das Benzol in einen Raffinat und einen Extraktanteil wie folgt auf:

Einsatz:	100 kg Benzol	=	62 kg Paraffin	38 kg Olefin
Raffinat	91 kg Benzol	=	58 kg Paraffin	33 kg Olefin
Extrakt	9 " " "	=	4 " " "	5 " " "

Man erhält also etwa 10% Extraktbenzol mit einem Olefingehalt von 25,5%. Dieser Prozentsatz hat sich gegenüber dem eingesetzten Benzol wesentlich erhöht. Das Raffinatbenzol enthält noch 36,2% Olefin. Es hat sich also der eingesetzter Benzol gegenüber in seiner Zusammensetzung nur unwesentlich geändert. Nach dieser Rechnung lassen sich die Raffinate noch mehrmals mit SO<sub>2</sub> extrahieren. Eine weitere Rechnung zeigt, dass die bei den weiteren Behandlungen anfallenden Extrakte ähnlich zusammengesetzt sind wie der erste Extrakt. Die Olefingehalte werden allerdings allmählich abnehmen.

Das Beispiel soll nur zeigen, dass man mit Hilfe der Dreiecksdiagramme und der auf Seite 12 angegebenen Formeln in der Lage ist, eine Extraktionsfolge durch Zeichnung und Rechnung genau zu verfolgen.

31308

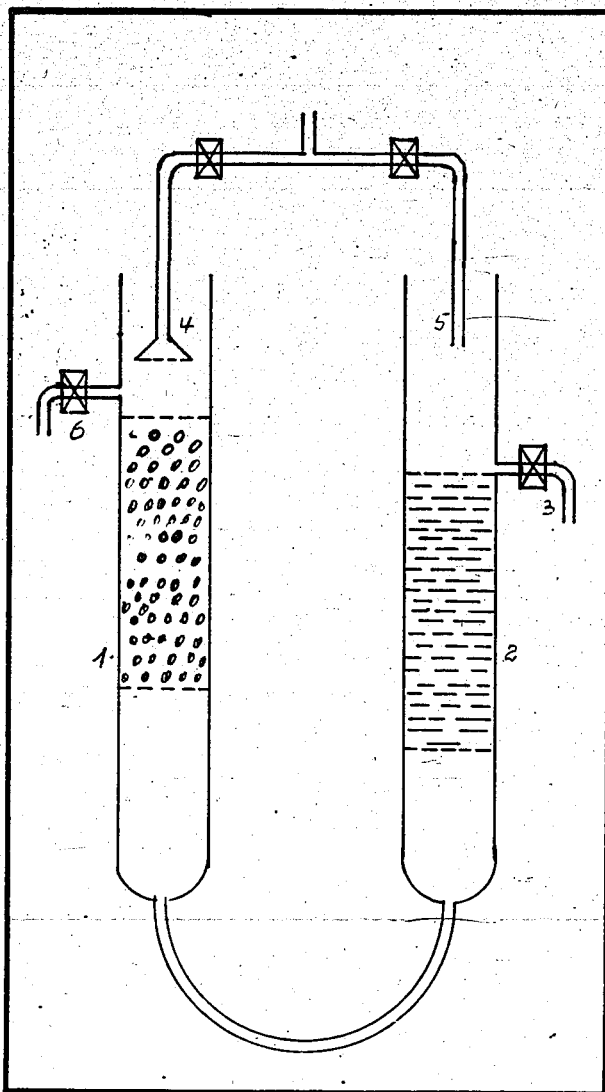


Abb. 2

POOR  
COPY

8

PO  
CO

G. Azeotropie zwischen SO<sub>2</sub>, Paraffin und Olefin.

Bei der Literaturbesprechung am Anfang dieses Berichtes wurde gezeigt, dass die niederen Kohlenwasserstoffe azeotrop siedende Gemische mit SO<sub>2</sub> bilden. Da sowohl die Raffinate, als auch die Extrakte durch Destillation von SO<sub>2</sub> befreit werden müssen, ist die Kenntnis von Wichtigkeit, inwieweit die höheren Glieder zur Bildung von Azeotropen mit SO<sub>2</sub> befähigt sind.

Zu diesem Zweck wurden die einzelnen Benzinfraktionen mit flüssigen SO<sub>2</sub> gemischt, und das SO<sub>2</sub> abdestilliert. Das SO<sub>2</sub>-freie Benzin zeigte die gleiche Zusammensetzung bezogen auf Olefin und Paraffin, wie das Ausgangsbenzin. Eine Differenzierung der beiden Kohlenwasserstoffe durch Azeotropie ist nicht eingetreten. Es wurde wohl festgestellt, dass Benzinanteile von dem SO<sub>2</sub> mitgeführt wurden. Die Mengen sind bei den leichteren Fraktionen natürlich grösser, wie bei den höheren. Hierbei muss bei einer grösseren Anlage durch Einbau eines Benzinscheiders an geeigneter Stelle Rücksicht genommen werden.

H. Aufarbeitung der Extrakt- und Raffinatbenzine.

Bei der Verdampfung des SO<sub>2</sub> aus den Raffinaten und Extrakten werden immer geringe Mengen SO<sub>2</sub> zurückbleiben. Die Entfernung dieser Anteile ist aber unbedingt notwendig, wenn die Benzine, besonders die Raffinate, wieder dem allgemeinen Betrieb zugeführt werden sollen.

In einer kleinen Versuchsanordnung (Abb. 2) wurden solche Raffinate eingesetzt und mit Wasser behandelt. Es zeigte sich, dass die SO<sub>2</sub>-Reste völlig entfernt werden können. Eine Leugenwäsche wird nicht notwendig sein. Der Turm 1 ist mit Raschigringen gefüllt und dient zur Aufnahme des zu waschenden Benzins. Der untere Teil enthält keine Raschigringe und wirkt als Abscheider. Das Waschwasser steigt im Turm 2 hoch und läuft bei 3 ab. Die Bereisung erfolgt über die Brause 4. Ist das Benzin fertig gewaschen, so schliesst man Hahn 3 und setzt bei #5 Wasser zu, wodurch das gewaschene Benzin bei 6 abläuft.

Die Benzine färben sich bei der Behandlung mit SO<sub>2</sub> braun. Der Hauptanteil der braunen Färbung geht in die Extrakte. Aber auch die Raffinate nehmen bei längerem Stehen mit SO<sub>2</sub> eine dunkelbraune Färbung an. Hierfür genügen schon die geringen SO<sub>2</sub>

POOR  
COPY

8

PO  
CO

Mengen, die nach der Destillation noch vorhanden sind. Es ist daher dringend notwendig, die  $\text{SO}_2$ -Reste so schnell wie möglich durch Waschen zu entfernen. Bei der Wasserwäsche bleibt die einmal eingetretene Färbung jedoch bestehen. Die Schwefelgehalte der gewaschenen Benzine liegen selbst nach dreiwöchentlichem Stehen mit  $\text{SO}_2$ -Resten nur zwischen 0,02 - 0,1%. Durch Behandlung mit Aktivkohle lässt sich die braune Färbung entfernen. Für Extraktbenzine liegen noch keine genauen Angaben vor, da die geringe anfallende Menge die Untersuchungen sehr erschwert. Es ist aber anzunehmen, dass die Verhältnisse hier ähnlich liegen.

J. Angaben über die Weiterführung der Arbeiten.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, die wertvollen Olefine in Fischerbenzinen anzureichern. Die Versuche wurden mit so enggeschnittenen Fraktionen durchgeführt, dass es sich praktisch immer nur um Olefine und Paraffine mit gleicher Anzahl C-Atome handeln kann. Es wäre aber von grosser Wichtigkeit festzustellen, wie sich ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen verhält. Besonders interessiert die Frage, ob die einzelnen Olefine nunmehr auch noch nach den aufgestellten Diagrammen sich anreichern, oder ob hier eine Verschiebung zu Gunsten der niederen oder höheren Olefine eintritt. Um diese Frage zu entscheiden, müsste das anfallende Extraktbenzin einer fraktionierten Destillation unterworfen werden, was bei den geringen Mengen unmöglich ist.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Effekte bei den höheren Olefinen empfindlich abnehmen. In der Literatur sind eine Reihe von Arbeiten bekannt geworden, nach denen der Extraktion Hilfsmittel, wie Äther, Ketone und Alkohole, zugesetzt werden, um die Selektivität zu erhöhen. Das Arbeiten mit fremden Hilfsmitteln ist aber aus verschiedenen Gründen wenig angenehm. Es wäre aber immerhin denkbar, dass auch Benzinfractionen als Hilfsmittel fungieren können. Praktisch würde das darauf hinauslaufen, dass man ein höheres Benzin nicht mit reinem  $\text{SO}_2$  behandelt, sondern mit  $\text{SO}_2$ , das bereits Benzin gelöst enthält. Auch diese Frage lässt sich nur bei der Behandlung grösserer Mengen entscheiden.

POOR  
COPY

8

PO  
CO



Aus all diesen Gründen heraus wurde zusammen mit der Maschinenfabrik Freundlich, Düsseldorf eine Versuchsanlage konstruiert, die es gestattet Chargen von etwa 100 l Benzin durchzusetzen. Bei diesen Mengen lassen sich alle Fragen klären, deren Kenntnis für einen eventuellen Grossbetrieb wichtig ist. Die Anlage wird etwa Ende September 1941 in Betrieb kommen können.

#### K. Literaturzusammenstellung.

##### 1) Abtrennung durch Behandlung mit Cu.- Ag.- Hg.- Salzen.

Tropsch-Koch		Untersuchungen über komplexe Verbindungen von Olefinen mit Quecksilbersalzen. Br. Ch. (1929) S. 337.	
E.R. Gilliland		Reaktionen von Olefinen mit festen Cuprohalogeniden. J. Am. Chem. Soc. 61, 1960-62 (1939).	
DRP	540 896	I.G. Farben	Cuprosalze
AP	2 077 041	Socony-Vacuum Oil Co.	AgNO <sub>3</sub> , AgF
AP	2 209 452	Standard Oil Development	Cupfersalze
Can.P	357 368	Anonym	Cupfersalze
EP	291 186	Synthetik Ammonia and Nitrates	AgNO <sub>3</sub>
EP	303 323	I.G. Farben	Ag, Hg, Cu-Salze
EP	359 234		
EP	705 214	N. v. de Bataafsche	Cupfersalze
EP	424 843	Imperial Chemical Industries	Cupfersalze
EP	797 490		
EP	428 106	Distillers Co.	Cupfersalze
EP	838 189	I.G. Farben	Cupfersalze

##### 2) Abtrennung durch Destillation unter Bildung von azeotropen Gemischen.

Matuszak, Frey		Trennung der Butene von den Butanen. Destillation der azeotropen Gemische mit Schwefeldioxyd. Ind. Engng. Chem. Anal. Edit. 29. 111 (1937).	
AP	2 186 524	Destillation mit SO <sub>2</sub> , Äthylenoxyd, Methylformiat.	
AP	2 207 608	Destillation mit SO <sub>2</sub> .	
EP	844 000	Destillation mit SO <sub>2</sub> .	
EP	852 229	Destillation mit NH <sub>3</sub> .	

POOR  
COPY

8

PO  
CO

3) Abtrennung durch selektive organische Lösungsmittel.  
C 1930 II 2519

- AP 1 875 311 Standard Oil Co.
- AP 1 948 777 Carbide and Carbon Corp.
- AP 2 026 265 Eid. Continent. Petrol. Corp.
- AP 2 069 172 Standard Oil Co.

Anilin

- Alkohole, Glykole, Glycerin, Dichloräther, Äthylendichlorid, Nitrobenzol, Anilin.
- Alkohole, Äther, Ketone
- Alkohole, Ester, Äther, chlorierte Alkohole, Aldehyde, Amine, organ. Basen.
- Nitroolefine.

- AP 2 190 251 Standard Oil Co.
- EP 492 503 I.G. Farben
- EP 495 304 Usines de Melle
- EP 832 742 siehe EP 492 503
- EP 833 655 Usines de Melle
- Holl. P. 41 337 NV de Bataafsche

- halogenierte Kohlenwasserstoffe.
- Oxyäthoxyäther.

Wasser (!)

- Purpural, Benzonnitril, Nitrobenzol, Dichloräthyläther.

4) Abtrennung durch selektive Löslichkeit in verflüssigten Gasen SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und andere.

E. Saagebarth. SO<sub>2</sub> als Benzinlösungsmittel Mat. Petr. News. (1936) 45, 76.

L. Hübner. Die Verwendung von SO<sub>2</sub> zur Raffination von Mineralölen. Zschr. Kfomp. Flüss. Gase 35, 19 (1940)

- AP 1 893 733 Shell Development Co.
- AP 2 069 173 Standard Oil Co.
- EP 724 476 I.G. Farben

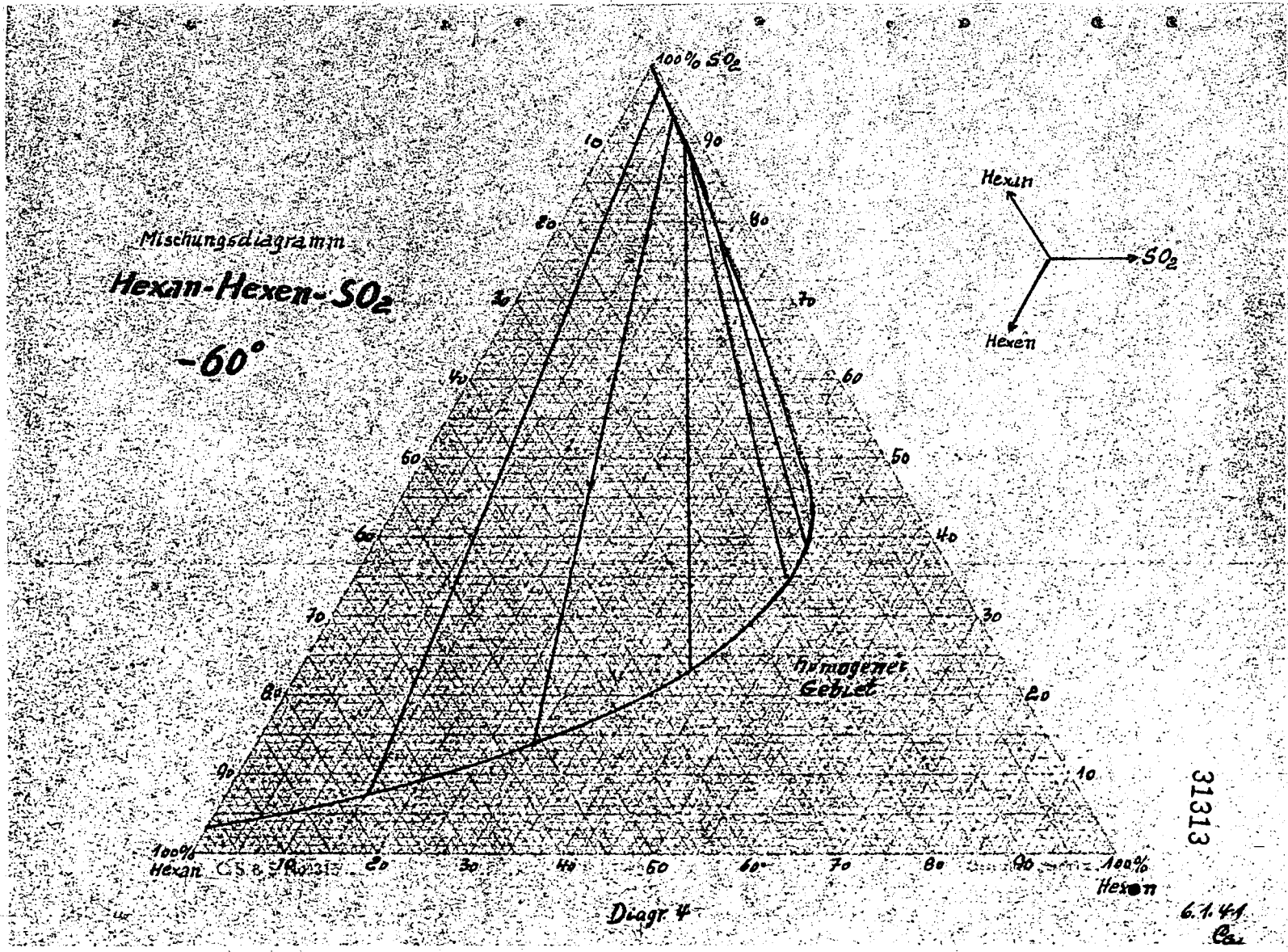
flüss. Ammoniak.

flüss. SO<sub>2</sub>

SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> . Cl.

