

Bag 3041

Target No 30/4.02

20000453
4
24

Luna

(J. G. Farben)

GAS PURPLE

1934

240000454

4

Heinzel

*Über die Abtrennung von Kohlen-
säure aus verdichteten Synthese-
gasen durch Tropfkühlung.*

4
20000455

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um **betriebs-eigene Berichte** handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

betreff: Über die Abtrennung von Kohlensäure aus verdichteten Klasse
Synthesegasen durch Tiefkühlung.

ent: *[Handwritten Signature]* Abteilung

richt des Herrn Dr. Heinzel Op. 36a Nr.

vom 31. März 19 39.

210000456
4

sehen vom Abteilungsvorstand:

sehen von der Direktion:

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Ammoniaklabor. Op.			
He. Dir. Dr. Müller-Cunradi			
" Dr. Göggel			
" Dr. Zschiesche			
" Dr. Pfandt			
" Dr. Steinheil			
" Ob. Ing. Hahn			
" Dr. Heinzel			
Merseburg 2 x			<i>[Handwritten Signature]</i>

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Erlichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1934 / I 6

zubewahren im Archiv des:

gegangen beim Archivar:

ifende Nr. des Archivs:

2#0000452

4

3041 - 30/4.02 - 24

Über die Abtrennung von Kohlensäure aus verdichteten

Synthesegasen durch Tiefkühlung.

Über die Abtrennung von Kohlensäure aus verdichteten Synthesegasen durch Tiefkühlung.

Im Herbst 1938 trat Herr Dipl. Ing. Dernbach von der Mineralölbaugesellschaft an uns heran mit dem Gedanken, anstelle der üblichen Reinigung von Synthesegasen durch Waschung mit Wasser unter Druck eine Ausscheidung der Kohlensäure in flüssiger Form durch Tiefkühlung zu setzen. Er hatte dazu aus den Dampfdruckwerten für reine Kohlensäure das Verhalten der Kohlensäure in Gasgemischen mit Wasserstoff und Stickstoff für höhere Drücke und Temperaturen bis -50° überschlagen und den Eindruck gewonnen, dass möglicherweise die Ausscheidung der Kohlensäure in flüssiger Form zu einem technisch einfachen und im Vergleich zur Druckwasser-Reinigung billigeren Verfahren ausgestaltet werden könne. Unbekannt waren in der Rechnung noch die Löslichkeiten von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan in der flüssigen Kohlensäure; diese Werte sind massgebend für die Gasverluste.

Werte für die Löslichkeit dieser Gase in flüssiger Kohlensäure waren uns nicht bekannt und auch nicht aus dem Schrifttum zu entnehmen. Da der Gedanke für uns technische Bedeutung hatte, versprochen wir, Versuche anzustellen, um diese Werte zu beschaffen.

Wir machten gleich im Hinblick auf das bekannte Verhalten von Ammoniak und Wasserdampf in Gasgemischen darauf aufmerksam, dass möglicherweise auch die Kohlensäure in ihren Mischungen bei höheren Drücken nicht mehr den Gesetzen der idealen Gase folgen würde.

Das Ergebnis der Versuche ist im folgenden Teil zusammengestellt. Um die Verhältnisse an einem praktischen Beispiel zu prüfen, ist im Anschluss an die Löslichkeitsversuche das Oppauer konvertierte

Hullwassergas bei verschiedenen Drucken tiefgekühlt worden.

Die Ergebnisse über das Verhalten der Gemische von Wasserstoff und Kohlensäure konnten zu einem Ausschnitt des Zustandsdiagrammes zusammengestellt werden.

A) Versuche zur Feststellung der Löslichkeit von H_2 , N_2 , CO und CH_4 in flüssiger CO_2 .

Die Löslichkeit von Gasen in flüssiger CO_2 wurde in einem Hochdruckschüttelgefäß nach der anliegenden Abbildung la bestimmt.

Die im Werk hergestellte Reinkohlensäure mit 99,0 - 99,2 % CO_2 , Rest H_2 , N_2 und CO wird bei etwa 150 atü verflüssigt. Aus der Leitung für diese verflüssigte Kohlensäure kam etwa 1 kg in den ausgespülten Hochdruckraum des Schüttelgefäßes. Die Gase, deren Löslichkeit zu prüfen war, entnahmen wir aus Stahlflaschen, die mit Stahlkapillaren an das Schüttelgefäß angeschlossen wurden. Nachdem das Schüttelgefäß durch Einfüllen von warmer oder kalter Flüssigkeit in den Raum zwischen Hochdruckteil und Wassermantel auf die gewünschte Temperatur gebracht war, gelangte soviel Gas aus der Stahlflasche in das Schüttelgefäß, dass der Druck auf 80, 100 oder 120 atü u. s. w. stieg. Nach dem Schütteln des Hochdruckgefäßes war der Druck gesunken, sodass bis zur ursprünglichen Höhe wieder nachgefüllt werden musste. Schütteln und Nachfüllen folgten einander solange, bis der Druck nach weiterem Schütteln nicht mehr sank und Sättigung erreicht war.

Der benutzte Wasserstoff war Elektrolytwasserstoff; der Stickstoff entstammte der Linde-Anlage, und das Kohlenoxyd war 97,5 %ig mit einem Rest von Stickstoff und Wasserstoff.

Von der flüssigen, mit H_2 , N_2 oder CO gesättigten CO_2 wurde mehreremale etwa 1 Ltr. Gas über Quecksilber entspannt, und die Zu-

Zusammensetzung gasanalytisch ermittelt. Durch Entspannung aus dem Gasraum fand man die Gasanteile in der Gasschicht.

Aus dem Gesamtdruck, der am Manometer abzulesen war, und der Zusammensetzung der Gasschicht erhielt man die Teildrucke der Gase.

