

Gesellschaft für Linde's  
Eismaschinen A.-G.,

Höllriegelskreuth  
bei München

Ka/st. 13.1. Sti/Dr.Gr./Ka. 24.1.42  
Harzablagerung in Koksgas-Apparaten.

Ih Ihrem obigen Schreiben ersuchen Sie uns, Ihnen eine kleine Harzmenge zur Vornahme von Lösungsversuchen zuzusenden. Dieses ist leider aus verschiedenen Gründen nicht so ohne weiteres durchführbar. Die Stoffe, die sich in den Apparaten ablagern, neigen in sehr starker Weise zu Selbstzersetzung. Wir haben leider in den letzten Jahren eine verhältnismässig grosse Anzahl von tückoxydharz-Explosionen in den Apparaten gehabt. Meistens traten diese Explosionen nach Abstellen des Apparates auf, wenn der Apparat allmählich wärmer wurde. Verschiedene Explosionen ereigneten sich auch schon etwa eine Stunde nach dem Abstellen, wenn erst eine geringe Erwärmung stattgefunden hatte. In einem Falle explodierte der Aethylengegenströmer sogar während des Betriebes. Hierbei war jedoch die Betriebsdauer verhältnissmässig lang und der Gasdurchsatz gross. Es handelt sich um unseren grössten Apparat (Nr. 6). Um diese Explosionen zu vermeiden, sind wir deshalb zu folgendem Verfahren gekommen:

Wenige Minuten nach Abstellen der Koksgas-Zerleger werden die besonders gefährdeten Aethylen-Gegenströmer mit einer bei der Temperatur des Aethylen-Gegenströmers nicht fest werdenden Flüssigkeit bis zum Überlaufen gefüllt. Diese Flüssigkeit verbleibt in dem Gegenströmer bis zur vollständigen Erwärmung des Apparates. Nach der vollständigen Erwärmung wird die kältebeständige Flüssigkeit aus dem Aethylen-Gegenströmer abgelassen. Dieser sowohl die sonst in Frage kommenden Teile des Koksgas-Zerlegers, wie warmer Ast, kalter Ast, Zusatz-

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Hüllriegelskreuth

Gegenströmer und evtl. Methan-Gegenströmer und Verdampfergefäße werden mit Natronlauge gefüllt, anschliessend mit Wasser gründlich ausgespült und getrocknet. Zur Kontrolle bestimmen wir sowohl in der kältebeständigen Flüssigkeit aus dem Äthylen-Gegenströmer die Harze sowie aus der verwandten Waschnatronlauge aus dem Äthylen-Gegenströmer und den anderen Teilen des Apparates den Stickstoffgehalt nach Reduktion zu Ammoniak durch Dewarda'sche Legierung (als Mass für die darin enthaltenen stickoxydhaltigen Harze). Auf diese Weise haben wir erreicht, die heftigen Explosionen in den Äthylen-Gegenströmern zu unterdrücken. Allerdings kam kürzlich nochmals eine kleine Explosion vor, wobei jedoch nur das Äthylen-Abregulierventil und etwa 1 m Verbindungsrohrleitung zerstört wurden. Es stellte sich hierbei heraus, dass die kältebeständige Flüssigkeit in diesen Teil der Rohrleitung nicht gelangen konnte. Für die Zukunft haben wir jedoch entsprechend vorgesorgt, dass tatsächlich die kältebeständige Flüssigkeit bis zum Entspannungsventil, insbesondere in das Stopfbüchsenführungsrohr des Äthylen-Entspannungsventils, gelangt.

Als kältebeständige Flüssigkeit haben wir zuerst Ammoniakwasser-Mischungen mit 40 bis 60 % Ammoniak benutzt (welche den tiefsten Schmelzpunkt besitzen) und ausserdem solche Ammoniakwasser-Mischungen, denen gleichzeitig noch etwas Ätznatron zugesetzt wurde. Sowohl die natronhaltigen als auch die natronfreien Ammoniakwasser-Mischungen zeigten eine gute Löslichkeit für die auftretenden Harze. Wir können es allerdings nicht beurteilen, ob hierbei sämtliche Harze gelöst wurden. Nachdem wir uns inzwischen Aceton besorgen konnten, haben wir jedoch dieses Verfahren verlassen, da wir durch das Ammoniak-Auflösungen des Kupfers befürchteten und das Ammoniak grosse Geruchsbelästigungen hervorrief.