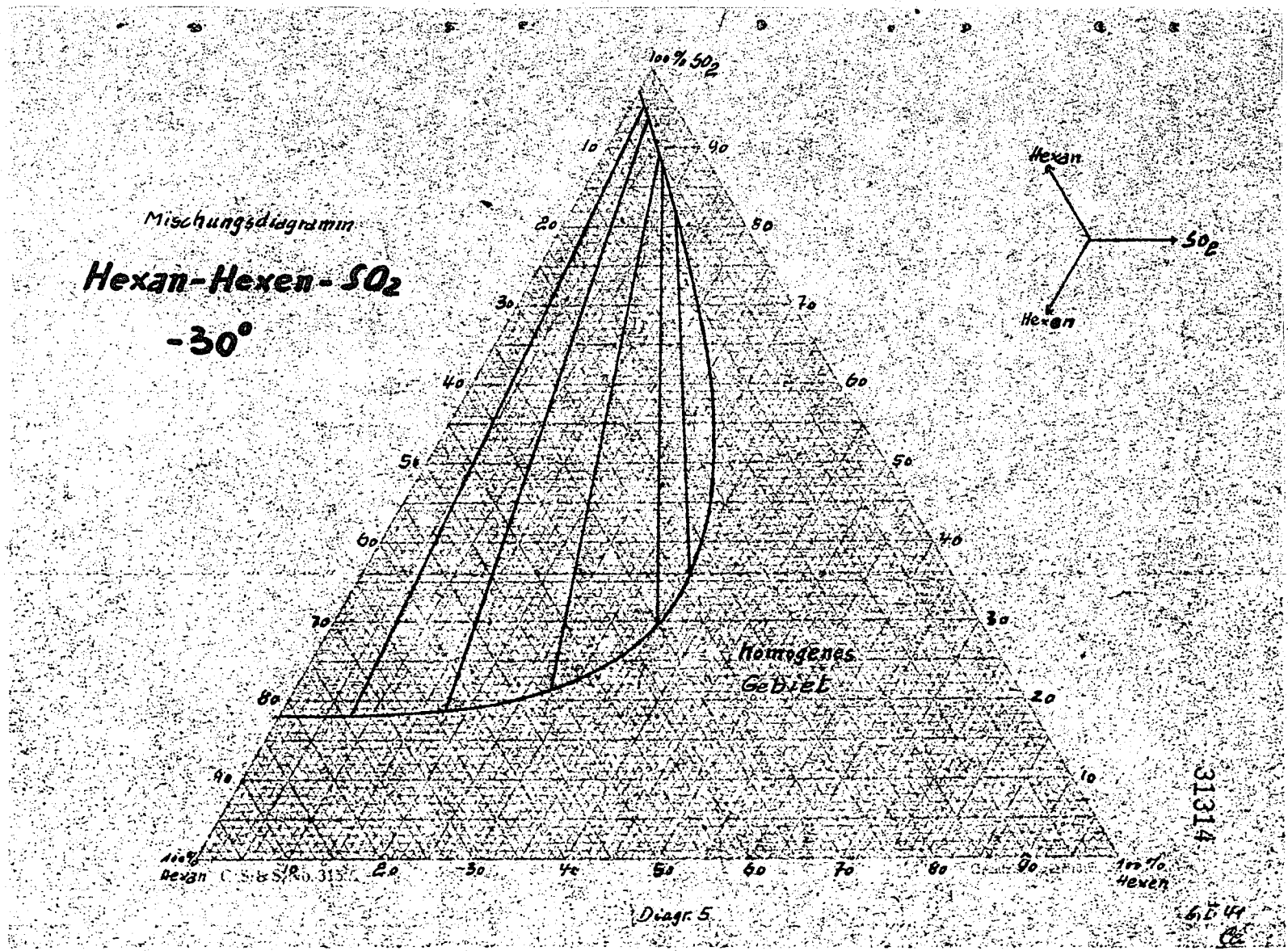
POOR COPY

8



POOR  
COPY

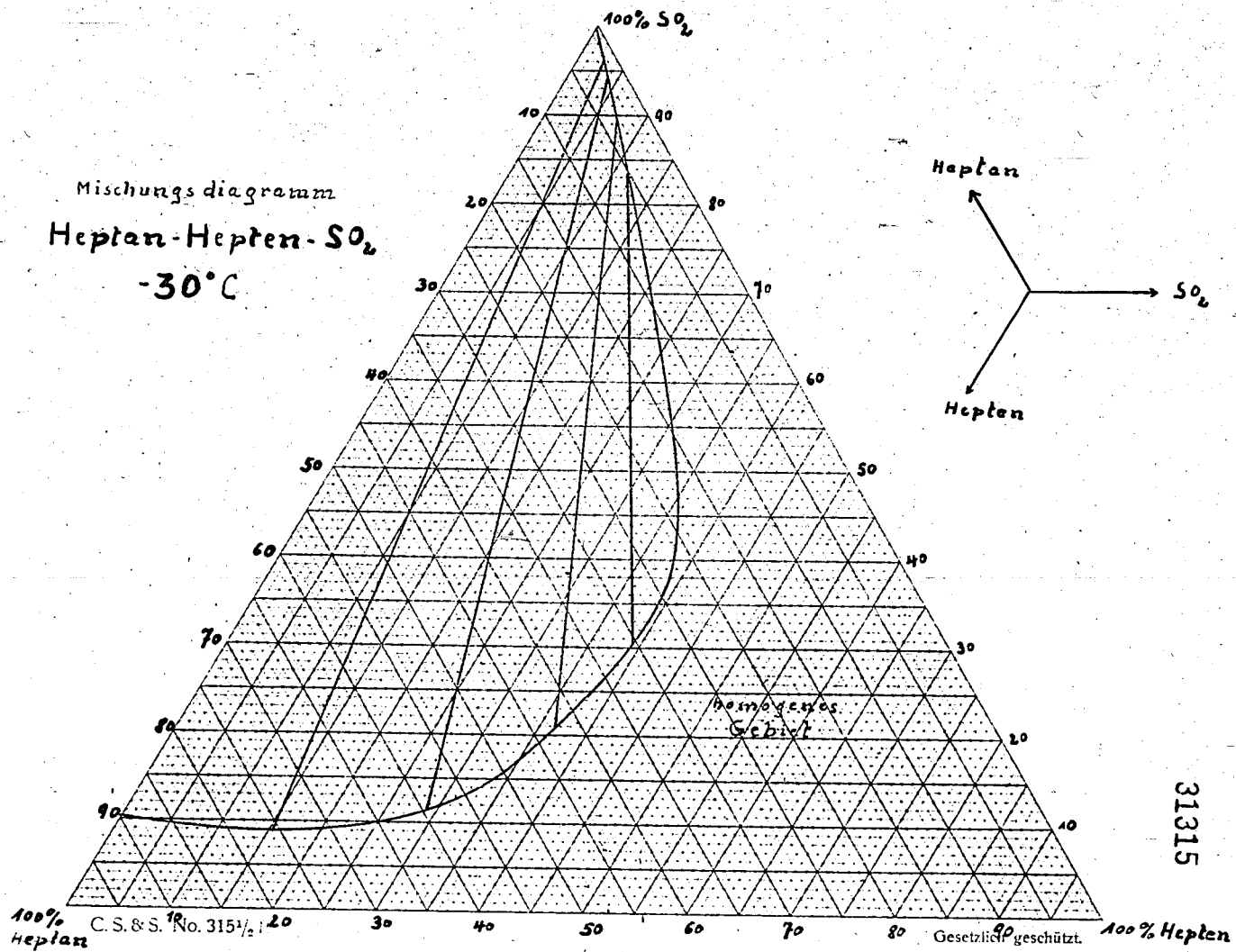
8



POOR COPY 8



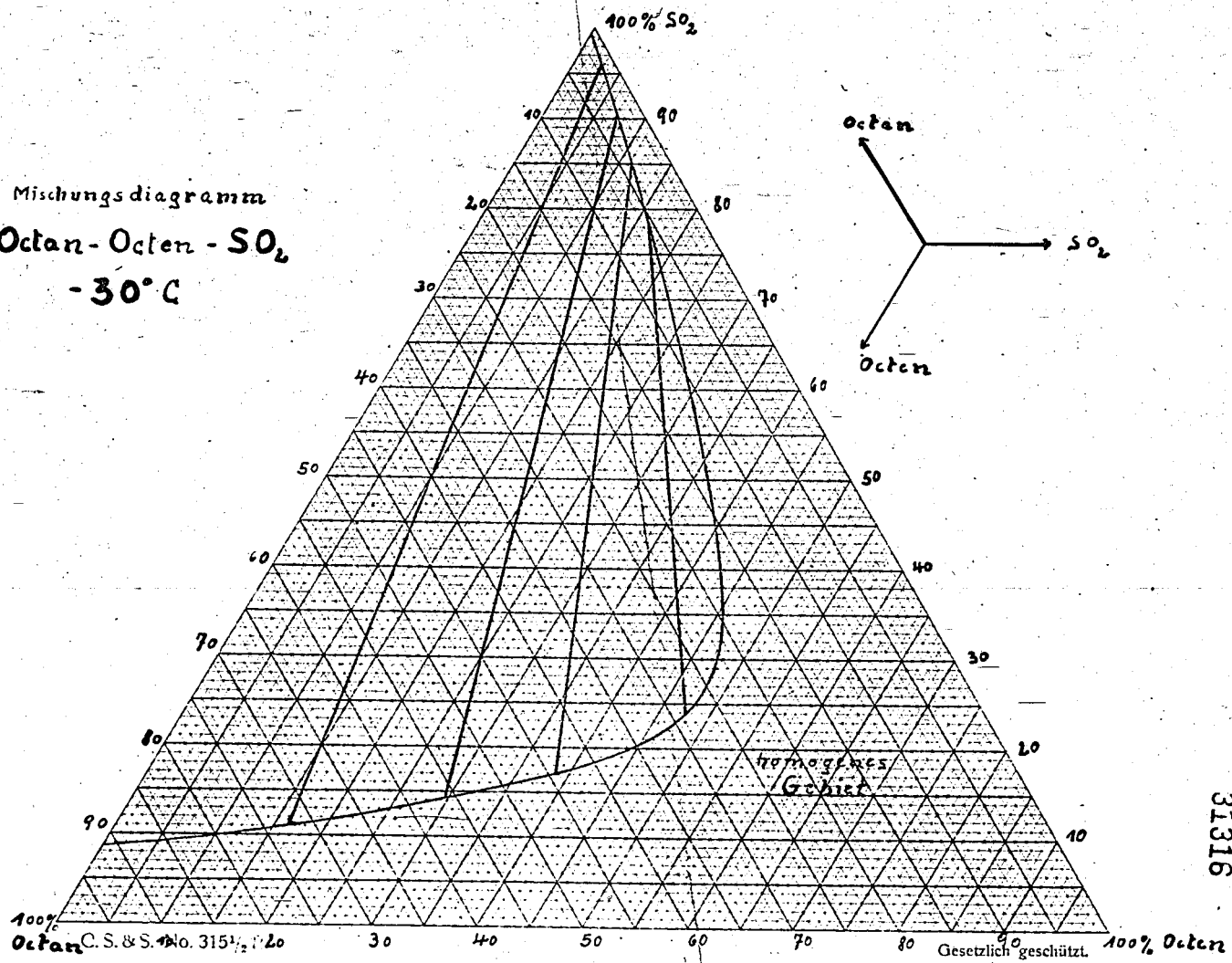
Mischungsdiagramm  
Heptan-Hepten-SO<sub>2</sub>  
-30°C



POOR  
COPY

8

Mischungsdiagramm  
Octan - Octen -  $SO_2$   
-30°C

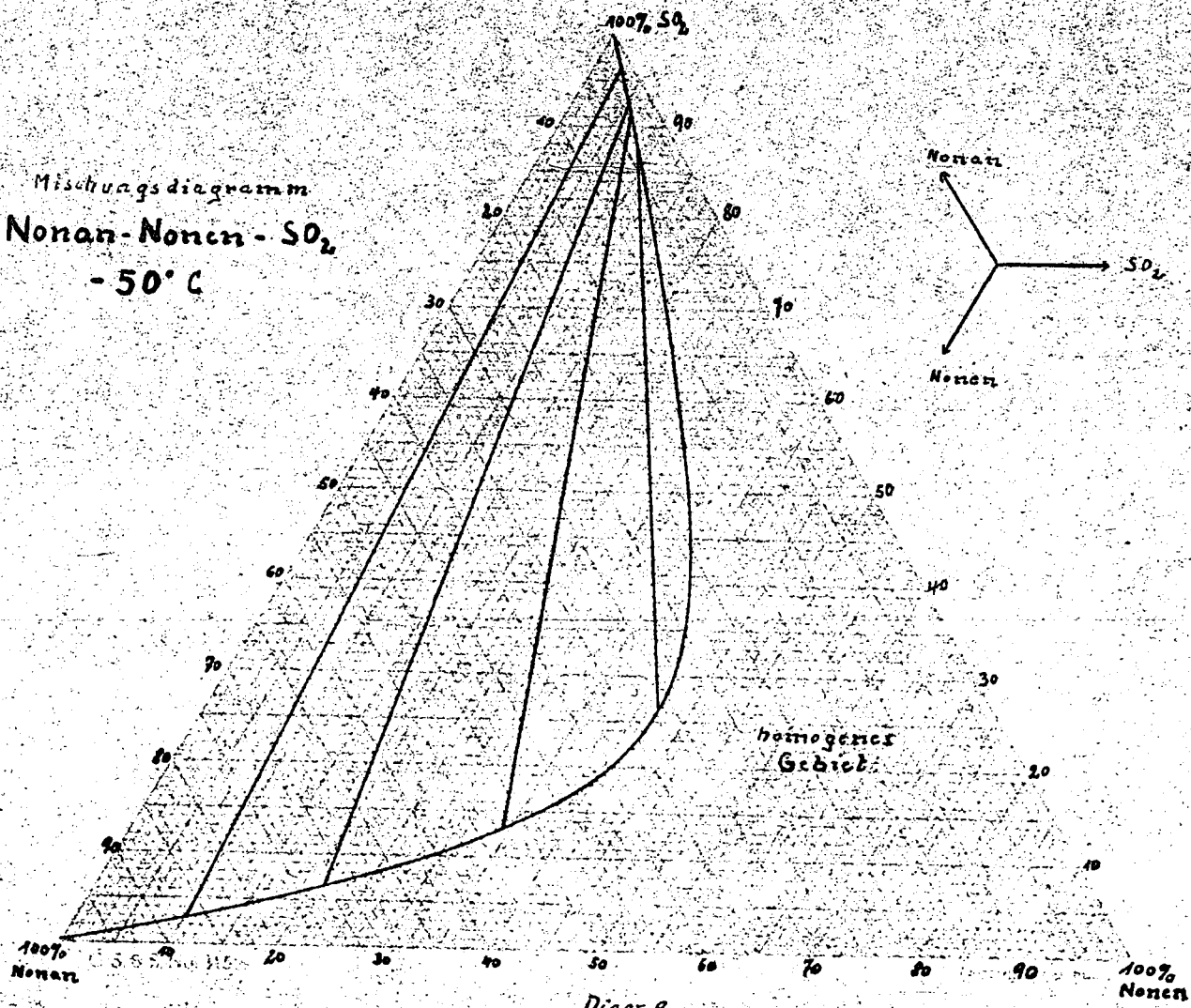


31316

Diagr. 7

24541  
©

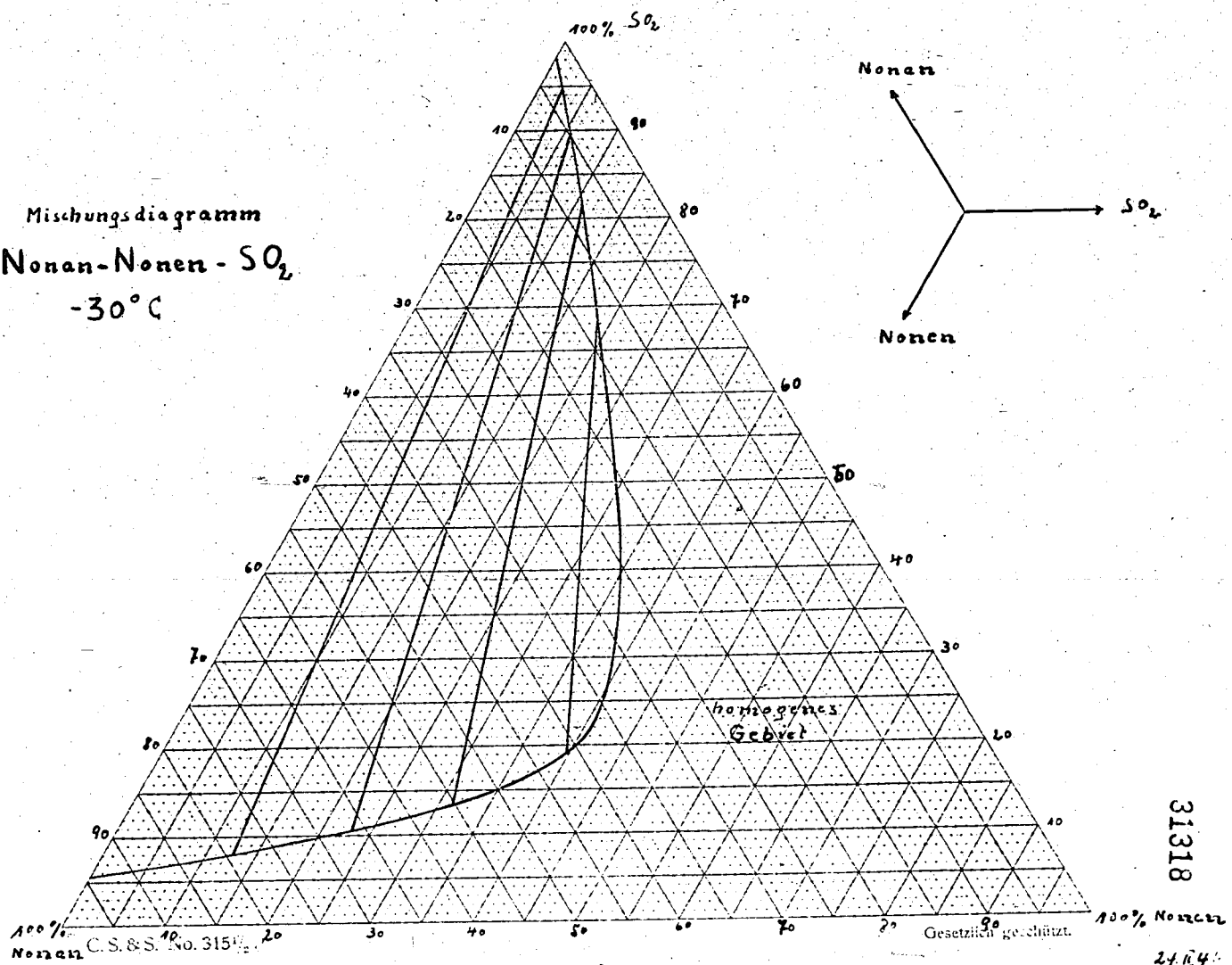
Mischungsdiagramm  
Nonan-Nonen -  $SO_2$   
- 50° C



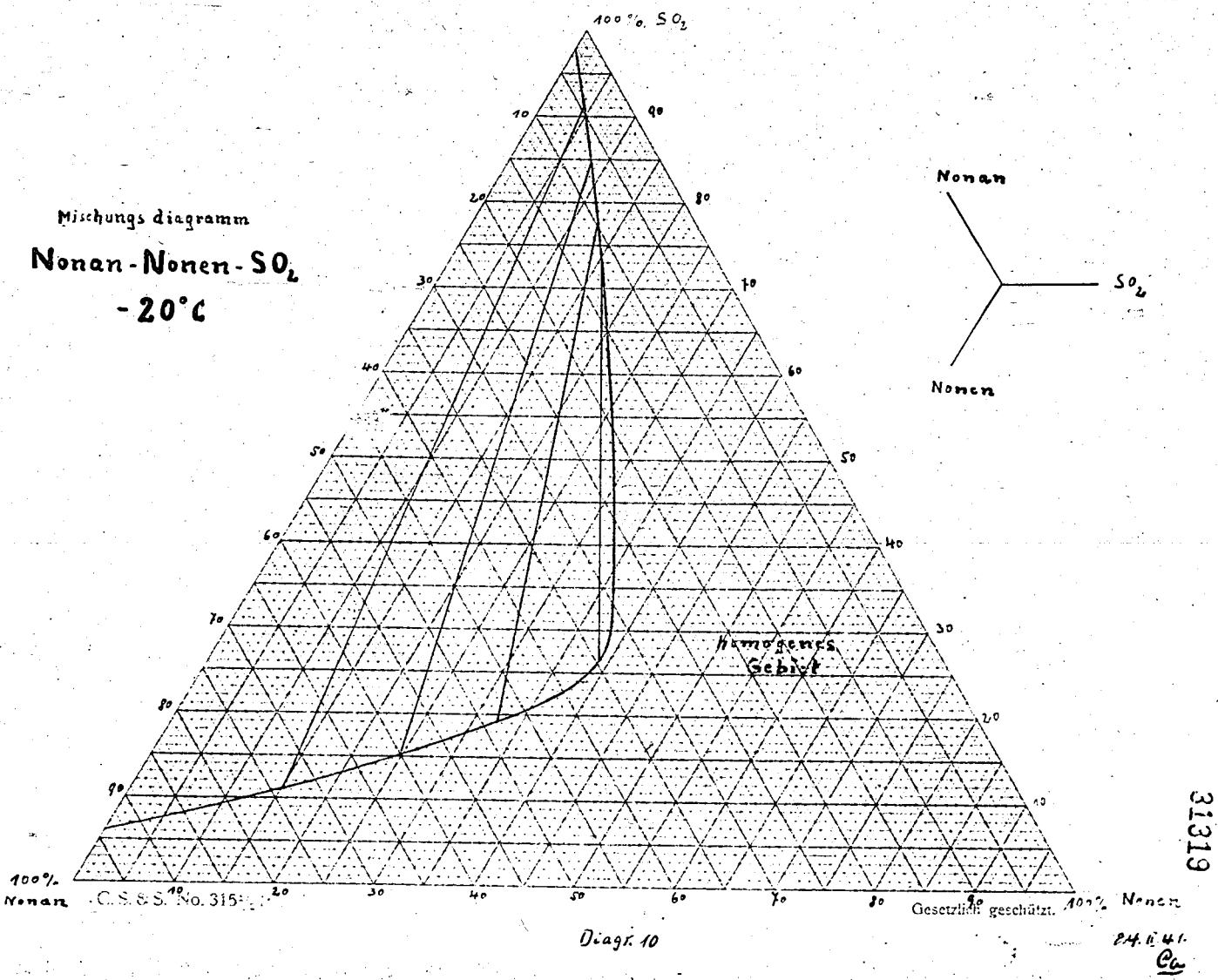
31317

24.11.41

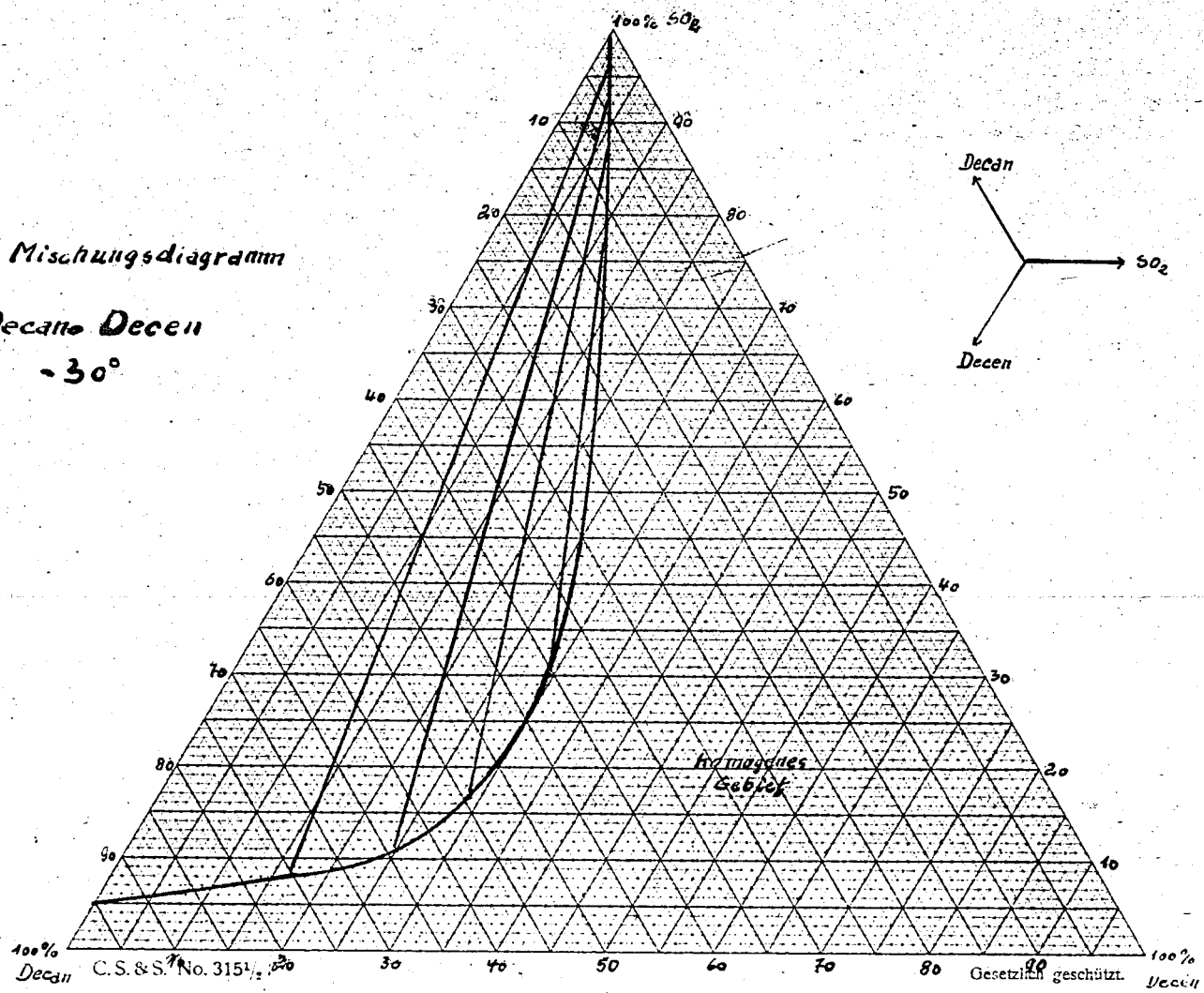
Mischungsdiagramm  
 Nonan-Nonen -  $SO_2$   
 -30°C