Aus der als Gas entspannten, flüssigen Schicht liess sich die in einem obm gelöste Gasmenge und aus dem Teildruck des Gases und der gelösten Menge die Löslichkeit errechnen. Die Gasmengen sind auf 0° 760 mm bezogen, die Dichte der Kohlensäure ist für die jeweilige Temperatur berücksichtigt.

Das Ergebnis der Schüttelversuche ist in den nachfolgenden Zahlentafeln und Kurvenblättern niedergelegt.

1.) Schüttelversuche mit Wasserstoff.

Sowohl Gas- als auch Flüssigkeitsschicht geben nach dem Sättigen bei mehreren hintereinander genommenen Gasproben gut übereinstimmende Werte:

Temperatur	Gesamtdruck	Teildruck CO ₂	Teildruck H ₂	cm ³ H ₂ /cm ³ CO ₂ für 1 kg/cm ²
19,0 °	101 kg/cm ²	79,1 kg/cm ²	20,4 kg/cm ²	0,74
19,1 °	121 "	88,8 "	29,1 "	0,88
19,6 °	141 "	99,7 "	38,0 "	0,82
12,5 °	101 "	71,4 "	27,3 "	0,65
"	121 "	80,5 "	37,5 "	0,72
"	141 "	89,8 "	48,3 "	0,75
20	81 "	52,8 "	24,7 "	0,53
40	141 "	73 "	63,8 "	0,49
- 10,4 °	101 "	41,8 "	56,8 "	0,28
- 10,5 °	141 "	48,9 "	88,7 "	0,34
- 16 °	101 "	36,0 "	62,3 "	0,25
"	141 "	43,3 "	93,5 "	0,22
- 27 °	141 "	30,6 "	106,0 "	0,19
- 39 °	101 "	18,4 "	78,5 "	0,13
- 38,8 °	121 "	18,6 "	100,5 "	0,16
"	141 "	20,9 "	114,7 "	0,18

Die Löslichkeit des Wasserstoffs in flüssiger CO₂ nimmt mit sinkender Temperatur ab, scheint aber unterhalb von -40° nur noch

wenig zu sinken, siehe auch Abbildung 1b. Es ist wenig wahrscheinlich, dass sie bei Temperaturen unterhalb von -40° bei den untersuchten Drucken noch einmal ansteigt. Die Erscheinungen sind also ähnlich wie beim Lösen von H_2 in flüssigem Ammoniak.

Über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck scheint aus den Zahlen hervorzugehen, dass sie mit dem Druck ansteigt.

Wichtig ist weiterhin aber, dass in der Gasschicht wesentlich mehr CO_2 zu finden ist, als nach der Dampfdruckkurve der reinen Kohlensäure zu erwarten wäre. Auch darin passt der Befund zu dem, was über den Dampfdruck des flüssigen Ammoniaks in verdichteten Gasgemischen bekannt ist.

In Abbildung 2a sind die beobachteten Teildrucke mit dem Dampfdruck der reinen CO_2 verglichen. Man sieht, dass die Dampfdrucke der Kohlensäure im Gasgemisch wesentlich höher sind, dass aber der Temperaturverlauf der Dampfdrucklinie der reinen Kohlensäure gleichlaufend ist.

Mit steigendem Druck wird in dem untersuchten Druckbereich die Abweichung grösser, eine Erscheinung, die auf die Nähe der kritischen Verhältnisse hinweist.

Gaslöslichkeit und Zusammensetzung in der Gasschicht lassen sich entsprechend der Abbildung 2b zusammenfassen im P, x -Schaubild. Man erhält dann zu jeder Temperatur je einen Ast für die Gas- und die Flüssigkeitsschicht, die sich beim zugehörigen Dampfdruck der reinen Kohlensäure schneiden.

Man sollte vermuten, dass die "Lösungen" von Wasserstoff und Kohlensäure nicht oberhalb der Verbindungslinie der kritischen Drucke beständig wären. Die vorliegende Darstellung zeigt aber, dass das heterogene Gebiet zu weit höheren Drucken reicht, als sie hier untersucht werden konnten. Der Verlauf der Gaszusammensetzung bei -39° scheint jedoch schon anzudeuten, dass oberhalb der hier untersuchten

Drucke der CO_2 -Gehalt bis zum kritischen Punkt wieder steigen muss. Wenn sich die Gas- und Flüssigkeitsäste so im kritischen Punkt treffen müssen, dann erscheint es auch verständlich, wenn die Versuche andeuten, dass mit steigendem Druck die Löslichkeit des Wasserstoffs in flüssiger CO_2 zunimmt.

Aus dem P-x-Schaubild lässt sich durch Übertragung ein P-t-Schaubild gewinnen, wie es in Abbildung 3a wiedergegeben ist. In dieser Darstellung kann man sich nun einen teilweisen Einblick verschaffen über den Beginn der Ausscheidung der flüssigen Kohlensäure aus Mischungen von H_2 und CO_2 . Man hat weiterhin den Eindruck, dass die kritischen Temperaturen der Mischungen von H_2 und CO_2 nicht über die der reinen CO_2 hinaussteigen und auch nicht soweit über die Verbindungslinie der kritischen Temperaturen der reinen Komponenten steigen, wie der Druck es tut.

2.) Schüttelversuche mit Stickstoff.

Bei den Versuchen mit Stickstoff war bei höheren Drucken und tieferen Temperaturen die Analyse der Gasschicht unsicher, da die CO_2 -Gehalte bei jeder weiteren Probenahme anstiegen und sich dem Wert der flüssigen Schicht näherten. Diese Erscheinung konnte noch nicht geklärt werden.