Wir haben dann als kältebeständige Flüssigkeit Aceton mit einer geringen Wasserbeimengung (welche den tiefsten Schmelzpunkt ergibt) mit Erfolg benutzt und konnten auf diese Weise die Harze sehr gut herauslösen. Einen Untersuchungsbericht unseres Laboratoriums vom 28.9.1940 über die in diesen Aceton-Lösungen enthaltenen Nitroharze fügen wir bei. Durch die Kriegsschwierigkeiten waren wir leider nicht

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Hüllriegelskreuth

in der Lage, die notwendigen Acetommengen dauernd zu beschaffen. Da uns der Volumeninhalt der Äthylen-Gegenströmer nicht genau bekannt war, wurde im Betrieb einmal, um die Verwendung überschüssigen Acetons zu vermeiden, der Äthylen-Gegenströmer nicht vollständig mit Aceton gefüllt. Die Folge davon war, dass der obere Teil, der nicht mit Aceton gefüllt war, trotzdem explodierte. Es handelt sich hierbei um den Äthylen-Gegenströmer aus unserem Apparat III, der sich z.Zt. noch bei Ihnen zur Reparatur befindet.

Wegen der Beschaffungsschwierigkeiten von Aceton sind wir auf Methylalkohol übergegangen. Methylalkohol besitzt jedoch nur eine verhältnismässig schlechte Löslichkeit. Andererseits ist die spezifische Wärme und auch die Verdampfungswärme von Methylalkohol wesentlich höher als die von Aceton, so dass die Kühl- bzw. Kältewirkung von evtl. in Zersetzung befindlichen oder labilen Nitroverbindungen grösser sein wird als bei Aceton. Um gleichzeitig auch eine bessere Lösungswirkung der Harze zu erreichen, setzen wir dem Methanol etwa 20 % 10 %iger wässriger Natronlauge zu. Es hat sich herausgestellt, dass diese Methanol-Natronlauge jeweils eine grosse Menge von Harzen löst.

Beide können wir Ihnen z.Zt. nicht sagen, ob die 3 bzw. 4 von uns verwendeten Nitrobestandigen Flüssigkeiten die Harze vollständig auflösen. Wir haben jedoch vorgemerkt, bei den nächsten Ausserbetriebsetzungen der Apparate entsprechende Versuche durchzuführen, d.h. wir werden die Äthylen-Gegenströmer mit Methanol-Natronlauge bzw. Aceton füllen, nach dem Ablassen den Gegenströmer gründlich mit Wasser spülen und danach durch Anwendung von wässriger Natronlauge feststellen, ob noch weitere Harzmengen in Lösung gehen.

Um die Eigenschaften der betriebsmässig anfallenden Harze näher kennenzulernen, hatten wir Laboratoriumsversuche durchgeführt in der Weise, dass in flüssige Propylenfraktion NO- bzw. NO<sub>2</sub>-haltige Gase eingeleitet wurden. Hierbei wurde neben einem Harz auch ein kristalliner Körper erhalten, der sich bei + 140° zersetzte und dessen Lösungsmittel-Tabelle Sie aus dem in Abschrift beigelegten Bericht unseres Laboratoriums vom 12.12.1936 ersehen wollen. Dieser Körper

24.1.42

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Hüllriegelkreuth

Ist zweifellos nicht identisch mit den im Betrieb auftretenden Verbindungen, die sich ja bereits weit unterhalb 0° zersetzen. Immerhin dürfte die Löslichkeit eine ähnliche sein wie bei den Harzen. Ein Unterschied gegenüber den Harzen besteht insbesondere darin, dass sie in Benzol nicht löslich oder kaum löslich sind, dagegen sich verhältnismäßig leicht in Natronlauge, insbesondere in alkoholischer Natronlauge, lösen.

Die Suche nach einem Harzlösungsmittel, das Aluminium nicht angreift und das einigermaßen wohlfeil zu beschaffen ist, haben wir in Angriff genommen. Nach den bisher durchgeführten Versuchen kommt hierfür in Frage:

- 1.) Aceton (welches verhältnismäßig schwierig zu beschaffen ist),
- 2.) Methanol, evtl. in Mischung mit Benzol,
- 3.) Methanol mit ganz geringen Konzentrationen wässriger Natronlauge,
- 4.) Methanol-Ammoniakwasser-Mischungen,
- 5.) Verdünnte Ammoniaklösungen.

Die Korrosionsversuche gegen Aluminium laufen z.Zt. in unserem Laboratorium. Wir werden später die entsprechenden Lösungsversuche an den Harzen mit brauchbaren Lösungsmittel-Mischungen noch vornehmen und Ihnen zu gegebener Zeit darüber berichten.

Da die Harze in trockenem Zustande aus den Apparaten nicht entfernt werden können, könnten wir Ihnen später eine gewisse Menge der in den Apparaten anfallenden Acetonharzlösung zusenden, desgleichen eine Lösung der Harze in methylalkoholischer bzw. wässriger Natronlauge, wobei man sich jedoch darüber klar sein muss, dass die in den Lösungen enthaltenen Stoffe nicht alle Bestandteile der Harze enthalten, bzw. diese Bestandteile bereits verändert haben.

Heil Hitler!

Werksgesellschaft  
Aktiengesellschaft

2 Anlagen

Dpa. Rindtorff

Dpa. Boerner