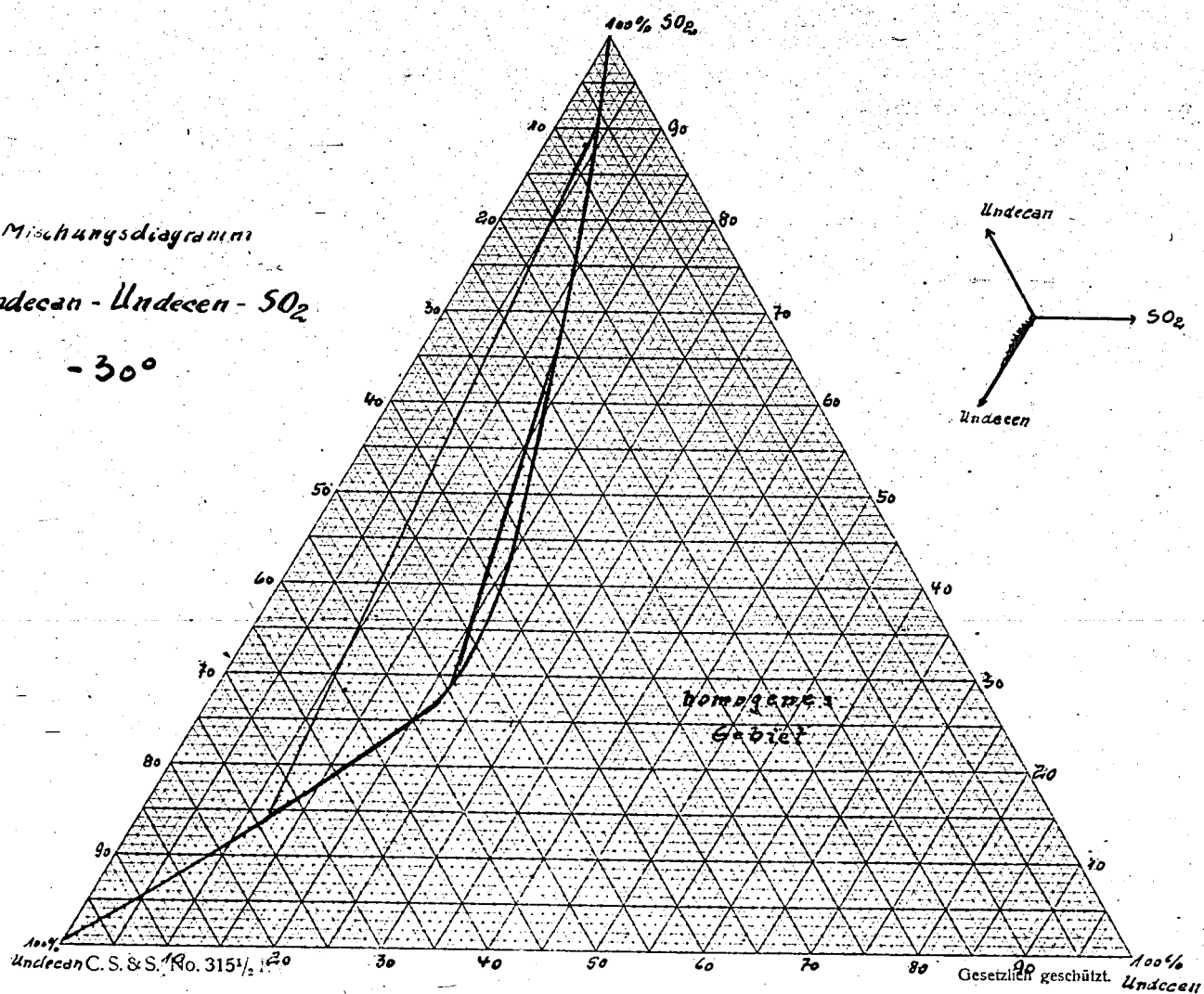


Mischungsdiagramm  
Decan Decen  
- 30°



31320

Mischungsdiagramm  
 Undecan - Undecen - SO<sub>2</sub>  
 -30°



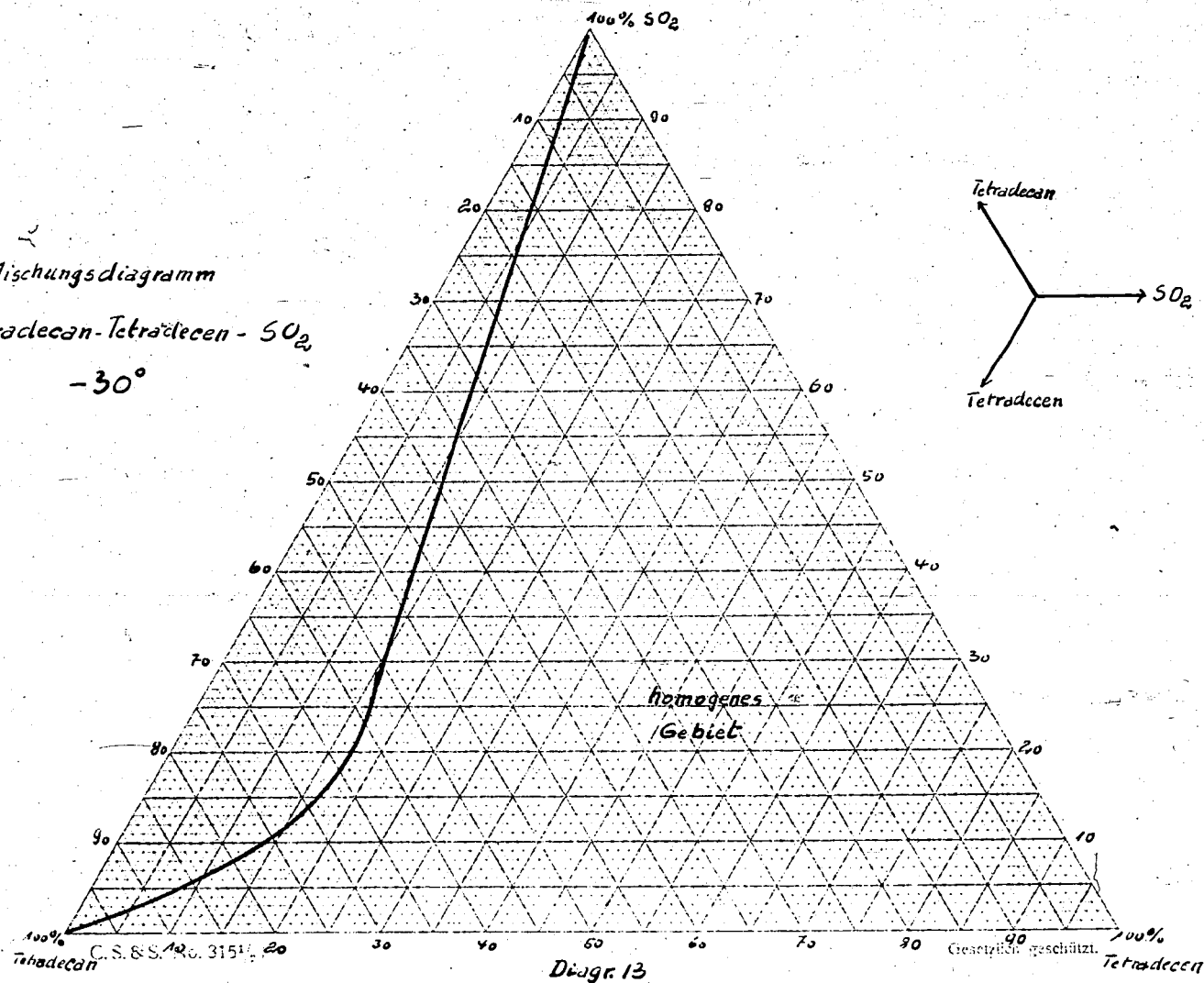
31321

Diagr. 12

Gesetzlich geschützt.

14.3.41  
 Ca.

Mischungsdiagramm  
Tetradecan-Tetradecen -  $SO_2$   
-30°



Diagr. 13

31322

5.4.41



31323

*Z. A.*

G ö s c h e l.

Einfluß der Pillengröße auf Kontaktoberfläche,  
Strömungswiderstand und Ausbeute  
von 800-er Isobutylöfen.

*Z.*

31324

G ö s c h e l .

Einfluß der Pillegröße auf Kontaktoberfläche, Strömungswiderstand  
und Ausbeute von 800-er Isobutylöfen.

*Mit Referenz!*

100

Einfluß der Pillengröße auf Kontaktoberfläche, Strömungswiderstand  
und Ausbeute von 800-er-Isobutylöfen.

Die Erwartung, durch Anwendung kleinerer Pillen und damit Vergrößerung der aktiven Oberfläche des Kontaktes bei der Isobutyl-Synthese die Ausbeute zu steigern, ist durch den Großversuch beim Übergang von 9 auf 5 mm Pillen bestätigt worden. Im folgenden sollen die Zusammenhänge dargestellt werden, die zwischen der Pillengröße einerseits und der Pillenzahl, der Kontaktoberfläche, dem Strömungswiderstand und der Ausbeute andererseits bestehen.

A. Zusammenhang zwischen Pillendurchmesser und Pillenzahl und Oberfläche.

I. Mathematischer Teil.

1.) Pillen in Kugelform:

Die Überlegungen werden zunächst für Pillen in Kugelform wegen der bequemen mathematischen Behandlungsweise durchgeführt. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich dann in einfacher Weise auch auf Pillen in Zylindorform übertragen.

Der Betrachtung zugrunde gelegt wird ein Würfel von der Kantenlänge  $s = 1 \text{ m}$ , der mit Kugeln vom Durchmesser  $d$  gefüllt ist.

Es bestehen dann grundsätzlich zwei Möglichkeiten in der Lage der Kugeln zueinander: Die Mittelpunkte unmittelbar benachbarter Kugeln liegen auf den Ecken a) eines Würfels mit einer Kantenlänge = Kugeldurchmesser oder b) eines Tetraeders mit der Kantenlänge = Kugeldurchmesser. Betrachtet man eine Ebene, die durch die Mittelpunkte von 4 (Fall a) oder 3 (Fall b) Kugeln gelegt wird, dann ergibt sich die in Abb. 1 für Fall a und in Abb. 2 für Fall b dargestellte Lage der Kugeln zueinander.

Diese Anordnung kann auch Berechnungen zugrunde gelegt werden, wenn der Querschnitt des Behälters rund ist, wie bei Öfen, wenn nur der Durchmesser des Ofens groß gegenüber dem Pillendurchmesser ist, was bei den vorliegenden praktischen Fällen immer zutrifft. Beim Einfüllen der Kugeln in einen Behälter werden sich diese eher nach Abb. 2 (Fall b) ordnen als nach Abb. 1 (Fall a). Fall b stellt also die wahrscheinlichere Anordnung dar. Wenn trotzdem die Berechnungen auf Fall a aufgebaut werden, so deshalb, weil die damit ermittelten Werte eher den Verhältnissen bei zylindrischen Pillen mit einer Höhe gleich dem Durchmesser entsprechen, wie weiter unten noch näher erläutert wird. Außerdem stellt Fall „a“ im Sinne

unserer Erwartungen den „ungünstigeren“ Fall in Bezug auf Pillenzahl und Oberfläche dar, der auch deshalb dem Vergleich zugrunde gelegt wird, um nicht zu weitgehenden Schlüssen verleitet zu werden, die dann den praktisch erreichbaren Verhältnissen nicht entsprechen.

Fall a. Behälter: Würfel von s = 1 m Kantenlänge, gefüllt mit z Kugeln vom Durchmesser d.

Anordnung nach Abb. 1.

Kugelzahl in 1-m<sup>3</sup>: z = (s/d)<sup>3</sup> = (1000/d<sub>mm</sub>)<sup>3</sup> Stück/m<sup>3</sup> = 1000/d<sub>mm</sub><sup>3</sup> · 10<sup>6</sup> Stück/m<sup>3</sup>

Oberfläche einer Kugel:

o = π d<sup>2</sup>

Oberfläche sämtlicher Kugeln in 1 m<sup>3</sup>

O = z · o = (s/d)<sup>3</sup> · π d<sup>2</sup> = s<sup>3</sup> · π / d

O = 1000 · π / d<sub>mm</sub> m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> = 3142 / d<sub>mm</sub> m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

Die Oberfläche ändert sich also umgekehrt mit dem Kugeldurchmesser, die Kugelzahl jedoch umgekehrt mit der 3. Potenz des Kugeldurchmessers. In Zahlentafel 1 sind die Stückzahl und die Oberfläche der Kugeln in 1 m<sup>3</sup> Füllraum für Kugeldurchmesser von d = 1 bis 10 mm angegeben. Diese Werte sind in Abb. 3 über dem Kugeldurchmesser d aufgetragen.

Zahlentafel 1.

Table with 3 columns: Kugeldurchmesser d<sub>mm</sub>, Kugelzahl in 1 m<sup>3</sup> Füllraum z Stück/m<sup>3</sup>, Oberfläche in 1 m<sup>3</sup> Füllraum O m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Rows for d = 1 to 10.

Außerdem wurde das Verhältnis der Kugelzahlen und das Oberflächenverhältnis bezogen auf Kugeln von 9 mm φ berechnet. Das Verhältnis zwischen den Kugelzahlen z<sub>x</sub> und z<sub>9</sub> beim Durchmesser d<sub>x</sub> = 1 bis 10 und dem Durchmes-



31327

ser d = 9 mm ist:

$$\frac{z_x}{z_9} = \left(\frac{d_9}{d_x}\right)^3 = \left(\frac{9}{d_x}\right)^3$$

Das Oberflächenverhältnis hierfür ist

$$\frac{O_x}{O_9} = \frac{d_9}{d_x} = \frac{9}{d_x}$$

Zahlentafel 1a.

Kugeldurchmesser bezw. Pilleddurchmesser $d_{mm}$	Verhältnis der Pillenzahlen $z_x/z_9$	Oberflächenverhältnis $O_x/O_9$
1	729	9,0
2	91,1	4,5
3	27,0	3,0
4	11,4	2,25
5	5,83	1,8
6	3,41	1,5
7	2,15	1,29
8	1,43	1,125
9	1,00	1,0
10	0,729	0,9

Die Werte  $\frac{z_x}{z_9}$  und  $\frac{O_x}{O_9}$  sind in Zahlentafel 1a angegeben und in Abb.4 über dem Kugeldurchmesser aufgetragen. Man erkennt hieraus, daß z.B. eine Vergrößerung der Oberfläche auf das dreifache durch Übergang von 9 mm auf 3 mm-Kugeln eine Erhöhung der Kugelzahl auf das 27-fache bedingt.

Berechnung des Schüttgewichtes.

Der Rauminhalt einer Kugel ist  $i = \frac{\pi d^3}{6}$ .

Der Rauminhalt sämtlicher Kugeln in 1 m<sup>3</sup> Füllraum ist

$$J = z \cdot i = \left(\frac{s}{d}\right)^3 \cdot \frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi s^3}{6} = \frac{\pi}{6} \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ oder}$$

$$J = 0,524 \text{ m}^3/\text{m}^3.$$

Das Schüttgewicht S kg/m<sup>3</sup> ergibt sich daraus bei einem Raugewicht der Kugeln r kg/m<sup>3</sup> zu

$$S = 0,524 \cdot r \text{ kg/m}^3$$

Der Rauminhalt sämtlicher Kugeln in 1 m<sup>3</sup> Füllraum und damit auch das Schüttgewicht sind unabhängig von dem Kugeldurchmesser. Dies ergibt ein

wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Pillengüte. Pillen verschiedener Größe, die aus demselben Stoff bestehen, sind daher gleich gut, wenn sie dasselbe Schüttgewicht, d.h. also dasselbe Raumbgewicht haben. Die Messung des Schüttgewichtes kann also zur einfachen Betriebsüberwachung des Preßvorgangs bei der Herstellung der Pillen herangezogen werden.

2.) Zylindrische Pillen mit Durchmesser d und Höhe h = d.

Der Rauminhalt einer Pille ist

$$i = \frac{\pi d^2}{4} \cdot d = \frac{\pi d^3}{4}$$

Die Oberfläche einer Pille ist

$$o = \pi d \cdot d + 2 \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3 \pi d^2}{2}$$

Die Pillenzahl und damit die Oberfläche in 1 m<sup>3</sup> Füllraum läßt sich nun nicht mehr auf einfache Weise mathematisch ermitteln, da die zylindrischen Pillen ganz regellos im Raume liegen.

Zum Vergleich der Pillenzahlen und der Oberflächen genügt jedoch die Kenntnis, daß das Schüttgewicht unabhängig vom Durchmesser ist. Dies war für Kugeln abgeleitet worden. Für Pillen mit h = d muß dasselbe zutreffen, was auch durch die praktische Erfahrung bestätigt wird (siehe Zahlentafel 2).