Temp. °C	Gesamt- druck in kg/cm ²	Teil- druck der CO_2 kg/cm ²	Teil- druck des N_2 kg/cm ²	cm ³ N_2 /cm ³ CO_2 für 1 kg/cm ²	Gasschicht		Flüssigkeit	
					% CO_2	% N_2	% CO_2	% N_2
14,8	101	89,6	11,8	3,12	88,3	11,7	91,8	8,2
14,9	121	104,8	15,7	3,12	87,0	13,0	89,5	10,5
14,9	134	112,8	20,6	2,76	84,6	15,4	88,0	12,0
- 11	81	43,8	35,2	1,73	55,5	44,5	89,2	10,8
- 11	101	49,9	51,1	1,54	49,4	50,6	86,4	13,6
- 11	121	92,7	28,3	3,4	72,0	28,0	81,9	18,1
- 11	141	100	41	3,46	70,9	20,1	78,1	21,9

Die vorstehenden Werte reichen nicht aus, um daraus P-x, P-t- und Löslichkeitsschaubilder zu zeichnen. Man kann jedoch mit

./.

Sicherheit sagen, dass die Löslichkeit des N_2 in flüssiger CO_2 wesentlich grösser ist als die des Wasserstoffs, und dass der CO_2 -Teildruck in N_2 - CO_2 -Gemischen höher ist als in den H_2 - CO_2 -Gemischen. Beide Erscheinungen passen wieder zu dem, was vom flüssigen NH_3 her bekannt ist.

Die Unregelmässigkeiten bei der Analyse rühren wahrscheinlich daher, dass die kritischen Erscheinungen bei tieferen Gesamtdrucken auftreten als in H_2 - CO_2 -Gemischen.

3.) Schüttelversuche mit Kohlenoxyd.

Beim Analysieren der Gasschicht traten die gleichen Erscheinungen auf wie bei H_2 - CO_2 .

Temp. °C	Gesamt- druck in kg/cm ²	Teil- druck d. CO_2 kg/cm ²	Teil- druck d. CO kg/cm ²	cm ³ CO/cm ³ CO_2 für 1 kg/cm ²	Gasschicht		Flüssigkeit	
					% CO_2	% CO	% CO_2	% CO
- 0,8	126	108,5	16,1	3,0	87,1	12,9	90,8	9,2
- 17	126	78,8	45,4	2,09	62,4	37,6	84,6	15,4
- 31,2	126	48,4	62,9	1,33	49,3	50,7	86,4	13,6

Die Löslichkeit von CO in flüssiger CO_2 und die Abweichungen vom Dampfdruck der reinen Kohlensäure entsprechen also fast denen vom Stickstoff.

4.) Schüttelversuche mit Methan.

Auch in der Versuchsreihe mit Methan schwankte zunächst die Bestimmung des CO_2 -Gehaltes in der Gasschicht bei mehreren aufeinander folgenden Probenahmen. Diese Schwierigkeit konnte beseitigt werden durch Einführung einer Sonde in das Innere des Druckgefässes und durch erneutes Schütteln zwischen zwei Probenahmen.

Das angewandte Methan war etwa 96 %.

Temperatur	Gesamtdruck	%CO ₂ in Flüssigkeit	%CO ₂ in Gasschicht	cm ³ CH ₄ /cm ³ CO ₂ für 1 kg/cm ²
- 12,5°	81	72,0 %	-	
- 12,4°	101	68,5 %	-	
- 12,1°	121	66,4 %	-	
5,5°	101	80,5 %	75,3 %	4,4
5,6°	121	77,2 %	-	
6,8°	81	87,1 %	87,1 %	6,4
6,9°	101	84,6 %	85,2 %	5,4
6,9°	113	83,6 %	84,4 %	5,0
10,9°	81	90,8 %	87,6 %	3,9
10,9°	101	88,4 %	85,7 %	3,9
10,9°	121	86,8 %	83,2 %	3,3

Wegen der Unsicherheit der Zusammensetzung der Gasschicht sind auch die Löslichkeitswerte unsicher. Es darf jedoch als sicher angesehen werden, dass die Analyse der Gasschicht nicht sehr viel niedriger ist als die der Flüssigkeitsschicht, und dass die Löslichkeit daher ähnlich wie bei CO und N₂ gross ist im Vergleich zum H₂.

B) Auskühlen von flüssiger Kohlensäure aus konvertiertem Wassergas.

Die vorbeschriebenen Schüttelversuche hatten den Zweck, Unterlagen zu liefern über die Löslichkeit der einzelnen Gasbestandteile des Wassergases in flüssiger Kohlensäure. Daraus lässt sich nun angeben, wie gross die Gasverluste etwa sein werden, wenn man die Kohlensäure in flüssiger Form aus Wassergas ausscheiden will.

Es zeigte sich bei den Schüttelversuchen darüber hinaus,

dass das Daltonsche Gesetz für flüssige Kohlensäure ebenso wie für viele andere Stoffe, z.B. auch Ammoniak in der Nähe des kritischen Punktes und bei höheren Drucken nicht mehr gilt. Das bedeutet, dass flüssige Kohlensäure bei Anwesenheit der untersuchten Gase H_2 , N_2 , CO und CH_4 in der flüssigen und gasförmigen Schicht einen höheren Dampfdruck zeigt, als der reinen Kohlensäure zukommen sollte. Für die gestellte Aufgabe, die Kohlensäure aus Wassergas auszukühlen, bedeutet das dann, dass man den Beginn der Kondensation bei höheren Drucken (oder tieferen Temperaturen) erwarten musste, als die Rechnung mit den reinen Stoffen ergab.

Um das am Wassergas selbst nachzuweisen, haben wir das in Abbildung 4 angedeutete Auskühlgefäss herstellen lassen und einen kleinen Verdichter hergerichtet, der unser Nullrohgas auf Drucke bis 240 atü verdichtete. Als Kühlmittel benutzten wir eine 50% - KCl - Lösung, die ausserhalb des Kühlbades mit fester Kohlensäure tiefgekühlt wurde.

Für die Analysen-Probenahme waren die Ventile dauernd schwach geöffnet soweit, dass 50 - 100 Ltr. Gas/Std. an jeder Analysenstelle austraten. Das Ausgangsventil war so weit geöffnet, dass ein möglichst gleichmässiger Gasstrom von etwa $1,5 \text{ m}^3/\text{Std.}$ durch das Kühlgefäss ging. Trat flüssige Kohlensäure auf, so konnte das leicht beim Öffnen des Entspannungsventils an der Bildung fester Kohlensäure bemerkt werden. Eine zuverlässige Analyse der flüssigen Kohlensäure war nur möglich, wenn davon gleichbleibend 50 - 100 Ltr./Std. als Gas entspannt wurden.

Der Befund der Analyse ist in Abbildung 4b dargestellt, wo diese Werte über der zugehörigen Temperatur des Kühlbades aufgetragen sind und zwar sowohl für die Abkühlung als für die anschließende Aufwärmung. Beide Zahlenreihen zusammen eingetragen geben ein

richtiges Bild, da die Temperatur im Innern des Hochdruckgefässes trotz lebhaften Rührens etwas abweicht von der des Kühlbades.

Es lässt sich nun leicht aus den Analysenwerten vor und nach dem Auskühlen von Kohlensäure ein Schnittpunkt zweier Linien ermitteln, der die Temperatur des Beginns der Kondensation ist. Diese Werte sind, zusammen mit den Analysen der flüssigen Kohlensäure in der folgenden Zahlentafel enthalten.

Druck atü	Beginn der Kondensation		Unter- schiede	Analyse der flüssigen CO ₂
	a) gefunden	b) aus dem Teildruck errechnet		
90	- 27 °	- 13 °	14 °	96 % CO ₂ , 1,2% (CO+H ₂) Rest H ₂ : 2,5%
120	- 22 °	- 3 °	19 °	92,2% " , 1,8% " , " " : 6,0%
150	- 17,5 °	+ 5,5 °	23 °	90,5% " , 2,4% " , " " : 7,1%
180	- 15,5 °	+ 12,5 °	28 °	88,3% " , 2,9% " , " " : 8,8%
200	- 14,5 °	+ 17,5 °	32 °	87,7% " , 2,9% " , " " : 9,4%
225	- 14,5 °	+ 21,5 °	36 °	87,4% " , 2,7% " , " " : 9,9%
240	- 13 °	+ 25,5 °	38,5 °	82,9% " , 4,1% " , " " : 13%.

Neben der im Versuch ermittelten Temperatur des Beginns der Kondensation ist in der Zahlentafel noch eingetragen die aus dem Teildruck für Kohlensäure und der Dampfdruckkurve für reine Kohlensäure zu erwartende Temperatur. Diese letzte liegt höher, und wie man sieht, wird der Unterschied mit steigendem Druck immer grösser. Das stimmt also mit dem Ergebnis der Schüttelversuche überein.

Wichtig ist aber vor allem, dass die Temperatur des Beginns der Kondensation immer weniger fällt, je höher der Druck steigt; von 200 - 240 atü ist der Unterschied so gering, dass die möglichen Versuchsfehler fast so gross sind wie die gefundenen Unterschiede. Oberhalb von 240 atü ist zu erwarten aus der Theorie, dass diese Temperatur sogar wieder fällt.

In der obigen Zahlentafel ist dann weiter noch die Analyse der flüssigen Kohlensäure als Gas nach der Entspannung angegeben; bestimmt wurden davon die Werte der Kohlensäure und des Kohlenoxyds; nach Anrechnung einer dem N_2 -Gehalt des Wassergases entsprechenden Menge Stickstoff ergibt sich der Wasserstoffgehalt der flüssigen Kohlensäure als Restbetrag.

Daraus lässt sich die Löslichkeit berechnen, und als von jedem Versuch die Werte für eine Temperatur herausgegriffen wurden, ergab sich unter Zugrundelegung von 66% H_2 im Mittel für $-21,5^\circ$ ein Wert von $0,4 \text{ cm}^3 H_2 / \text{cm}^3 CO_2$ (flüssig). Dieser Wert ist fast doppelt so hoch wie aus den Schüttelversuchen folgt. Die Analysen der flüssigen Schicht änderten sich mit fallender und steigender Temperatur kaum.

Ebenso lässt sich auch die Löslichkeit für CO errechnen und man erhält für dieselbe Temperatur einen Mittelwert von $1,2 \text{ cm}^3 CO / \text{cm}^3 CO_2$ (flüssig), ein Wert, der nicht so weit von denen aus den Schüttelversuchen angegebenen entfernt liegt.

c) Zusammenstellung der Ergebnisse über den Wasserstoff im p-t-x-Raum.

In der Abbildung 5 sind nun sowohl die Ergebnisse der Schüttelversuche als auch der Auskühlversuche eingetragen in einem Schaubild. Die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Schichten sind als Molprozente eingetragen, wie man sie aus der Gasanalyse erhält.

Die Schüttelversuche sind als Schnitte 1 - 1a bis 7 - 7a dargestellt; die Temperatur bei jedem Versuch blieb die gleiche. 1 bis 7 sind die Äste für die Gasschichten, 1a bis 7a für die Flüssigkeitsschichten. Beide Äste schneiden sich wie auch in der früheren Abbildung 2b in der Dampfdrucklinie der reinen Kohlensäure.

Beim Kohlensäuregehalt des konvertierten Wassergases: 27,5% ist ein p-t-Schnitt gezogen, und in diesem Schnitt sind die Ergebnisse der Auskühlversuche eingetragen als Kurve ABC. Es ist also vereinfacht angenommen, dass ausser Kohlensäure nur noch Wasserstoff im konvertierten Wassergas enthalten sei.

Wertet man die Schüttelversuche aus, so kommt man zu der Kurve a, b, c, die den gleichen Verlauf und nicht sehr verschiedene Temperaturen für den Beginn der Kondensation der flüssigen Kohlensäure angibt.