Haben verschiedene Pillen die Durchmesser d<sub>1</sub> und d<sub>2</sub> und ist ihre Zahl in 1 m<sup>3</sup> Füllraum z<sub>1</sub> und z<sub>2</sub>, dann ist ihr Schüttgewicht:

$$S = z_1 \cdot \frac{\pi d_1^3}{4} \cdot r \text{ kg/m}^3 \text{ und}$$

$$S = z_2 \cdot \frac{\pi d_2^3}{4} \cdot r \text{ kg/m}^3$$

Da die Raum- und die Schüttgewichte gleich sind, folgt daraus

$$z_1 \cdot \frac{\pi d_1^3}{4} \cdot r = z_2 \cdot \frac{\pi d_2^3}{4} \cdot r \text{ oder}$$

$$\frac{z_1}{z_2} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^3$$

Für das Oberflächenverhältnis  $\frac{O_1}{O_2}$  ergibt sich mit

$$O_1 = z_1 \cdot \frac{3 \pi d_1^2}{2} \text{ und}$$

$$O_2 = z_2 \cdot \frac{3 \pi d_2^2}{2}$$

$$\frac{O_1}{O_2} = \frac{z_1 \cdot d_1^2}{z_2 \cdot d_2^2} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^3 \cdot \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = \frac{d_2}{d_1}$$

Das Verhältnis der Pillenzahlen und das Oberflächenverhältnis ist bei zylindrischen Pillen mit  $h = d$  dasselbe wie bei Kugeln. Es gelten also hierfür auch die Zahlenwerte der Tafel 1a und die Kurven der Abb.4.

Zur Ermittlung der Pillenzahl und der Oberfläche in  $1 \text{ m}^3$  Füllraum wird von den Erfahrungswerten der Tafel 2 ausgegangen, die für J-Kontakt gelten.

Tafel 2.

Pillen- $\phi$ mm	Stückzahl Stück/l	Schüttgewicht kg/l	Stückzahl Stück/kg
4	12 630	—	—
5	5 660	1,645	3 440
5	6 870	1,645	4 180
9	940	1,645	570.

Man erkennt hieraus zunächst, daß die Schüttgewichte bei verschiedenem Durchmesser genau übereinstimmen. Die Abweichungen in der Pillenzahl bei 5 mm Durchmesser erklären sich daraus, daß die im normalen Betrieb hergestellten Pillen nicht immer genau die vorgeschriebene Höhe gleich dem Durchmesser haben, sondern daß Unterschiede von einigen Zehntel Millimetern bei verschiedenen Pressungen vorkommen. Diese Höhenunterschiede wirken sich aber stark auf die Pillenzahl aus. Diese Werte genügen aber, um folgenden Zusammenhang zwischen der Zahl der zylindrischen Pillen und Kugeln gleichen Durchmessers zu erkennen: Trägt man in einem Schaubild Abb.5 über der Stückzahl der Kugeln die Stückzahl der Pillen bei denselben Durchmessern auf, so läßt sich durch die vorhandenen Punkte eine Gerade legen, die besagt, daß die Pillenzahl etwa gleich der 0,8-fachen Zahl Kugeln in  $1 \text{ m}^3$  Füllraum ist.

Der Zusammenhang zwischen Pillendurchmesser und Pillenzahl wird also durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$z = 0,8 \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^3 \text{ oder}$$

$$z = 0,8 \cdot \left(\frac{1000}{d_{\text{mm}}}\right)^3 \text{ Stück/m}^3 = \frac{800}{d_{\text{mm}}^3} \cdot 10^6 \text{ Stück/m}^3$$

Die Oberfläche der Pillen ist dann

$$O = 0,8 \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^3 \cdot \frac{3 \pi d^2}{2}$$

$$= 0,8 \cdot \frac{3 \pi}{2 d} = \frac{1,2 \cdot \pi}{d} \text{ oder}$$

$$O = \frac{1200 \pi}{d_{\text{mm}}} \text{ m}^2/\text{m}^3 = \frac{3770}{d_{\text{mm}}} \text{ m}^2/\text{m}^3$$

Zylindrische Pillen mit  $h = d$  haben also bei der 0,8-fachen Pillenzahl gegenüber Kugeln die 1,2-fache Oberfläche.

Zahlentafel 3.

Zylindrische Pillen mit  $h = d$ .

$d_{mm}$	Pillenzahl in $1 \text{ m}^3$ Füllraum $z$ Stück/ $\text{m}^3$	Oberfläche in $1 \text{ m}^3$ Füllraum $0 \text{ m}^2/\text{m}^3$
1	$800 \cdot 10^6$	3 770
2	$100 \cdot 10^6$	1 885
3	$29,6 \cdot 10^6$	1 255
4	$12,5 \cdot 10^6$	943
5	$6,4 \cdot 10^6$	754
6	$3,72 \cdot 10^6$	628
7	$2,34 \cdot 10^6$	540
8	$1,56 \cdot 10^6$	472
9	$1,10 \cdot 10^6$	419
10	$0,8 \cdot 10^6$	377

Die Zahl der Pillen und ihre Oberfläche in  $1 \text{ m}^3$  Füllraum sind in Zahlentafel 3 wiedergegeben und in Abb.6 in einem Schaubild dargestellt. In der Praxis, wo oftmals die Bedingung  $h = d$  nicht so genau erfüllt ist, muß man vorsichtig mit Abweichungen von  $\pm 15\%$  rechnen.

Das Schüttgewicht ergibt sich dann zu

$$S = z \cdot \frac{\pi d^3}{4} \cdot r = 0,8 \cdot \left(\frac{1}{d}\right)^3 \cdot \frac{\pi d^3}{4} \cdot r$$

$$= 0,8 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot r \text{ oder}$$

$$S = 0,628 \cdot r \text{ kg/m}^3 \text{ bzw. kg/l}$$

B. Zusammenhang zwischen Pillengröße und Strömungswiderstand.

Der Druckabfall  $\Delta p$  beim Strömen eines Gases durch eine Füllkörpersäule ist von der Form und Größe des Schüttgutes abhängig. Er läßt sich annähernd nach der von Ramsin<sup>x)</sup> angegebenen Formel berechnen:

$$\Delta p = 10 \cdot a \cdot \gamma \cdot h \cdot w^n \text{ mm WS oder}$$

$$\Delta p = a \cdot \gamma \cdot h \cdot w^n \cdot 10^{-3} \text{ at.}$$

Hierbei sind  $a$  und  $n$  Konstanten, die von der Form und Größe des Schüttgutes abhängen,  $h$  die Dicke der geschütteten Schicht in  $m$ ,  $\gamma$  das spez. Gewicht des Gases in  $\text{kg/m}^3$  und  $w$  die auf den leeren Rohrquerschnitt bezogene

<sup>x)</sup> siehe Chemie-Ingenieur Band I, 1. Teil S.132 und Die Wärme, 1928, S.301.

Strömungsgeschwindigkeit des Gases in m/sek.

In Abb.7 sind  $n$  und  $a$  über dem „reduzierten Korndurchmesser“ aufgetragen, das ist der Korndurchmesser eines gedachten Vergleichsstoffes, der lauter gleich große Körner und bei gleicher Schütthöhe und gleicher Gasgeschwindigkeit denselben Widerstand hat wie der zu untersuchende Stoff. Dabei gelten  $n_s$  und  $a_s$  für Schüttgut von scharfkantiger, unregelmäßiger Form (z.B. Koks), während  $n_k$  und  $a_k$  für kugelförmigen Schrot gelten. Für zylindrische Pillen mit  $h = d$  wird man in erster Annäherung für den „reduzierten Korndurchmesser“  $d_r$  setzen können

$$d_r \approx \frac{1}{2} (d + d\sqrt{2}) \text{ oder} \\ d_r \approx 1,2 \cdot d.$$

Damit ergeben sich mit dem reduzierten Durchmesser  $d_r$  etwa dieselbe Anzahl Strömungskanäle mit derselben mittleren Größe wie bei Pillen mit  $h = d$ .

Für Pillen von  $d = 3; 5$  und  $9$  - Durchmesser ergibt sich dann  $d_r = 3,6; 6,0$  und  $10,8$  mm. Außerdem ist zu beachten, daß die glatten, regelmäßigen Pillen keinen so hohen Widerstand ergeben wie scharfkantiges, unregelmäßiges Schüttgut. Es wird sich also für Pillen von  $d_{\text{mm}}$  Durchmesser etwa ein Verlauf ergeben, der den Kurven  $n_p$  und  $a_p$  entspricht, wobei die Abszisse den Pilleddurchmesser  $d$  bedeuten soll. Damit erhält man folgende Werte für

$d = 3$ mm	$n_p = 1,57$	$a_p = 101$
5 mm	1,64	60
9 mm	1,77	22.

Man erkennt hieraus bereits die Genauigkeit der folgenden Berechnungen, deren absolute Werte von der Wirklichkeit schätzungsweise um 10 bis 30 % abweichen können. Schließlich kommt es aber im vorliegenden Fall weniger auf absolute Werte sondern vielmehr darauf an, in welcher Größenordnung der Einfluß des Pilleddurchmessers liegt. Versuche zur genauen Bestimmung des Druckabfalles beim Strömen eines Gases durch geschüttete Pillen sind in Vorbereitung.

Mit den oben ermittelten Werten für  $n_p$  und  $a_p$  wurden für Pillen von 3; 5 und 9 mm Durchmesser für Geschwindigkeiten von 0,1 bis 1,6 m/sek. die Zahlenwerte für den Ausdruck

$$\frac{\Delta p}{\gamma \cdot h} = 10 \cdot a \cdot w^n$$

berechnet. Das Ergebnis der Rechnung zeigt Tafel 4 und Abb.8 und 8a.



Tafel 4.

$$\frac{\Delta p}{\gamma \cdot h} = 10 \cdot a \cdot w^n = f(w, d)$$

Gasgeschwindigkeit w m/sek.	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	Pillendurchmesser d <sub>mm</sub>
	26,95	80	237,6	450,5	708	1010	1370	1708	2100	3
$\frac{\Delta p}{\gamma \cdot h}$	13,7	42,7	133,2	258	414,8	600	804	1043	1295	5
	3,7	12,7	43,3	88,5	148,5	220	303	398	503	9

Mit diesen Werten läßt sich nun der Druckabfall im 800<sup>er</sup> Jsobutyllofen und zum Vergleich auch im 500<sup>er</sup> und 800<sup>er</sup> Methanolofen für verschiedene durchströmende Gasmengen berechnen. Die Abmessungen der Füllräume, die aus einem Ringraum mit den Durchmessern d<sub>1</sub> und d<sub>2</sub> mm, entsprechend dem leeren Strömungsquerschnitt f m<sup>2</sup> und der Füllhöhe h m bestehen, gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

	d <sub>1</sub> mm	d <sub>2</sub> mm	h m	f m <sup>2</sup>
800 <sup>er</sup> Jsobutyllofen	125	600	11	0,2705
500 <sup>er</sup> Methanolofen	125	360	7,2	0,0895
800 <sup>er</sup> Methanolofen	210	600	10,7	0,2481

Das Kreislaufgas hat im Mittel folgende Zusammensetzung:

	Jsobutyl	Methanol
CO	19 %	22 %
H <sub>2</sub>	68 "	69 "
CH <sub>4</sub>	3,5 "	2 "
CO <sub>2</sub>	2,5 "	2 "
N <sub>2</sub>	7,0 "	5 "

Damit ergeben sich folgende scheinbare Molekulargewichte, Gaskonstanten und spezifischen Gewichte (bei 240 atü und 350° C):

Jsobutyl-Kreislaufgas

$$M = 10,30$$

$$R = 82,4$$

$$\gamma = 46,8 \text{ kg/m}^3$$

Methanol-Kreislaufgas

$$M = 10,14$$

$$R = 83,5$$

$$\gamma = 46,2 \text{ kg/m}^3$$

Für verschiedene Gasmengen in Nm<sup>3</sup>/h (15°, 735 m) ergeben sich dann die in Tafel 5 zusammengestellten Werte für den Druckabfall Δ p.

Tafel 5.  
Druckabfall  $\Delta p$  mm WS.

<u>800<sup>er</sup> Jsobutyl-Ofen</u>					
Gasmenge Nm <sup>3</sup> /h	15 000	30 000	40 000		Pillendurchmesser d mm
Gasgeschwindigkeit w m/sek.	0,139	0,278	0,371		
	23 200	67 000	109 200		3
$\Delta p$ mm WS	12 100	36 600	59 700		5
	3 090	11 600	19 300		9
<u>500<sup>er</sup> Methanol-Ofen</u>					
Gasmenge Nm <sup>3</sup> /h	20 000	30 000	40 000		Pillendurchmesser d mm
Gasgeschwindigkeit w m/sek.	0,56	0,84	1,115		
	133 000	254 300	396 000		3
$\Delta p$ mm WS	76 500	149 600	238 000		5
	22 500	53 900	89 900		9
<u>800<sup>er</sup> Methanolofen</u>					
Gasmenge Nm <sup>3</sup> /h	80 000	100 000	120 000	140 000	Pillendurchmesser d mm
Gasgeschwindigkeit w m/sek.	0,806	1,008	1,21	1,41	
	354 000	505 000	668 000	866 000	3
$\Delta p$ mm WS	208 000	302 000	401 000	511 000	5
	74 200	112 400	152 300	198 000	9

Die Ergebnisse von Tafel 5 sind in den Abbildungen 9 bis 11 in Schaubildern dargestellt. Man erkennt den verhältnismäßig geringen Druckabfall im 800<sup>er</sup> Jsobutyllofen infolge der niedrigen Gasgeschwindigkeit gegenüber dem hohen Druckabfall in den beiden Methanolöfen, die bedeutend höhere Gasgeschwindigkeiten aufweisen. Beim 800<sup>er</sup> Jsobutyllofen ist der Übergang zu Pillen von 3 mm Durchmesser mit Rücksicht auf den zulässigen Druckabfall im Ofen möglich, während sich bei den Methanolöfen bereits beim Übergang zu 5 mm-Pillen eine unzulässige Steigerung des Druckabfalles ergibt.

C. Einfluß der Pillengröße auf die Ausbeute von 800<sup>er</sup> Jsobutylöfen.

Beim Übergang von 9 mm auf 5 mm-Pillen stieg im 800<sup>er</sup> Jsobutyllofen die Ausbeute von 17 auf 27 t/ato. Da die Kontaktmenge in beiden Fällen dieselbe ist, ist diese Steigerung auf die Vergrößerung der Oberfläche durch Anwendung kleinerer Pillen zurückzuführen. Die Vergrößerung der Oberfläche

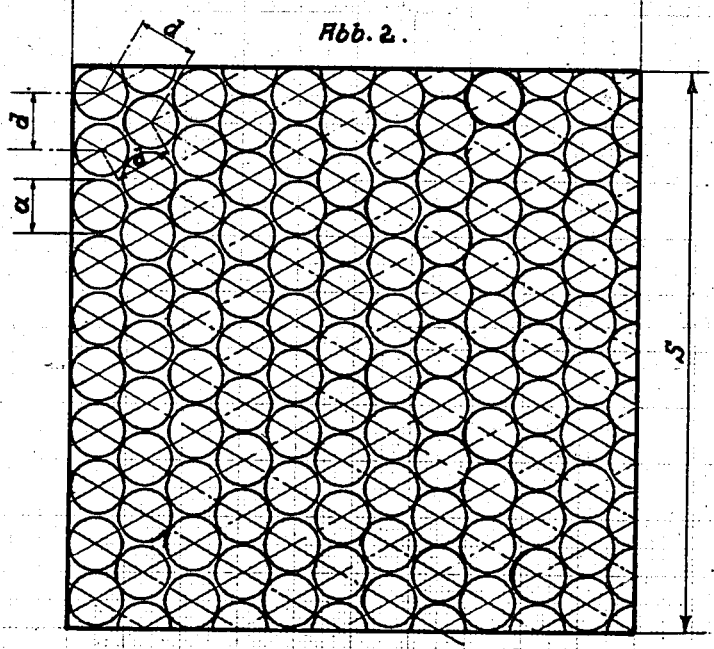
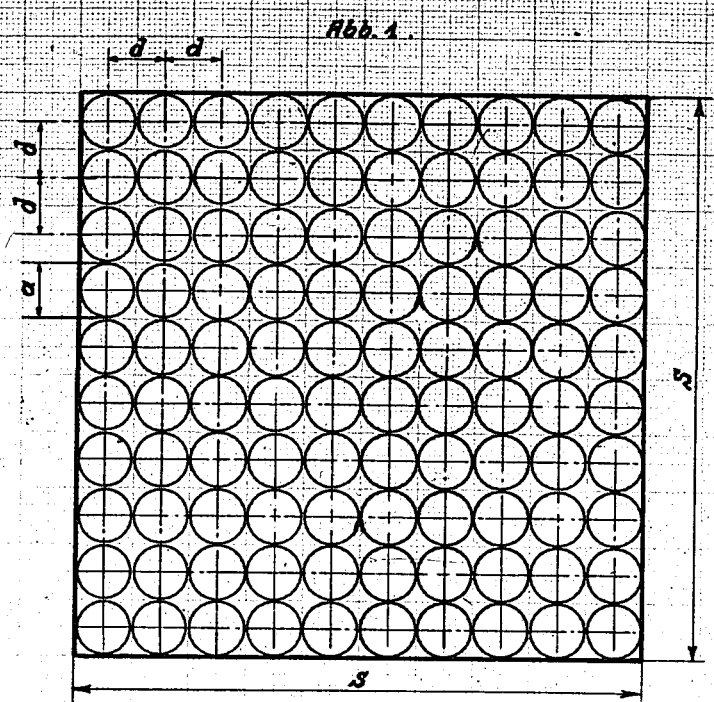
auf das 1,8-fache brachte eine Leistungssteigerung auf das 1,59-fache. Nimmt man linearen Zusammenhang zwischen Ausbeute und Oberfläche an, so lassen sich bei einiger Vorsicht Voraussagen über die Steigerung der Ausbeute beim Übergang zu noch kleineren Pillendurchmessern machen. Zu diesem Zweck ist in Abb.7 über der Oberfläche die Ausbeute in tato für 9 und 5 mm Pillen aufgetragen. Verbindet man die beiden Punkte durch eine Gerade und extrapoliert, so erhält man den in Abb.8 dargestellten Zusammenhang zwischen Pillendurchmesser und Ausbeute. Man erkennt die bedeutende Steigerungsmöglichkeit beim Übergang zu Pillen sehr kleinen Durchmessers. Man muß sich dabei aber sehr hüten, sich zu zu weitgehenden Schlüssen verleiten zu lassen, denn die Kurve ist aus nur zwei Erfahrungswerten ermittelt. Schon aus dem Charakter der Kurve, der der Gleichung

$$A = m + \frac{n}{d}$$

entspricht, wobei m und n Konstanten sind, erkennt man, daß die Ausbeute in Wirklichkeit wahrscheinlich nicht so sehr zunimmt, wie die Kurve zeigt. Außerdem ist zu bedenken, daß beim Übergang zu kleineren Pillen auch entsprechend mehr Berührungspunkte vorhanden sind, die in Wirklichkeit Berührungsflächen sind, die dem Gas den Zutritt verwehren und damit eine effektiv kleinere aktive Oberfläche ergeben. Innerhalb enger Grenzen bis vielleicht herunter zu 3 mm Durchmesser läßt sich aber vermuten, daß die Abweichungen von dem erwarteten Verlauf nicht zu groß sein werden. Der Übergang von 9 auf 3 mm-Pillen mit einer Oberflächenvergrößerung auf das 3-fache würde dann eine fast 2,5-fache Steigerung der Ausbeute auf 41,6 tato bringen. In Abb.8 ist noch das Verhältnis der Ausbeuten  $\frac{A_x}{A_9}$  bei verschiedenen Durchmessern  $d = x$  bezogen auf  $d = 9$  mm  $\phi$  dargestellt.