Die Kurve $A_1 B_1 C_1$ verbindet die Punkte des Kohlensäuregehaltes der flüssigen, ausgekühlten Kohlensäure (Ende der Kondensation), während aus den Schüttelversuchen die Kurve $a_1 b_1 c_1$ abgeleitet werden kann. Auch diese beiden Kurven liegen dicht beieinander und haben einen ähnlichen Verlauf.

D) Folgerungen, die sich aus den Versuchen für die praktische Lösung ziehen lassen.

Nach Abschluss der obigen Versuche war Herr Dipl. Ing. Hingst von der Mineralölbau-Gesellschaft am 23.3.1939 zu einer Besprechung des Vorschlages, Kohlensäure aus Gasgemischen durch Tiefkühlung unter Druck auszuschcheiden, nach Oppau gekommen.

Das Ergebnis der Besprechung kann folgendermassen zusammengefasst werden:

- 1.) Die Kohlensäure hat in Gemischen mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Methan einen höheren Dampfdruck, als der reinen Kohlensäure unter gleichen Bedingungen zukommt; die Abweichungen werden grösser mit wachsendem Druck und steigender Temperatur.
- 2.) Aus konvertiertem Nullgas mit etwa 27% CO_2 kann durch Drucksteigerung die Temperatur des Beginns der Ausscheidung flüssiger CO_2 wahrscheinlich kaum über etwa -13° gesteigert werden.

- 3.) Die Löslichkeit von Wasserstoff in flüssiger Kohlensäure nimmt zwar mit fallender Temperatur ab, ist aber doch so gross, dass an eine Wiedergewinnung des gelösten Anteils durch stufenweise Entspannung der flüssigen Kohlensäure gedacht werden muss.
- 4.) Die Löslichkeit von N_2 , CO und CH_4 ist wohl rund etwa 10 mal grösser als die des Wasserstoffs; das reicht aber nicht aus, um mit der Ausscheidung von flüssiger Kohlensäure eine weitreichende, gleichzeitige Abtrennung dieser Gase vom Wasserstoff bewirken zu können.
- 5.) Es erscheint notwendig, die verdichteten Gase vor der Verflüssigung der Kohlensäure zu trocknen, um eine Verstopfung mit Eis zu vermeiden.
- 6.) Nach der ursprünglichen Rechnung mit den Dampfdruckwerten der reinen Kohlensäure schien es möglich, die Abtrennung von flüssiger Kohlensäure aus konvertiertem Wassergas mit einer Einrichtung zu erreichen, die der Abscheidung von flüssigen NH_3 aus den Kreislaufgasen der NH_3 -Synthese entsprechen und bestanden hätte aus:
Wasserkühler, Regenerator, Tiefkühler und Abscheider.
Diese Einrichtung muss aber erweitert werden nach den jetzigen Kenntnissen und umfassen:
auswechselbare Hochdruck-Trockenräume, Wasserkühler, NH_3 -Fremdkälte zur Kühlung auf Temperaturen bis etwa -20° , Regenerator, Tiefkühler, Abscheider, stufenweise Entspannung der flüssigen Kohlensäure.
Es gelingt also nicht, die Wasserstoffverluste auf ein verschwindendes Maß gegenüber demjenigen bei der Reinigung mit Wasser unter Druck zu senken. Genauere Unterlagen müssen aber errechnet werden.
- 8.) Die Möglichkeit, auf dem vorgeschlagenen Weg eine wesentliche Verbilligung der Anlagekosten für die CO_2 -Entfernung, verglichen mit der Druck-Wasserreinigung, zu erreichen, ist kaum wahrschein-

lich. Eine genaue Durchrechnung ist aber auch hierin noch erforderlich.

- 9.) Noch nicht endgültig geklärt ist auch, ob man bis zu Temperaturen des Tripelpunktes herab (-57°) durch Abscheidung der Kohlensäure in flüssiger Form ein Reingas mit 1,5 - 2,5 % CO_2 erzielen kann; oder ob man noch tiefer kühlen und dann feste Kohlensäure ausscheiden müsste.
- 10.) Die Frage von Herrn Dipl. Ing. Hingst, ob durch Anwendung von aktiver Kohle eine Anreicherung von Kohlensäure und damit eine Verbesserung des Verfahrens herbeigeführt werden könnte, verlangt zur Beantwortung erst entsprechende Versuche.

Anwesend waren bei dieser Besprechung:

Herr Dipl. Ing. Hingst	von Mineralölbaugesellschaft
" Dr. Göggel	} von Oppau
" Dr. Speyerer	
" Dipl. Ing. Widmann	
" Dr. Heinzel.	

E) Bekannte Patente.

Es sind aufgefunden worden:

- 1.) von L'Air Liquide, FP 699 741, 30.7.1930
Anmeldung in Deutschland am 19.8.1929.
- 2.) von Ghura, FP 825 708, 2.7.1935
Zusatz dazu 48 672, 31.5.1937.

Diese 3 Patentschriften enthalten ein Verfahren zur Abtrennung von CO_2 bei Drucken von 1 - 30 atm unter Verwendung umschaltbarer Kühlräume. Die niedergeschlagene feste (flüssige) CO_2 wird mit einem CO_2 -freien Hilfgas verdampft. Diese Verfahren sind also vollkommen anders als das von der Mineralölbau-Gesellschaft vorgeschlagene.

Zusammenfassung.

Die Mineralölbeugesellschaft hatte erwogen, die Abtrennung von Kohlensäure aus konvertiertem Nullgas oder ähnlichen Gasen bei hohen Drucken (150 - 325 atü) durch Tiefkühlung zu erreichen, und dabei die Kohlensäure in flüssiger Form auszuscheiden.

Da ihr die Löslichkeit von H_2 , N_2 , CO und CH_4 in flüssiger Kohlensäure unbekannt war, trat Herr Dipl. Ing. Derabach an uns heran mit der Bitte, diese Werte zu bestimmen.

Die Löslichkeiten dieser Gase wurden dann durch Schüttelversuche so gut als möglich ermittelt. Dabei zeigte sich, -was für Ammoniak schon bekannt war -, dass die Kohlensäure in Gasgemischen einen höheren Dampfdruck hat als die reine Kohlensäure!

Um das vorgesehene Verfahren für konvertiertes Wassergas praktisch zu prüfen, ermittelten wir die Ausscheidungstemperaturen von flüssiger Kohlensäure aus Oppauer konvertiertem Nullgas bei steigenden Drucken.

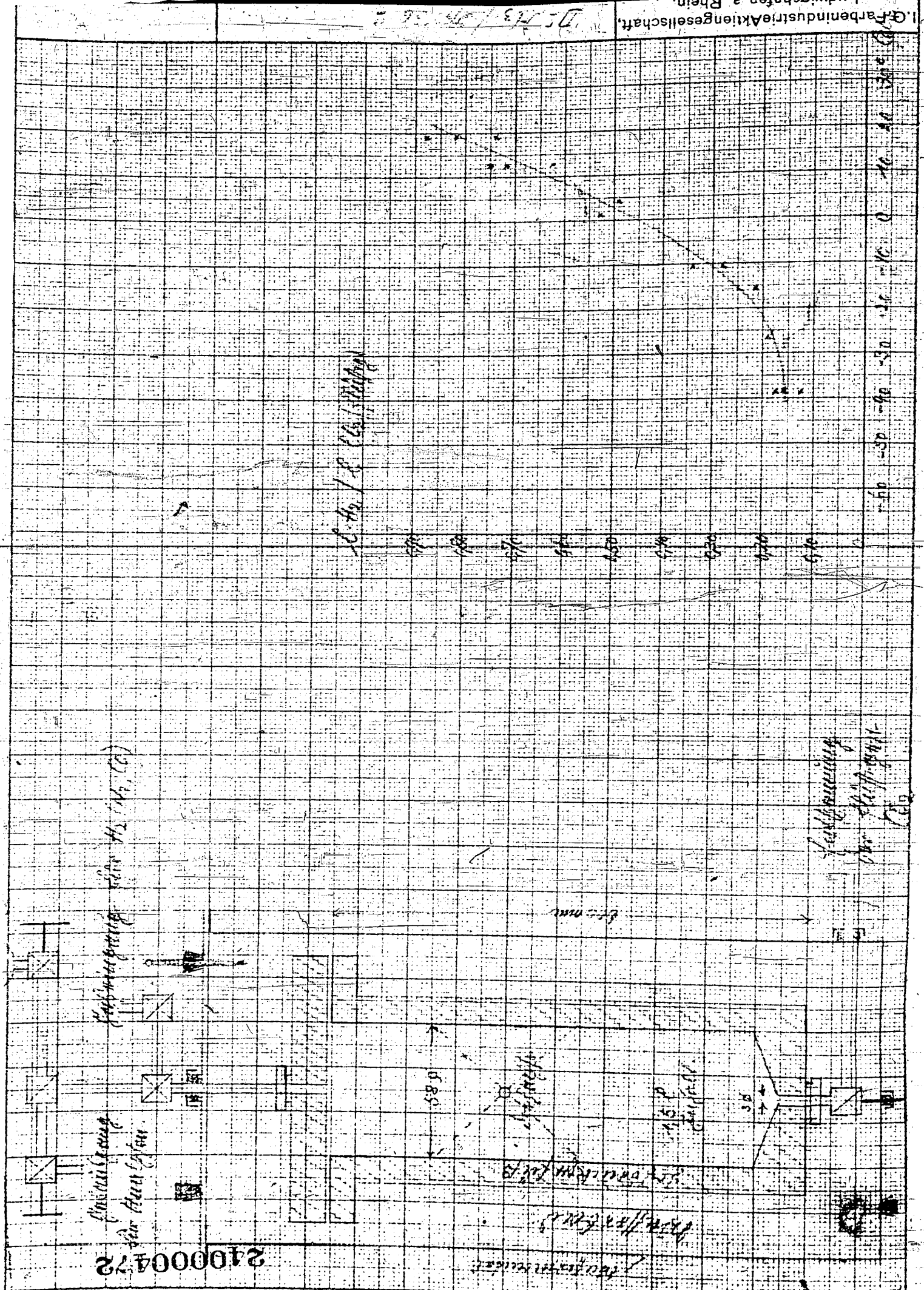
Das vorgeschlagene Verfahren, das von der Erwartung ausging, einen einfacheren, verlustfreieren und vor allem billigeren Weg als die Druckwasser-Reinigung zu finden, ist nach den Versuchen wesentlich umständlicher, verlustreicher und teurer als ursprünglich der Rechnung nach zu erwarten war. Denn die Gase müssen eine Trocknung, dann eine Wasserkühlung, eine weitere Kühlung auf etwa -20° mit NH_3 -Fremdkälte und danach eine Tiefkühleinrichtung durchlaufen, die der Ausscheidung von NH_3 aus dem Kreislaufgas entspricht. Die flüssige Kohlensäure müsste stufenweise entspannt werden.

Ob unter diesen Bedingungen noch ein wirtschaftlicher Vorteil gegenüber der Druckwasser-Reinigung entsteht, wird die Mineralölbau-Gesellschaft errechnen, erscheint aber schon jetzt kaum möglich.

Oppau, den 31. März 1939.