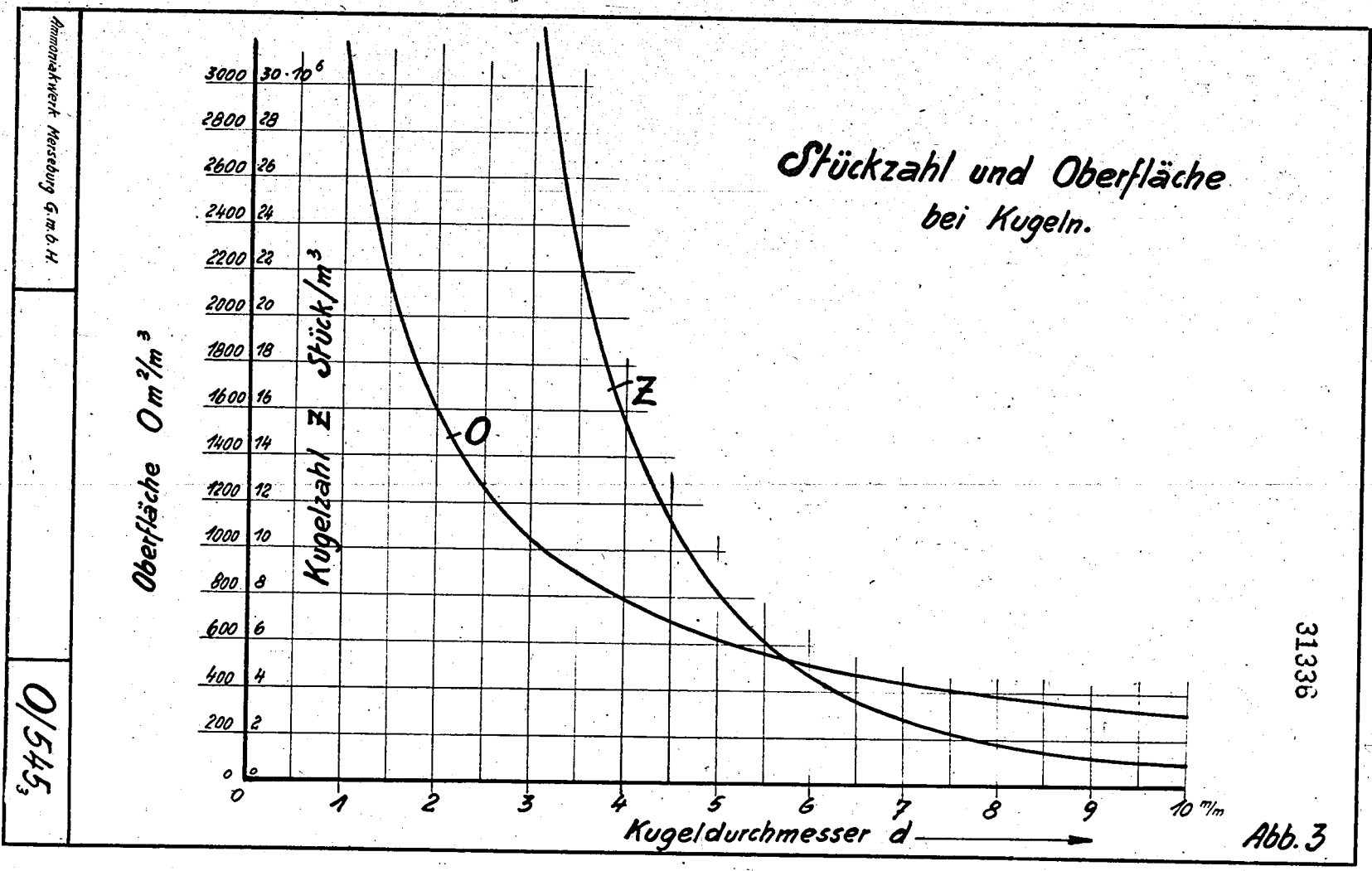
Göbel

62335



8. 9. 37. 15 Kontrol

0/545<sub>1.2</sub>



Annanachwerk Messung G.m.b.H.

0/545

Annanachwerk Messung G.m.b.H.

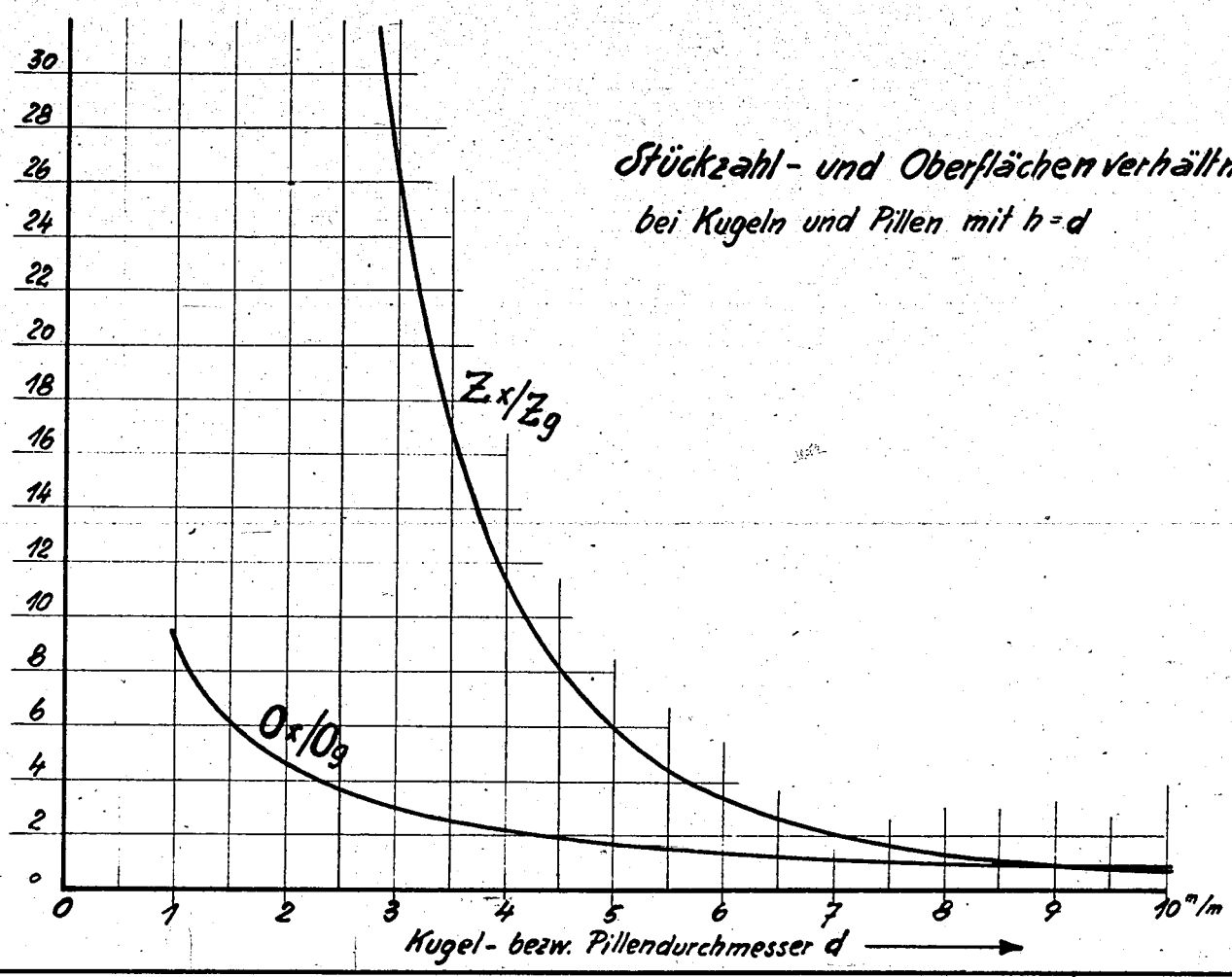
0/545



Arbeitswerk Messung G.m.b.H.

0/545

Stückzahlverhältnis  $Z_x/Z_g$  und Oberflächenverh.  $O_x/O_g$



31337

Abb. 4

Arbeitswerk Messung G.m.b.H.

0/545

31337

Apromatwerk Messelburg G.m.b.H.

0/545

437/1914

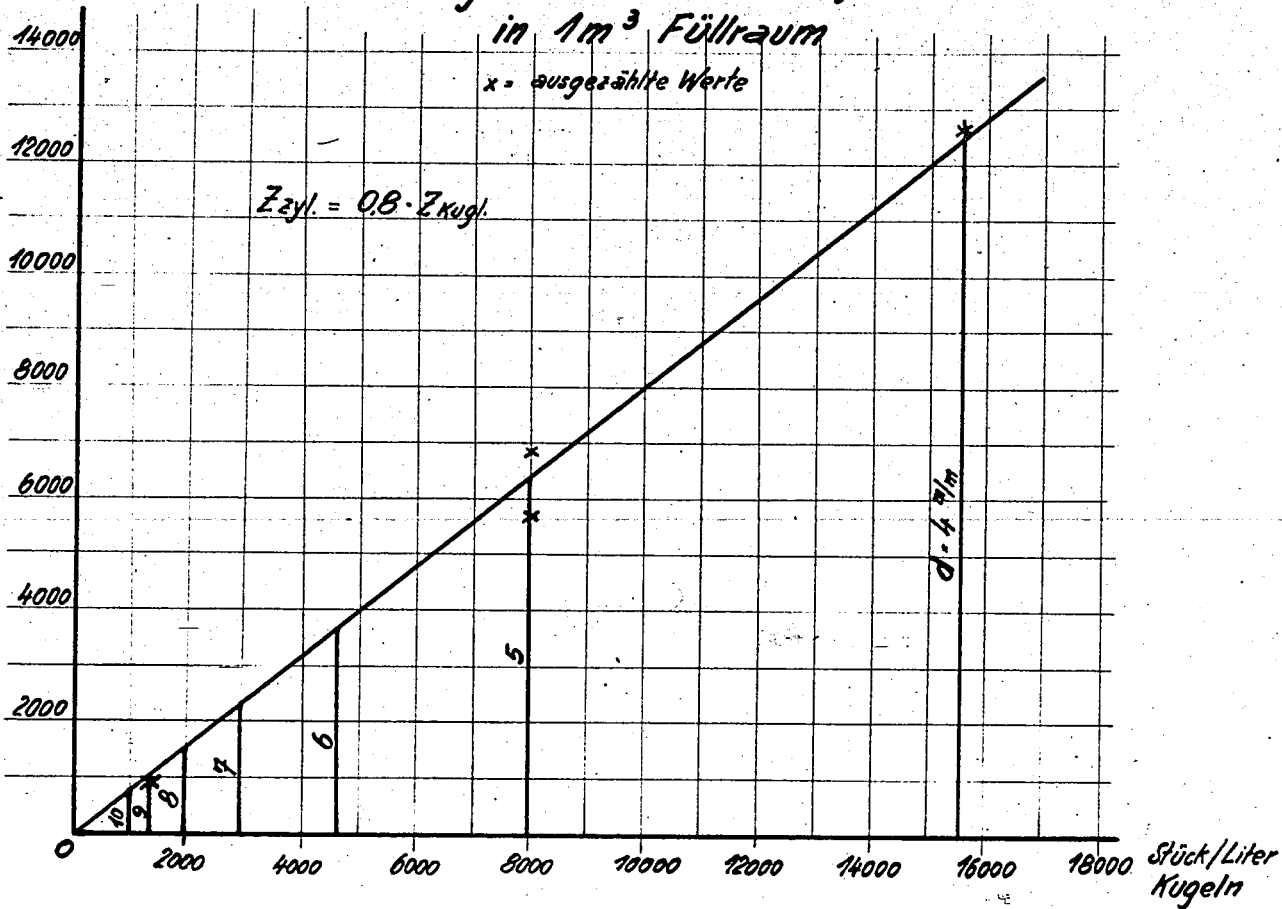
Stück/Liter

### Ermittlung der Stückzahl von zyl. Pillen in $1\text{m}^3$ Füllraum

x = ausgezählte Werte

$$Z_{\text{zyl.}} = 0,8 \cdot Z_{\text{kugl.}}$$

zyl. Pillen



31338

Abb. 5

Apromatwerk Messelburg G.m.b.H.

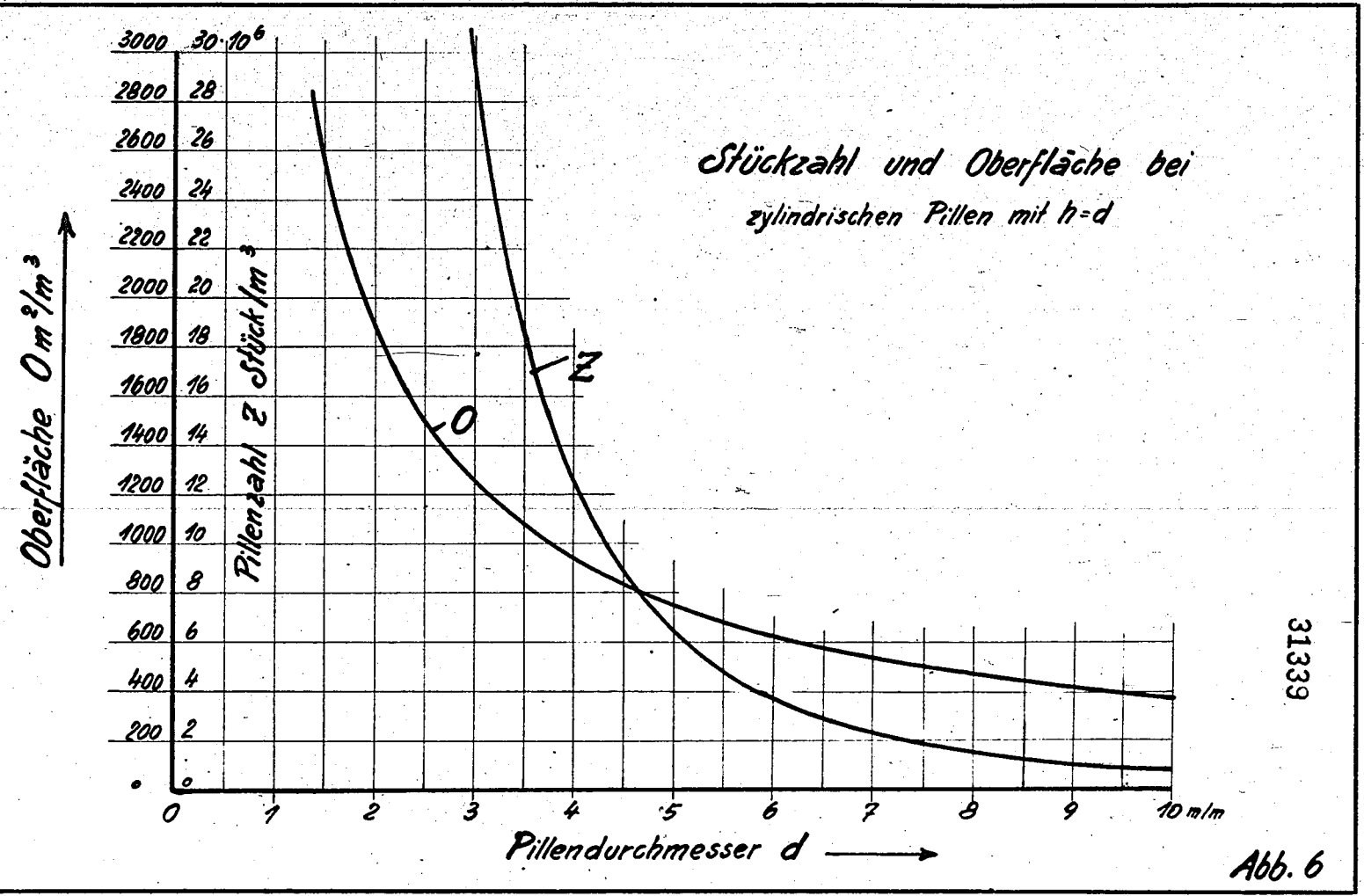
Oberfläche  $0\text{m}^2/\text{m}^3$

0/545

437/1914

Ammoniakwerk Neuss a. G. m. b. H.

0/545/6



31339

Abb. 6

31340

### Werte $a$ und $n$ der Ramsin'schen Formel für den Druckabfall in Schüttgut

$n_s$  und  $a_s$  für scharfkantige, grobe Güter

$n_k$  und  $a_k$  für Schrotkugeln

$n_p$  und  $a_p$  für Pillen (gemittelt)

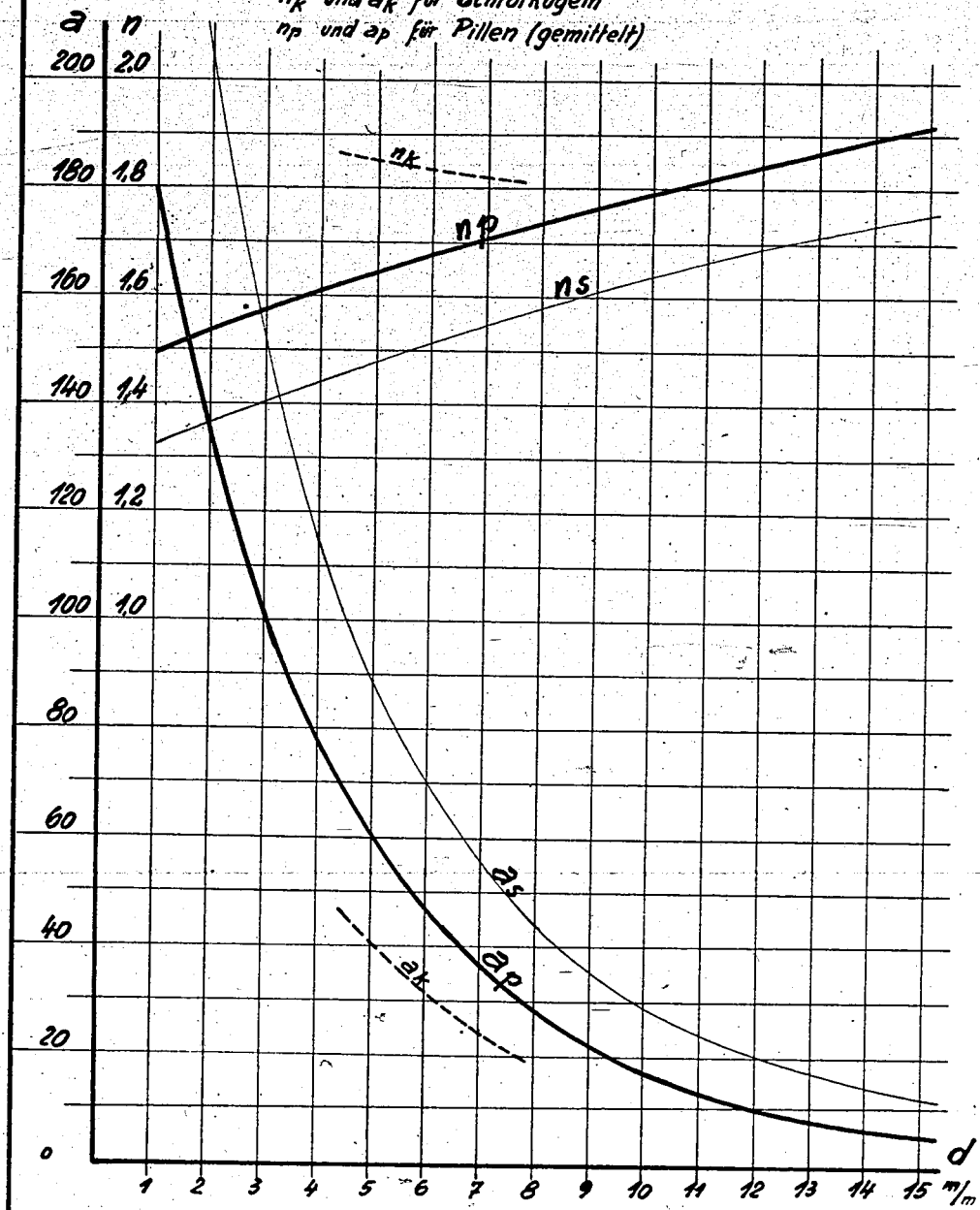
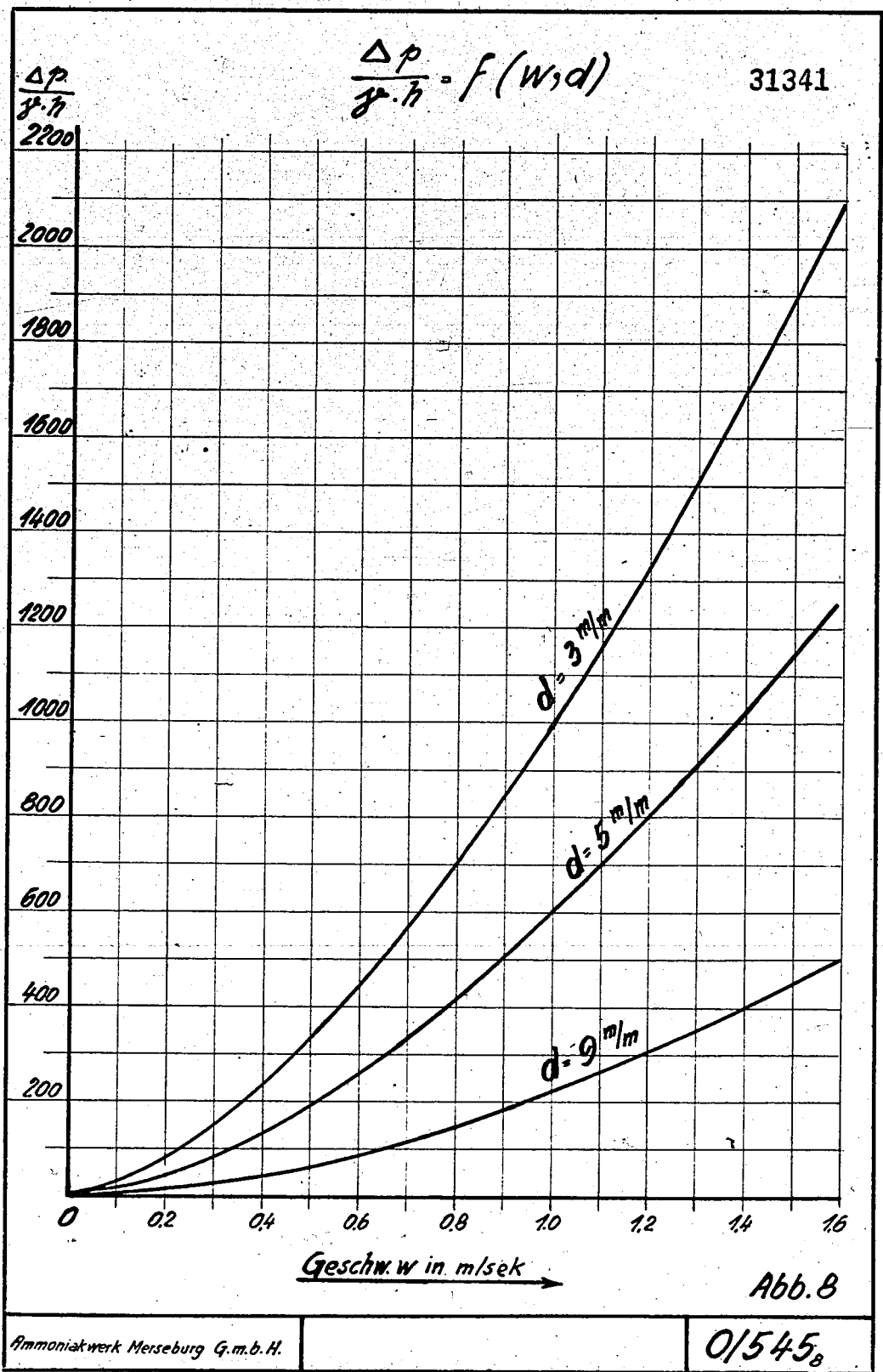