Smigal

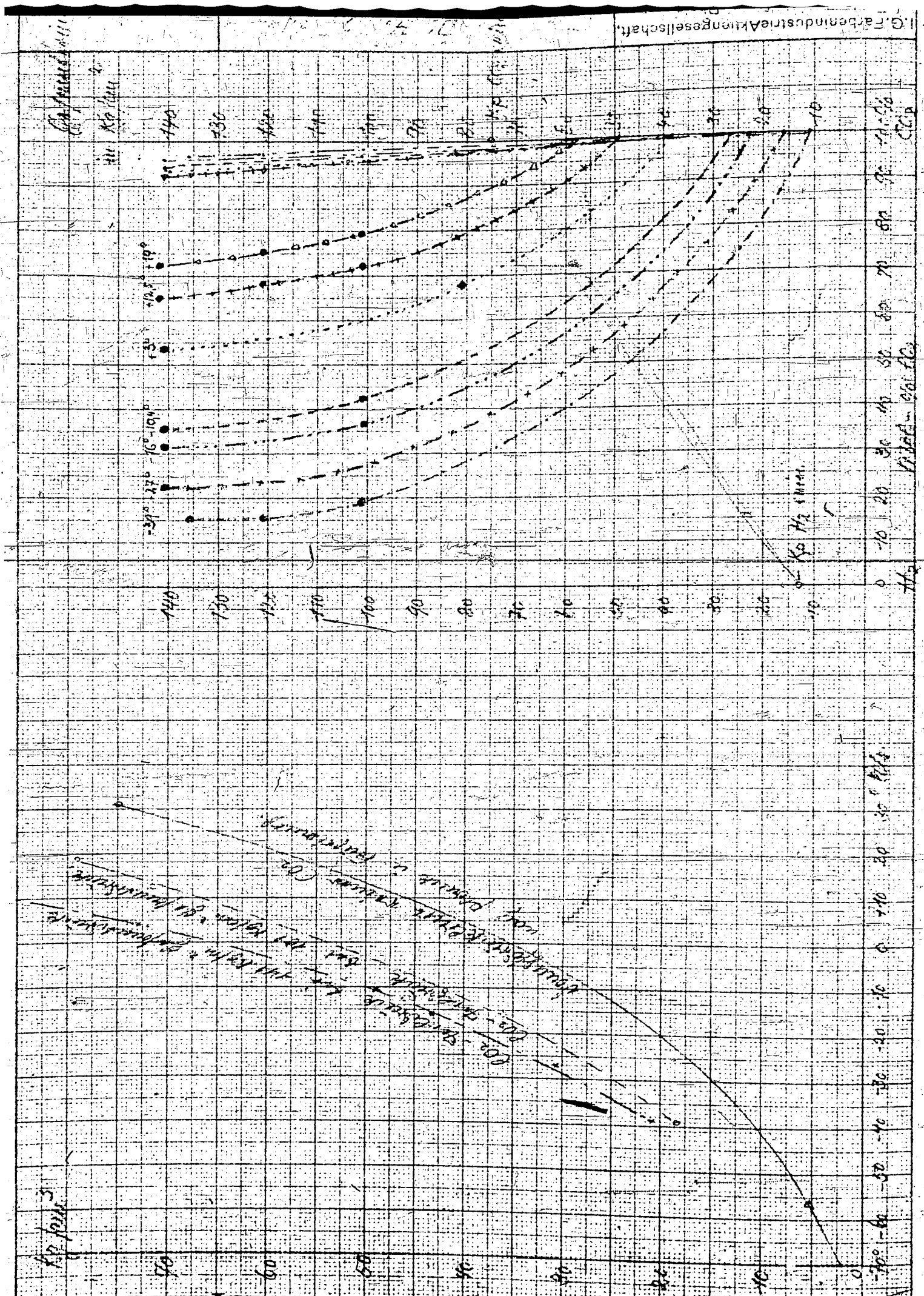
D. 1. 13. / 1934



240000472

100: 1/100000000

2400000172



2000 : *Handwritten notes and calculations*

310 : *Handwritten notes and calculations*

1911

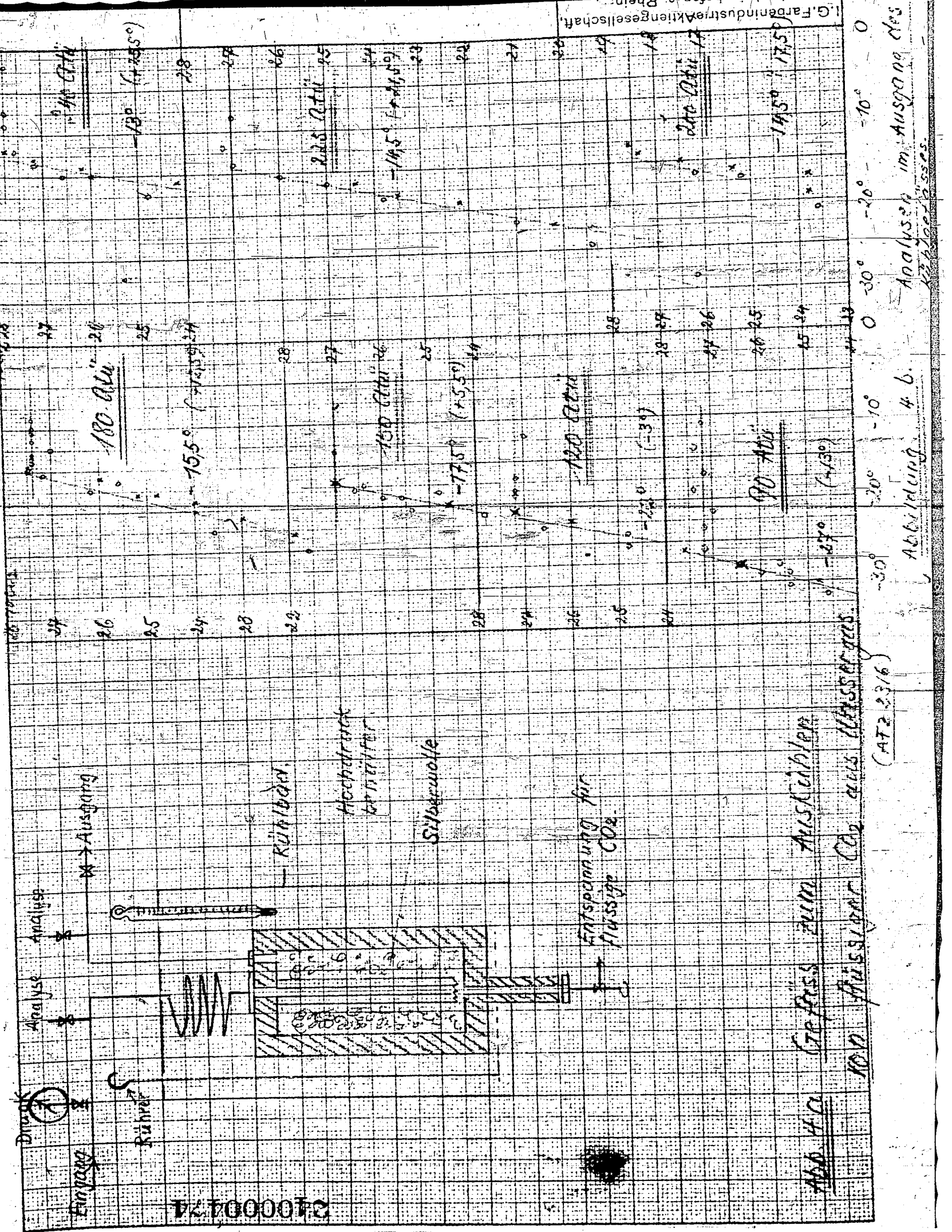


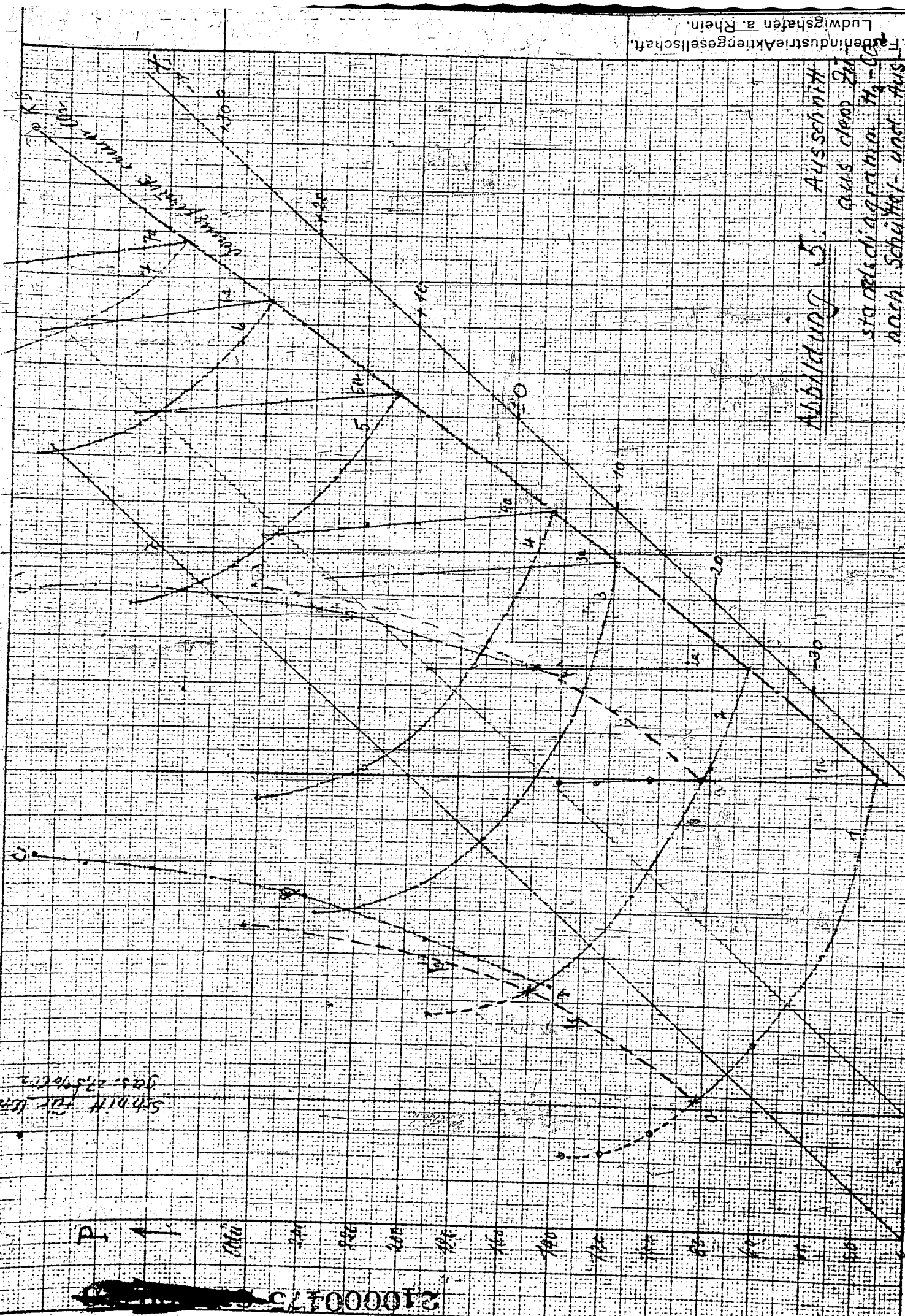
Abbildung 4 b.

(AT 2.3.16)

Abg. H₂O im Ausgang des
 K₂CO₃-Säures.

340000124

ABWANDERUNG
 AUSGASSTÄTTE
 nach Schmelz- und
 Nichtverwertbar.



Schnitt für Weiss
 Ges. 27.596 t CO₂

Mol % CO₂
 H₂