Abb. 7

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

0/545<sub>7</sub>





31342

$$\frac{\Delta p}{\rho \cdot h} = f(w, d)$$

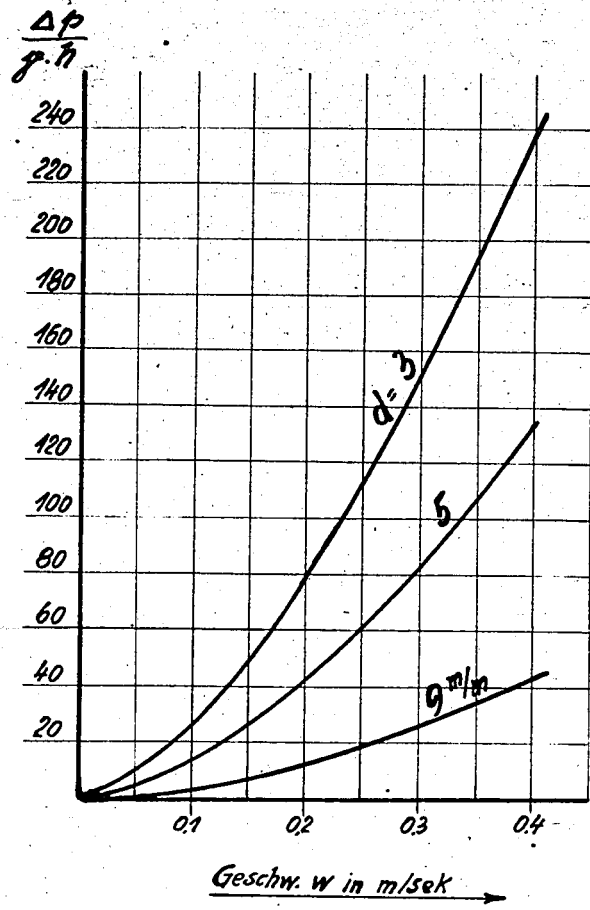


Abb. 8a

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

01545<sub>8a</sub>

Chemisch-Technische Werke Merseburg G.m.b.H.

0/545,

### Druckabfall $\Delta p$ at im 800er Isobutylofen.

$p = 240 \text{ atü}$   
 $t = 350^\circ \text{C}$

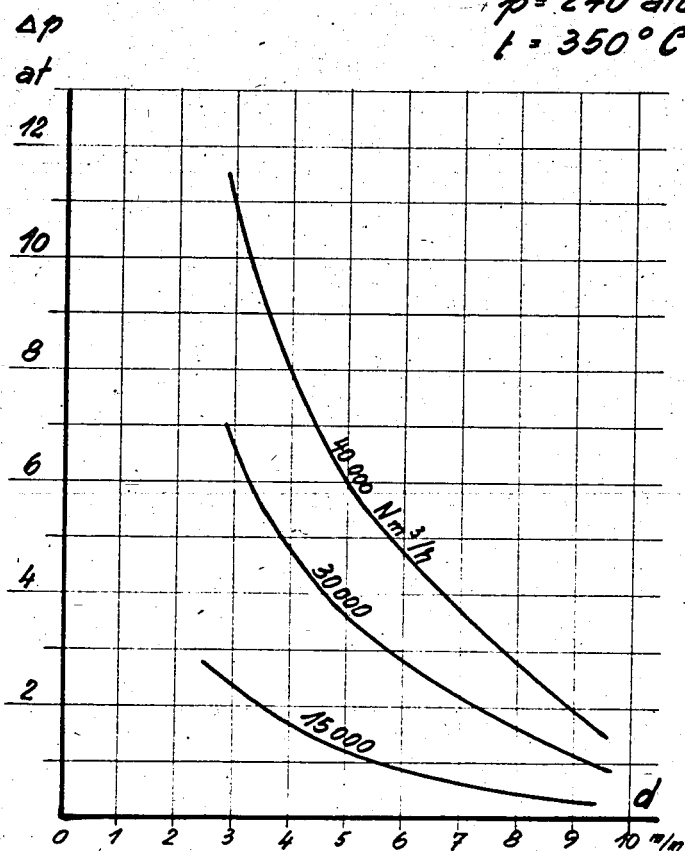
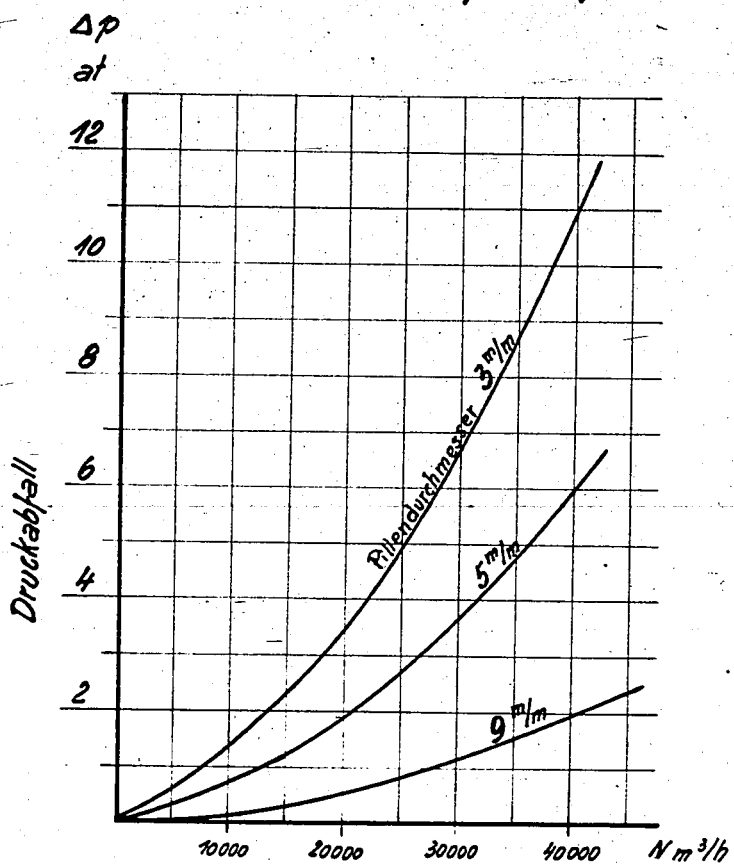


Abb. 9

31343

Druckabfall  $\Delta p$  at im  
500er Methanofen.

31344

$p = 240 \text{ atü}$   
 $t = 350^\circ \text{C}$

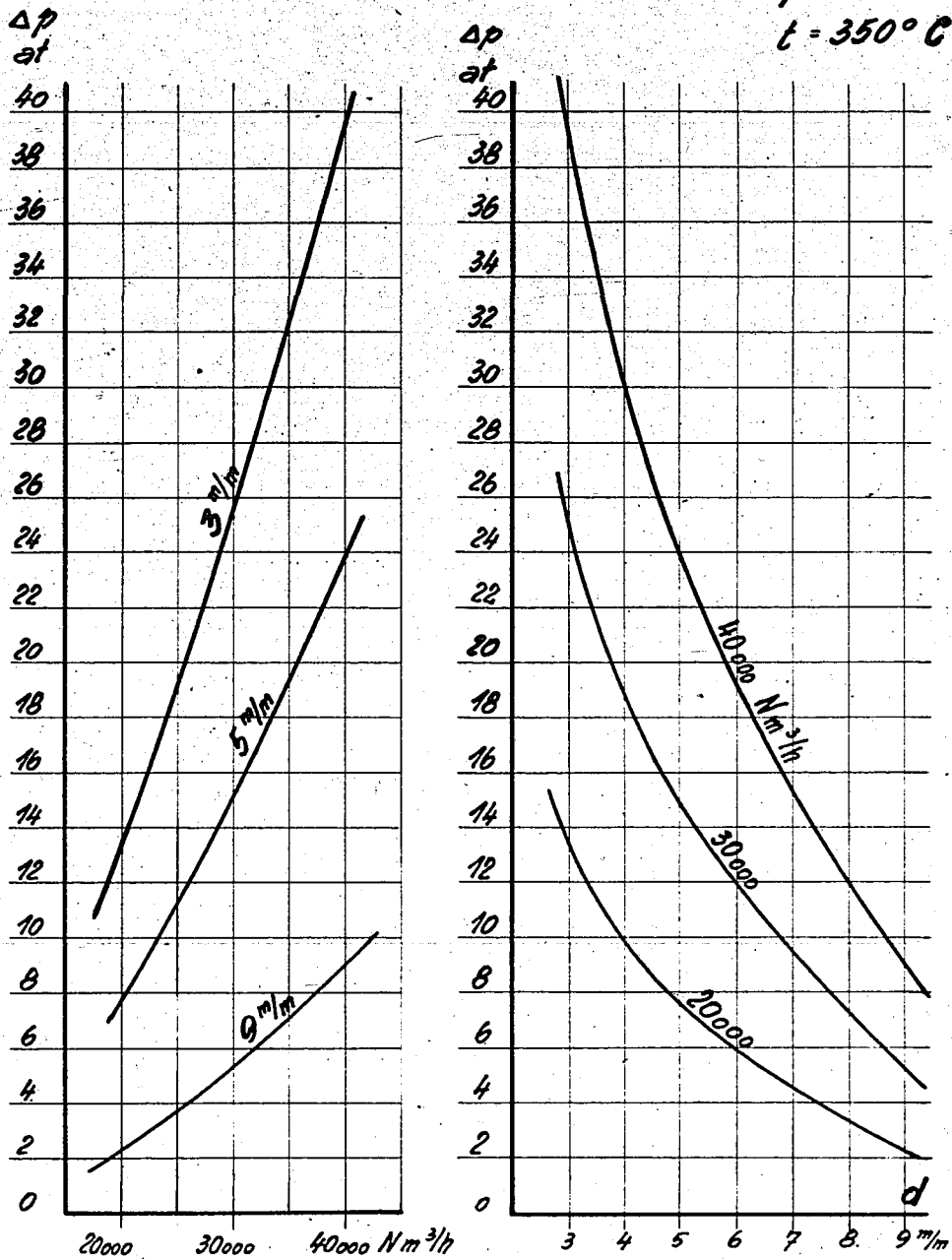


Abb. 10

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

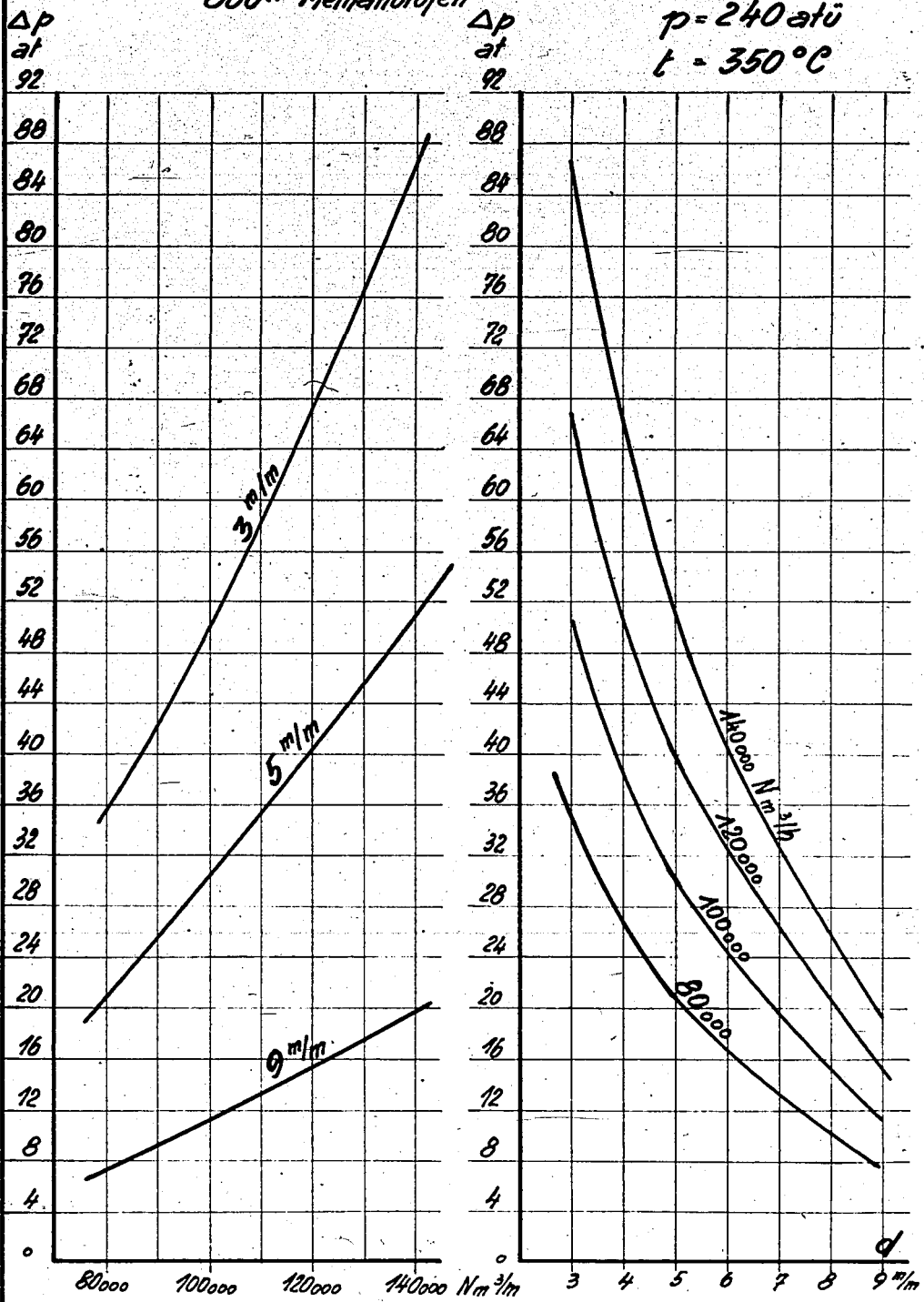
0/545<sub>10</sub>

12.27 Kaiser

Druckabfall  $\Delta p$  at im  
800er Methanolofen

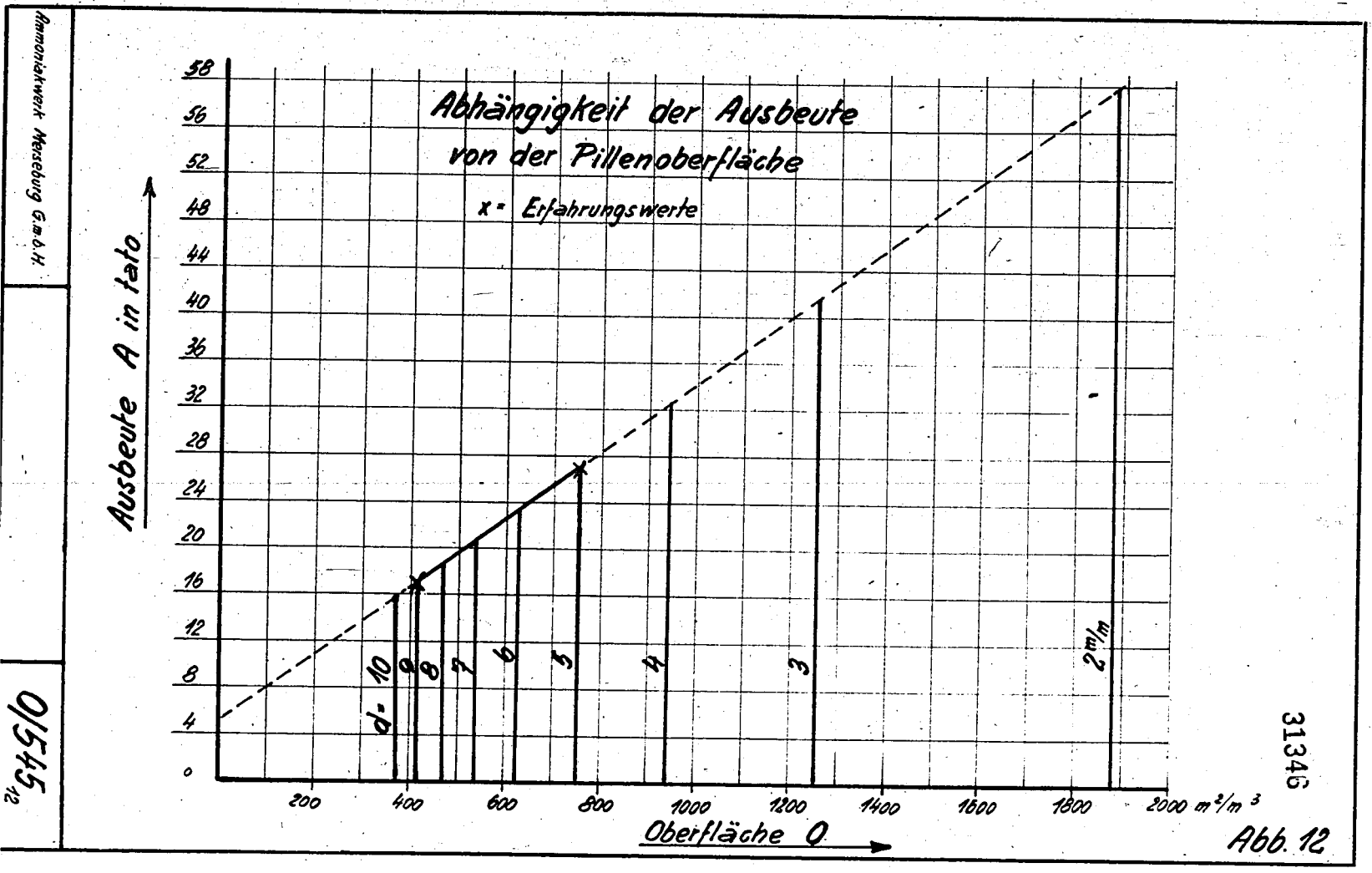
Abb. 11  
31345

$p = 240 \text{ atü}$   
 $t = 350^\circ \text{C}$



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

0/545<sub>11</sub>



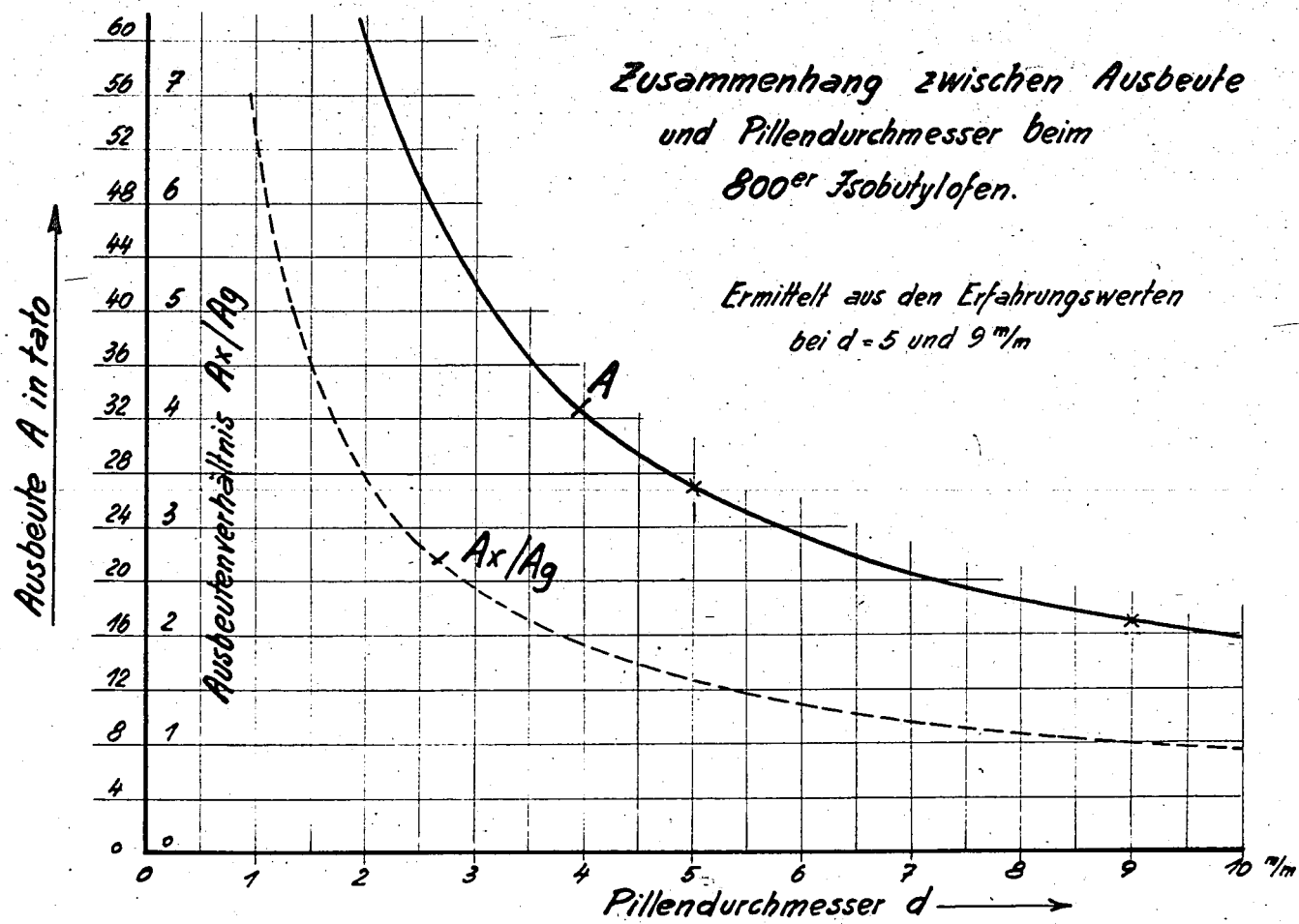
Ammanikwerk Meseburg G.m.b.H.

0/545<sub>12</sub>

Ammanikwerk Meseburg G.m.b.H.

0/545<sub>12</sub>





31347

Abb. 13

31348

*Darstellung von Estern*

17. 11. 39.

Darstellung von Estern des Iso-Propylalkohols, sek.-Butylalkohol und Amyl-Alkohol mit Essig-, Propion- u. Buttersäure.

Das Ziel der Arbeit ist die Herstellung von i.-Propylacetat, sek.-Butylacetat, Amylacetat, i.-Propylpropionat, sek.-Propylpropionat, i.-Propylbutyrat und sek.-Butylbutyrat. i.-Propylalkohol und sek.-Butylalkohol werden im eigenen Betrieb in größter Reinheit wassrefrei hergestellt. Die Eigenerzeugung von Amylalkohol, Propionsäure und Buttersäure wird gegebenenfalls später aufgenommen. Die Essigsäure wird eingekauft. Die erzeugten Ester sollen möglichst rein sein, insbesondere frei von Säure, Alkohol und Wasser; ihre Herstellung soll tunlichst auf kontinuierliche Wege erfolgen.

Die bekannte Veresterungsreaktion  $\text{Alkohol} + \text{Säure} = \text{Ester} + \text{Wasser}$  strebt einem Gleichgewicht zu, das durch das Massenwirkungsgesetz bedingt ist. Die Reaktion verläuft bei praktisch anwandbaren Konzentrationen von Alkohol und Säure niemals quantitativ. Aus dem resultierenden Gemisch von Alkohol, Säure, Ester und Wasser läßt sich der Ester nicht durch eine einfache Destillation erhalten. Dies ist bedingt durch das Auftreten von konstant siedenden Gemischen zwischen den vier Reaktionsteilnehmern. Die genaue Kenntnis der verschiedenen möglichen azeotropen Gemische ist die Voraussetzung für die Lösung der oben gestellten Aufgabe. Unter geschickter Ausnutzung dieser Azeotropen läßt sich der Ester anreichern und endlich rein darstellen.

Die azeotropen Gemische ; Dreiecksdiagramme.

Die Ermittlung der Azeotropen geschieht durch Destillation der Gemische von zwei oder drei Komponenten an einer Füllkörperkolonne deren Anordnung und Maße aus Abbildung I zu ersehen sind. Zum Einsatz gelangen etwa 250 ccm Gemisch. Die Methodik soll an zwei Beispielen erläutert werden.

Man gibt i.-Propylpropionat mit Wasser zusammen und unterwirft das Gemisch einer Destillation-. Bei jeweils 5 ccm Destillat wird die Temperatur abgelesen. Je 15 ccm Destillat werden zu einer Fraktion zusammengefaßt und zur Analyse aufbewahrt. Trägt man die Destillatmengen als Abszisse und die zugehörigen Temperaturen als Ordinate in einem Koordinatensystem auf, so erhält man eine Siedekurve (Syst. Nr. 8).

In unserem Beispiel steigt die Temperatur schnell auf 85,2°, um dort lange Zeit konstant zu bleiben. Bei 200 ccm macht die Kurve einen scharfen Knick. Die Temperatur steigt auf 100°, dem Siedepunkt des Wassers, um hier wiederum konstant zu ~~bleiben~~ zu bleiben. Die einzelnen Proben, die während der konstanten Temperatur von 85,2° anfallen, werden analysiert. Die Analyse ergibt in unserem Beispiel 85, % Ester und 15 % Wasser. Der Versuch zeigt also, daß 1.-Propylpropionat mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, das bei 85,2° siedet und sich aus 85 % Ester und 15 % Wasser zusammensetzt.

Mischt man 1.-Propylpropionat mit Alkohol und Wasser und nimmt die Siedekurve auf (System Nr.14), so erkennt man 2 Gemische:

Das erste bei 80,2°, das zweite bei 85,2°. Ersteres besteht nach der Analyse aus 48,0 % Ester, 40,0 % Alkohol und 12,0 % Wasser. Das zweite ist identisch mit dem obenbeschriebenen Gemisch 1.-Propylpropionat-Wasser.

Es gibt nun Gemische, die sich in 2 Schichten trennen; z.B. das Azeotrope 1.-Propylpropionat-Wasser. Die obere Schicht ist hier fast reiner Ester, die untere Schicht fast reines Wasser. Andere Gemische dagegen sind homogen wie etwa das ternäre Gemisch 1.-Propylpropionat-1.-Propylalkohol-Wasser.

Nach dieser hier kurz skizzierten Methode wurden die einzelnen Kombinationen systematisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Die Zahl der ersten Spalte gibt die Systemnummer an, die bei den folgenden Ausführungen der Kürze und der Übersichtlichkeit halber zur Bezeichnung der einzelnen azeotropen Gemische verwandt wird. In der zweiten Spalte findet man den Grundstoff und in der dritten Spalte die Stoffe verzeichnet, die mit dem Grundstoff gemischt sind. Die Siedepunkte in Spalte 4 sind alle auf 760 mm Hg umgerechnet; nach der Formel:

$$\text{Korrektur} = 0,00012 (760-p) (273+t)$$

(Young-Prahl, Theorie und Praxis der Destillation, Berlin 1932)  
Die letzte Spalte verweist auf einige Literaturstellen. Für die meisten Systeme ist eine Siedekurve beigegeben, die man unter der betreffenden Systemnummer findet.

Für die ternären Gemische Ester-Alkohol-Wasser sind Dreiecksdiagramme aufgenommen worden. Aus diesen Diagrammen kann man ersehen, ob ein Gemisch bestimmter Zusammensetzung inhomogen oder homogen ist, d.h., ob es zwei Schichten bildet oder nicht.

POOR  
COPY

10

POOR  
COPY

Die Aufnahme der Dreiecksdiagramme wird folgendermaßen durchgeführt: Man stellt eine Reihe von Alkohol-Estergemischen her, angefangen von einem Gewichtsteil Alkohol gemischt mit neun Gew.-Teilen Ester bis zu einem Gew.-Teil Ester gemischt mit neun Gew.-Teilen Alkohol. Zu den einzelnen Gemischen gibt man bei genau 20° aus einer Bürette Wasser zu, bis die Probe eine Trübung zeigt, die auch bei kräftigem Schütteln nicht mehr verschwindet. Auf diese Weise ermittelt man eine Reihe von Punkten, die an der Grenze der Homogenität liegen. Bestimmt man noch die Löslichkeit von Ester im Wasser und von Wasser im Ester, so kann man aus den erhaltenen Werten das gesamte Dreiecksdiagramm aufstellen.

#### Analyse der Azeotropen.

Für die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten eines Systems braucht man in der Hauptsache zwei Bestimmungsmethoden, die Verseifungszahl (VZ) und die Hydroxylzahl (OHZ) (Ber.70. 2553).

#### 1. System Ester-Wasser.

Handelt es sich um die Analyse eines Esters, der wenig Wasser gelöst enthält, ermittelt man durch die VZ den Prozentgehalt an Ester. Die Differenz zu 100 ergibt dann den Wassergehalt. Vermutet man die Anwesenheit von etwas Alkohol, so behandelt man zur Entfernung des Wassers die Probe mit geglühtem Kaliumsulfat oder mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Durch Bestimmung der OHZ erhält man den Alkoholgehalt. Dieser Wert ist dann vom Wasser abzuziehen. Es ist auch möglich, das Wasser durch die OHZ zu bestimmen. Allerdings gilt dies nur für geringe Wassergehalte. In dem Wasser der unteren Schicht bei dem System Ester-Wasser bestimmt man durch die VZ den Estergehalt.

#### 2. System Ester-Alkohol.

Die VZ ergibt den Estergehalt, die OHZ den Alkoholgehalt. Bei wasserfreien Proben müssen sich beide Werte, von Analysenfehlern abgesehen, zu 100 ergänzen. Ist aber noch wenig Wasser vorhanden, so wird dies bei der OHZ mitbestimmt. In diesem Falle ermittelt man anschließend an die OHZ-Bestimmung noch die VZ des bei der OHZ-Bestimmung gebildeten Esters. Aus der Differenz kann man den Alkoholgehalt ermitteln.

#### 3. System Ester-Alkohol-Wasser.

Die Analyse dieses ternären Gemisches ist nicht einfach. Die Methodik schließt viele Fehlermöglichkeiten in sich ein. Die VZ ergibt zwar einwandfrei den Estergehalt, die große Wassermengen jedoch bedingen einen großen Fehler bei der OHZ-Bestimmung, sodaß



diese Methode allein keine einwandfreien Werte liefert. Das Wasser läßt sich aber einigermaßen genau durch Aussalzen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat bestimmen. In der wasserfreien Probe gibt dann die OHZ den Alkoholgehalt. Leichter kann man noch dadurch zum Ziele kommen, daß man durch Zusatz von Wasser den Trübungspunkt ermittelt. Die aufgestellten Dreiecksdiagramme geben dann die Werte für das durch Wasserzusatz neuerhaltene Gemisch an. Aus dem Estergehalt der ursprünglichen Probe und der zugesetzten Wassermenge läßt sich durch einfache Rechnung die Zusammensetzung der Probe ermitteln.

#### Allgemeines über die Veresterung. Katalysatoren.

Die Reaktion zwischen Alkohol und Säure geht selbst beim Kochen sehr langsam. Zur Beschleunigung setzt man Katalysatoren zu. Als solche eignen sich besonders Schwefel- und Phosphorsäure. Auch die sauren Salze dieser Säuren sollen nach Angaben der Literatur geeignet sein. Bei unseren Versuchen wurden nur die beiden Säuren als Katalysatoren verwandt. Man kann jedoch keiner vor der anderen einen Vorrang einräumen, wenn man die Katalysatorwirkung allein betrachtet. Aus Korrosionsgründen allerdings ist die Phosphorsäure im technischen Betrieb geeigneter. Versuche haben gezeigt, daß V4A-Stahl gegen Phosphorsäure als Katalysator beständig ist, während Schwefelsäure erhebliche Korrosionswirkung zeigt. Bis zu einer gewissen Grenze bewirken größere Katalysatormengen eine steigende Beschleunigung der Reaktion. Das Optimum an Katalysator kann aber nicht ausgenutzt werden, weil die großen Säuremengen eine Olefinabspaltung in der Alkoholmolekel bewirken. Besonders der sek.-Butylalkohol ist in dieser Beziehung recht empfindlich. Mengen bis zu 2 Gew.-Prozent sind jedoch unbedenklich. Unsere Versuche ergaben, dass bei dieser Konzentration die Olefinabspaltung nur gering ist. Für drei Mol sek.-Butylalkohol während 6 Stunden 1/175 Mol.

Zur Verschiebung des Estergleichgewichtes wendet man entweder Alkohol oder Säure im Überschuss an. Es zeigte sich jedoch, dass ein Überschuss an Säure günstiger ist, als ein Überschuss an Alkohol. Es besteht die Möglichkeit, dass die H<sup>+</sup>Ionen der organischen Säure ebenfalls eine katalytische Wirkung ausüben. Dazu kommt aber noch der Umstand, dass die azeotropen Siedepunkte zwischen Säure und Wasser erheblich höher liegen, als die azeotropen Siedepunkte Alkohol-Wasser. Dadurch wird die Temperatur im Veresterungsgemisch erhöht. Die Temperaturerhöhung bewirkt aber ihrerseits eine Beschleunigung der Veresterung.

**Spezielle Darstellungsmethoden.**

**1. 1.-Propylacetat.**

In dem Kolben (1), der aus Figur 2 ersichtlichen Apparatur, füllt man ein Gemisch von 12 Mol konz.Essigsäure und 2 Mol 1.-Propylalkohol. Als Katalysator gibt man 2 Gew.% Phosphorsäure zu. Das Gemisch wird etwa eine Stunde gekocht, ohne Destillat abzuziehen. Dies erreicht man durch Schließen des Hahnes(3b). Hierdurch leitet man die Veresterung ein und erhält zu Beginn des kontinuierlichen Betriebes einen kleinen Vorrat an Ester. Über die mit Raschigringen gefüllte Kolonne (2) gelangen die Dämpfe nach (3), wo sie mittels der Hähne (3a u.3b) ohne zu kondensieren beliebig geteilt werden können. (Die Trennung in der Gasphase ist bei einer Laboratoriums-Apparatur sehr wesentlich. Bei der Teilung eines zwei Schichten bildenden flüssigen Destillates würde ein einfacher Hahn als Abscheider wirken). Ein Teil gelangt über Kühler (4) als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne zurück. Der andere Teil gelangt über Kühler (5) in den Abscheider (6). Nach Tab.1 muß das ternäre Gemisch Syst.Nr.6 bei 76,2° abdestillieren. Da das binäre Gemisch Syst.Nr. 4 nur einen um 0,5° höheren Siedepunkt aufweist, geht ein Teil des letzteren schon mit über. Je besser aber die Fraktionierung der Kolonne und je größer der Rücklauf ist, desto mehr reines ternäres Gemisch destilliert über. Da das binäre Gemisch mehr Ester enthält als das ternäre, ist eine besonders gute Fraktionierung garnicht anzustreben. Man hält deswegen den Rücklauf am besten in mittleren Grenzen; etwa 5 Teile Rücklauf und ein Teil Destillat. Kleiner darf man den Rücklauf nicht werden lassen, weil sonst die Gefahr besteht, daß Essigsäure in das Destillat gelangt. Das übergehende ternäre Gemisch, verunreinigt mit etwas binärem, trennt sich im Abscheider in zwei Schichten: Eine obere esterreiche und eine untere wasserreiche. Aus der oberen Schicht des Abscheiders müssen zur Darstellung des reinen Esters der Alkohol und das Wasser entfernt werden. Zu diesem Zweck gelangt die obere Schicht in die 2.Kolonne (7). Hier destilliert wiederum das ternäre Gemisch Syst.Nr. 6 ab, das zum Teil als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne (7) zurückläuft, zum anderen Teil wieder in den Abscheider zurückgelangt. Dieses Destillat entfernt nicht die gesamte eingespeiste Alkoholmenge. Um den restlichen Alkohol zu entfernen, nimmt man an der Kolonne (7) in geeigneter Höhe eine Säftenfraktion ab, die in ihrer Zusammensetzung dem bei 80,1° siedenden binären Gemisch

Ester-Alkohol (Syst. Nr.5) entspricht. Das aus 52% Alkohol und 48% Ester bestehende Gemisch wird in den Kolben (1) zurückgeführt. In dem Kolben (8) sammelt sich dann der reine Ester an, der über Hahn (9) kontinuierlich abgelassen wird.

Das ternäre Gemisch, das aus dem Kolben (1) abdestilliert, enthält auf 1 Mol Ester 0,9 Mole Wasser. Bei der Veresterung entsteht aber für ein Mol Ester ein Mol Wasser. Um das gesamte Reaktionswasser zu entfernen, muss dem Veresterungskolben noch etwas Ester zugeführt werden. Dies geschieht durch das binäre Gemisch, das als Seitenfraktion der Kolonne (7) entnommen wird. Die folgende Rechnung zeigt aber, dass durch das binäre Gemisch allein nicht das gesamte Reaktionswasser abgeführt wird. Es ist darum nötig, noch einen kleinen Anteil aus der oberen Schicht des Abscheiders auf den Kopf der Kolonne (2) zu geben.

Unter der Voraussetzung, dass sich innerhalb der gesamten Apparatur das richtige Gleichgewicht eingestellt hat, nimmt man an, dass 100 Gew.-Teile Destillat aus (1) in den Abscheider gelangt sind.

(1) 100 Teile Destillat = 73,00 E + 15,00 A + 12,00 W teilen sich in:

(2) 5,5 " unt.Schicht = 0,11 E + 0,72 A + 4,67 W und

(3) 94,5 " obere " = 72,89 E + 14,28 A + 7,33 W

Diese obere Schicht gelangt nach Kolonne (7), wo das gesamte Wasser als ternäres Gemisch abdestilliert:

(4) 61,1 Teile = 44,58 E + 9,19 A + 7,33 W

als Rest verbleiben:

(5) 33,4 Teile = 28,31 E + 5,09 A + 9,0 W

Aus diesem Rest wird als Seitenfraktion der Alkohol entfernt:

(6) 9,79 Teile = 4,70 E + 5,09 A demnach verbleiben:

(7) 23,61 " = 23,61 Ester.

Bei der Bildung der 73 Teile E. in Zeile 1 entstehen ..12,7 T. W.

Durch das ternäre Gemisch werden verbraucht .....12,0 T. W.

Demnach Überschuss an Wasser ..... 0,7 T. W.

4,7 Teile E. der Seitenfraktion Zeile 6 brauchen..... 0,6 T. W.

Demnach Überschuss an Wasser..... 0,1 T. W.

Diese 0,1 Teile Wasser müssen durch einen entsprechenden Zusatz der oberen Schicht des Abscheiders entfernt werden.

Für jedes Mol abgezogenen Reinerster müssen ein Mol Essigsäure und ein Mol Alkohol aus dem Vorratsgefäß (10) in den Kolben (1) nachgefüllt werden. Dieses nachfüllen geschieht kontinuierlich.

31355

Die untere Schicht des Abscheiders wird periodisch in einer kleinen Kolonne aufgearbeitet. Dabei geht zunächst das ternäre Gemisch (6) über. Eine einfache Rechnung zeigt aber, daß der Estergehalt nicht ausreicht, um den gesamten Alkohol zu entfernen. Hierfür gibt man noch den entsprechenden Teil Reinester zu, sodaß zuletzt reines Wasser übrigbleibt.

Nach dieser Methode wird der eingeführte Alkohol quantitativ auf kontinuierlichem Wege in den Ester überführt.

In der aus Abb.2 ersichtlichen Laboratoriumskolonne wurde der Ester praktisch dargestellt. In 5 Stunden erhielten wir 720 g Reinester.

#### 2. sek.-Butylacetat.

Die Methodik zur Herstellung von sek.-Butylacetat ist die gleiche wie beim i.-Propylacetat. Auch hier destilliert ein ternäres Gemisch (Syst.Nr.20), das sich im Abscheider in zwei Schichten trennt. Abweichend vom i.-Propylacetat führt dieses Gemisch pro Mol Ester 2,29 Mole Wasser mit sich, während bei der Veresterung nur ein Mol Wasser entsteht. In diesem Falle muß man zur Entfernung des Esters noch Wasser zufügen. Dieses Wasser entnimmt man der unteren Schicht des Abscheiders. Die obere Schicht des Abscheiders gelangt in Kolonne (7), wo ihr das Wasser und ein Teil des Alkohols als ternäres Gemisch entzogen wird, das in den Abscheider zurückgelangt. Der restliche Alkohol wird auch hier als Seitenfraktion (Syst.Nr.19) entfernt. Der reine Ester wird durch Hahn(9) abgezogen. In der gleichen Geschwindigkeit, wie der reine Ester entfernt wird, fließt aus (10) ein Gemisch von Alkohol und Säure nach. Die Aufarbeitung der restlichen unteren Schicht des Abscheiders geschieht wie beim i.-Propylacetat.

Die, der beim i.-Propylacetat aufgestellten, analoge Rechnung zeigt folgende Werte:

100 Teile tern.Gemisch = 54,0 E + 27,0 A + 19,0 W teilen sich in:  
14 " unter Schicht = 0,1 E + 0,7 A + 13,2 W und  
86 " obere " = 53,9 E + 26,3 A + 5,8 W.

In der Kolonne (7) werden als ternäres Gemisch entfernt:

30,6 Teile = 16,3 E + 8,3 A + 5,8 W.

Als Seitenfraktion werden entfernt:

19,3 Teile = 1,3 E + 18,0 A. Als Rest verbleiben:

36,1 " = 36,1 Ester.

Praktisch ausgeführt wurde bei diesem Ester nur der erste Teil des Verfahrens. Die Aufarbeitung der oberen Schicht des Abschei-

ders wurde also nicht durchgeführt. In 18 Stunden erhielten wir 1 600 g obere Schicht im Abscheider (6).

3. sek.-Butylpropionat.

Die Darstellung dieses Esters schließt sich im Prinzip an die Methode zur Herstellung der beiden obigen Ester an. Auch hier destilliert zuerst ein ternäres Gemisch ab, das sich im Abscheider in zwei Schichten trennt. Die obere Schicht gelangt wieder zur Kolonne (7), ~~wann~~ wo zuerst das ternäre Gemisch destilliert zum Abscheider zurückgelangt. Als Seitenfraktion kann man in diesem Falle kein binäres Gemisch abnehmen, da das System Alkohol-Ester (Syst.Nr. 23) nicht existiert. Dafür aber kann man reinen Alkohol als Seitenfraktion abziehen, den man zum Kolben (1) zurückführt.

100 Teile Destillat = 30,0 E + 48,0 A + 22,0 W teilen sich in:  
14,8 " unter Schicht= 0,1 E + 1,9 A + 12,8 W und  
85,2 " obere " = 29,9 E + 46,0 A + 9,3 W.

Die obere Schicht gelangt zur Kolonne (7). Dort destillieren ab:  
Ternär = 12,7 E + 20,3 A + 9,3 W und  
als Seitenfraktion = 25,7 A  
Rest = 12,7 Ester.

Das aus Kolonne (2) destillierende Gemisch führt auf ein Mol Ester 5,8 Mole Wasser mit sich. Diese großen Wassermengen müssen durch die anfallende untere Schicht des Abscheiders gedeckt werden. Gegebenenfalls setzt man noch Frischwasser zu.

4. Amylacetat.

Die Herstellung von Amylacetat schließt sich in ihrer Methodik der sek.-Butylacetat-Darstellung an. Die einzelnen azeotropen Gemische sind noch nicht untersucht, sodaß über den zahlenmäßigen Verlauf der Darstellungen keine genauen Angaben gemacht werden können. Der praktische Versuch zeigte indeß die Möglichkeit der kontinuierlichen Darstellung.

5. i.-Butylbutyrat und sek.-Butylbutyrat.

Die Darstellung dieser beiden Ester kann nicht nach der bisherigen Methode erfolgen. Im Falle des sek.-Butylbutyrat hat das ternäre Gemisch (Syst.Nr.28) nur einen Gehalt von 2 % Ester. Beim i.-Propylbutyrat haben unsere Versuche die Existenz eines ternären Gemisches zwar wahrscheinlich gemacht, jedoch ~~nicht~~ <sup>liegt</sup> der Siedepunkt des Systems etwas höher, wie der Siedepunkt i.-Propylalkohol-Wasser, sodaß man höchstens undefinierte Gemische erhält.



Zur periodischen Darstellung dieser Ester kann man so verfahren, dass man nach der eingesetzten primären Veresterung den überschüssigen Alkohol mit dem gebildeten Wasser abdestilliert. Darauf destilliert das Gemisch Ester-Wasser. Von nun an setzt man so wenig Alkohol kontinuierlich zu, dass die Esterbildung schneller erfolgt, als der Alkohol abdestillieren kann. Der Säureüberschuss wird hier sehr gross gemacht. Etwa 10 Mole Säure auf ein Mol Alkohol.

Bei dieser Arbeitsweise wird dauernd ein binäres Gemisch Ester-Wasser abdestilliert, dessen Aufarbeitung keine Schwierigkeiten mehr bieten kann.

Im Falle des 1.-Propybutyrat wurde die Möglichkeit dieser Methode durch eigenen Versuche erwiesen. Etwa 4 Stunden lang wurde kontinuierlich ein Gemisch von Ester und Wasser abdestilliert. Bei unseren Versuchen war der Ester allerdings noch etwas alkoholhaltig. Die völlige Entfernung des Alkohols wurde praktisch nicht ausprobiert.

6. 1.-Propylpropionat.

Bei der Darstellung dieses Esters wird wieder ein ternäres Gemisch (syst. Nr. 10) abdestillieren. Dieses ternäre Gemisch aber ist homogen, Es wird allerdings möglich sein, durch einen geeigneten Zusatz von Wasser das Destillat in zwei Schichten zu trennen. Die obere Schicht müsste dann ähnlich wie bei den Acetaten in der zweiten Kolonne aufgearbeitet werden.

*Grimm*  
*Rampert*  
*Hügel*

TABELLE I

31358

Lfd. Nr.	Grundstoff:	gemischt mit:	Kp 760	D <sub>20</sub> obere Schicht	D <sub>20</sub> untere Schicht	Zusammensetzung Gew. %			Bemerkungen:
						Gesamtdestillat:	obere Schicht:	untere Schicht:	
1	1.-Propylalkohol	—	82,9	0,7887	—	—	—	—	Beilstein Bd. I S. 361
2	Wasser	—	80,4	0,8156	—	88 % A 12 % W	—	—	Beilstein Bd. I S. 361
3	1.-Propylacetat	—	88,9	0,8690	—	—	—	—	eigene Werte
4	Wasser	—	76,7	0,8730	0,9950	89 % E 11 % W	94 % E 6 % W	3 % E 97 % W	eigene Werte
5	1.-Propylalk.	—	80,1	0,8191	—	48 % E 52 % A	—	—	Ind. Eng. Chem. 15, 1031
6	Wasser + iso-Propylalkohol	—	76,2	0,8700	0,9800	73 % E 12 % W 15 % A	77 % E 8 % W 15 % A	2 % E 85 % W 13 % A	eigene Werte
7	1.-Propylprop.	—	110,0	0,8648	—	—	—	—	Beilstein Bd. II S. 241
8	Wasser	—	85,2	0,8750	0,9950	85 % E 15 % W	99 % E 1 % W	1 % E 99 % W	eigene Werte
9	1.-Propylalk.	—	82,3	0,7949	—	14 % E 86 % A	—	—	eigene Werte
10	Wasser + iso-Propylalkohol	—	80,2	0,8572	—	48 % E 12 % W 40 % A	—	—	eigene Werte
11	1.-Propylbutyrat	—	128,0	0,8575	—	—	—	—	Beilstein Bd. II S. 271
12	Wasser	—	91,2	0,8596	0,9980	77 % E 23 % W	99 % E 1 % W	1 % E 99 % W	eigene Werte
13	1.-Propylalk.	—	—	—	—	—	—	—	Kein azeotropes Gemisch
14	Wasser + iso-Propylalkohol	—	—	—	—	—	—	—	liegt nicht tiefer als Nr 2
15	sec.-Butylalk.	—	99,8	0,8078	—	—	—	—	Beilstein Bd. I S. 371
16	Wasser	—	87,5	0,8716	—	68 % A 32 % W	—	—	Ind. Eng. Chem. 15, 1030
17	sec.-Butylacet.	—	111,5	0,8680	—	—	—	—	Beilstein Bd. II S. 151
18	Wasser	—	86,7	0,8675	0,9930	81 % E 19 % W	98 % E 2 % W	1 % E 99 % W	eigene Werte
19	sec. Butylalk.	—	99,6	0,8137	—	14 % E 86 % A	—	—	Ind. Eng. Chem. 15, 1032
20	Wasser + sec. Butylalkohol	—	85,0	0,8610	0,9910	54 % E 19 % W 27 % A	63 % E 72 % W 30 % A	1 % E 94 % W 5 % A	eigene Werte
21	sec.-Butylprop.	—	132,3	0,8657	—	—	—	—	Beilstein Bd. II S. 241
22	Wasser	—	91,5	0,8662	0,9980	74 % E 26 % W	100 % E	1 % E 99 % W	eigene Werte
23	sec.-Butylalk.	—	—	—	—	—	—	—	kein azeotropes Gemisch
24	Wasser + sec.-Butylalkohol	—	87,1	0,8508	0,9820	30 % E 22 % W 48 % A	35 % E 11 % W 54 % A	1 % E 87 % W 12 % A	eigene Werte
25	sec.-Butylalk.	—	154,0	0,8614	—	—	—	—	eigene Werte
26	Wasser	—	95,2	0,8643	0,9970	60 % E 40 % W	100 % E	99 % E 1 % W	eigene Werte
27	sec. Butylalk.	—	—	—	—	—	—	—	kein azeotropes Gemisch
28	Wasser + sec.-Butylalkohol	—	87,1	0,8667	—	2 % E 26 % W 72 % A	—	—	eigene Werte
29	Amylalkohol	Wasser	91/92	0,8336	0,9918	63 % A 37 % W	90 % A 10 % W	4 % A 96 % W	Ind. Eng. Chem. 15, 1032
30	Amylacetat	Wasser	92,4	0,8675	0,9920	71 % E 29 % W	100 % E	1 % E 99 % W	eigene Werte
31	Amylalkohol	—	—	—	—	—	—	—	kein azeotropes Gemisch

Hexylalkohol(2)

139-140

Wasser

85-86

55744 4/14

Hexylacetat(2)

113

Wasser

92

55744 4/14

31359

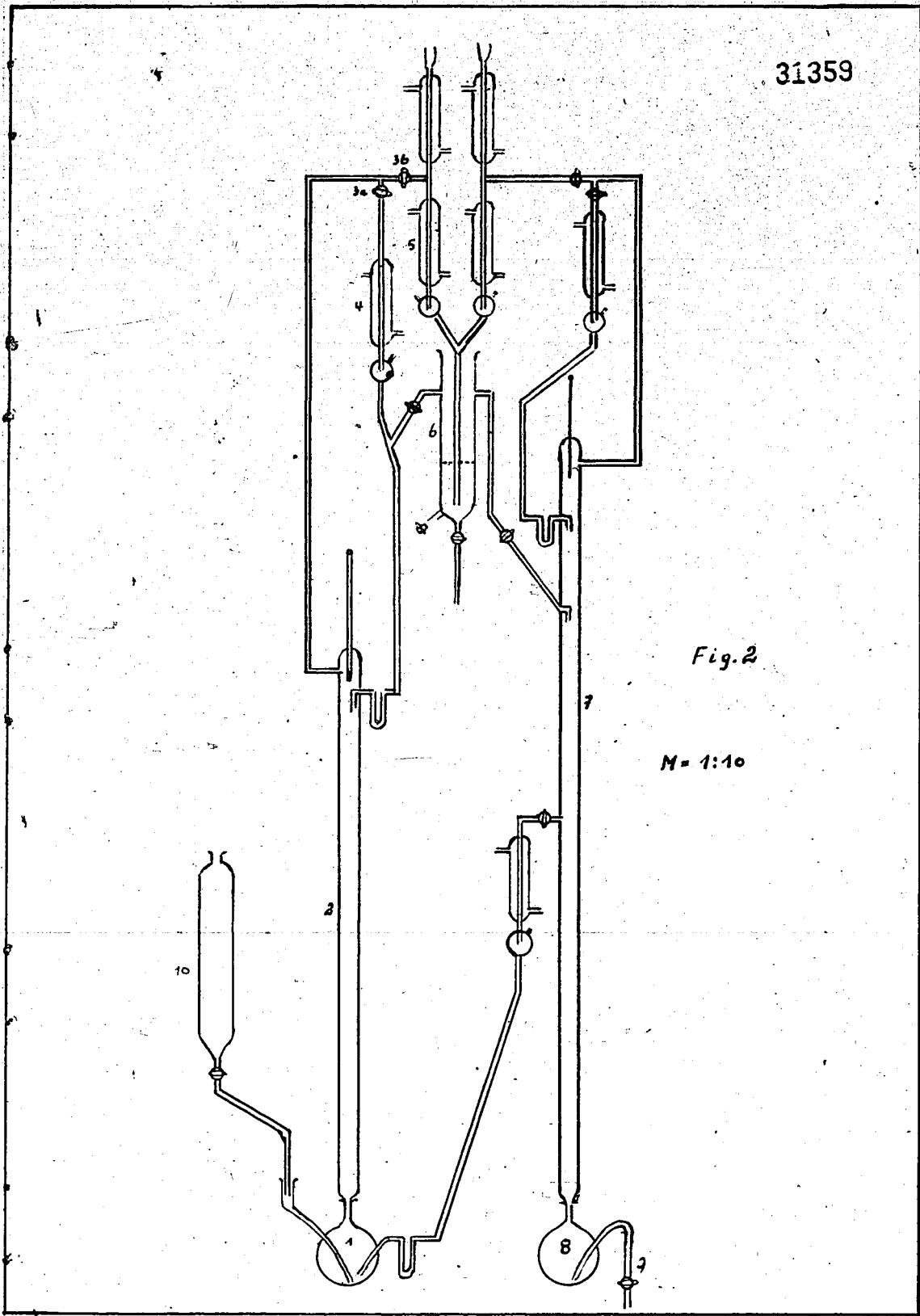
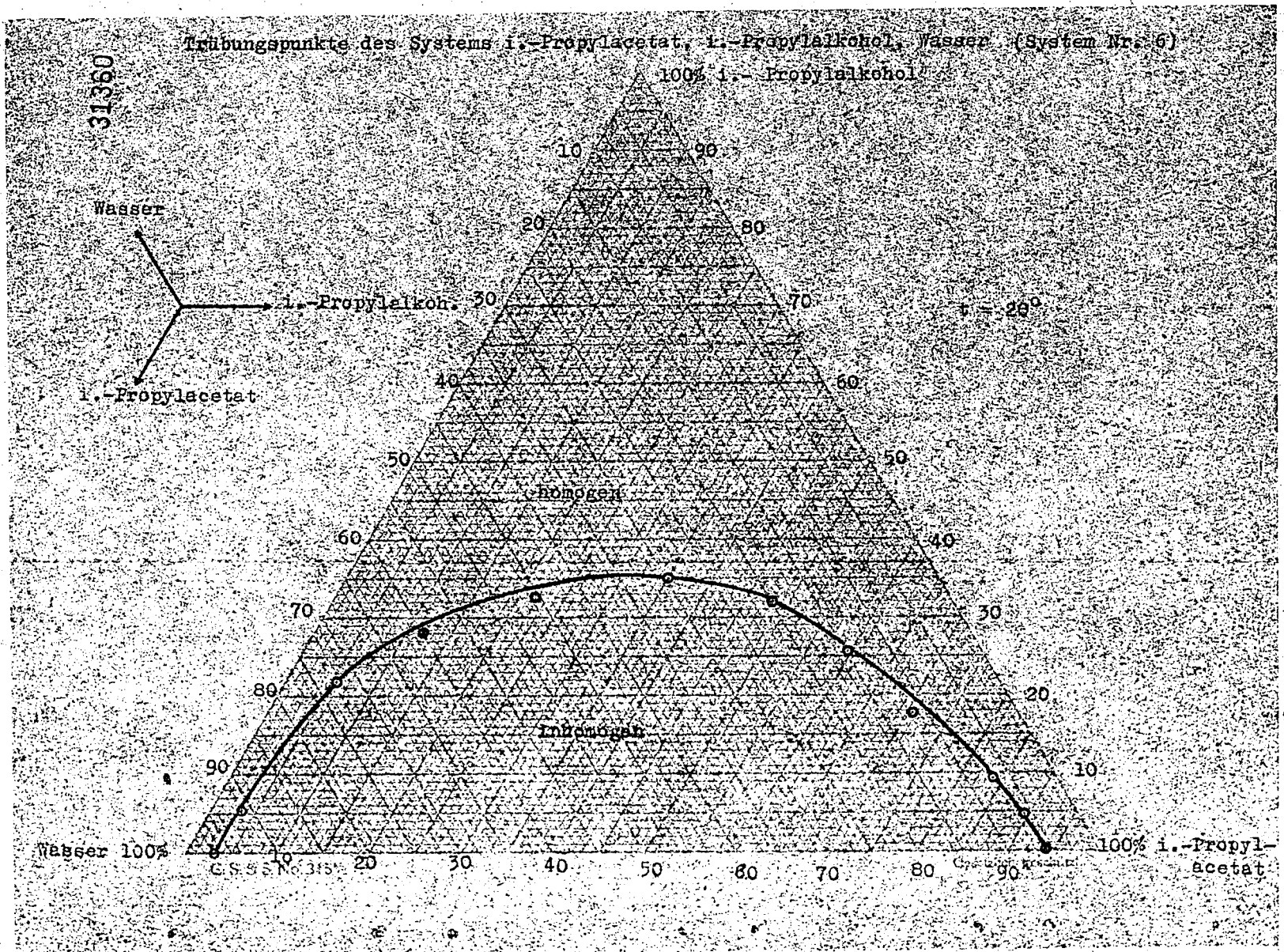


Fig. 2

M = 1:10



31361

POOR COPY

10