

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

Dr. Häuber - Dr. Hagen :

Olefinabsorption mittels Cuprosalzlösungen

II. Mitteilung. +)

(Bericht Nr. 90)

Oppau, den 27. Juli 1942.

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

Inhalts - Verzeichnis

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

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

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

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

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

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

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

1) Ann. 370, 286 (1909).

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

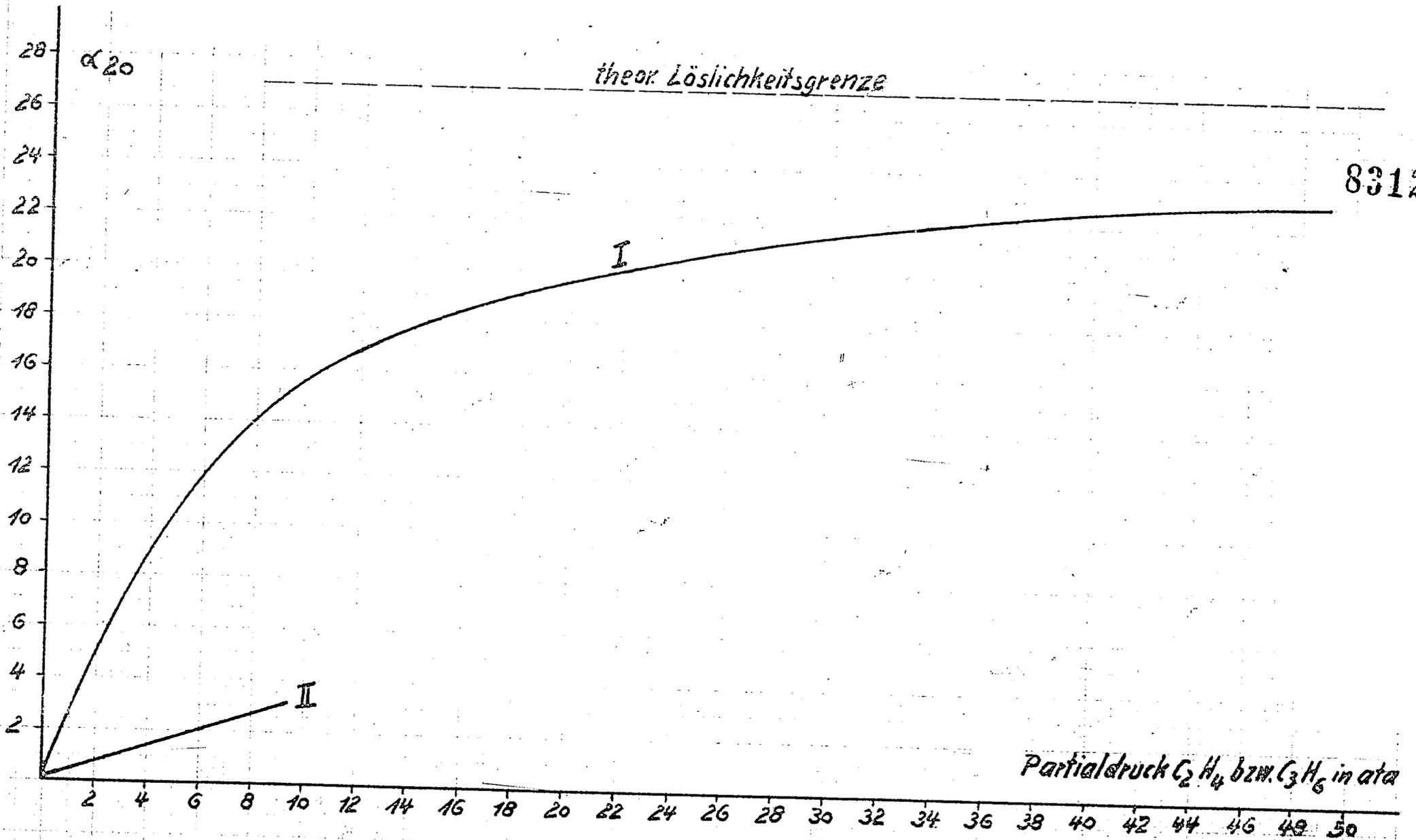
3) J. Am. Chem. Soc. 61, 1960 (1939).

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

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

Skizze 1

3. 11. 42. Klein



Löslichkeit von Äthylen (I) und Propylen (II) in der Betriebslauge der Wasserstoff-Reinigung Op G5.

1.) Ammoniakalische Cuprosalzlösungen als Absorptionsmittel für Olefine.

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

Eine solche Lauge von der damals üblichen Zusammensetzung

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

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

-/-

Alle in diesem Bericht angegebenen Löslichkeitswerte sind auf 0° u. 760 Torr umgerechnet. In den nachfolgenden Tabellen sind die Absorptionswerte der Laugen allgemein mit α_{20} bezeichnet. Diese Zahl bedeutet die bei 20° Versuchstemperatur von einem R.-Teil Lauge absorbierten R.-Teil Olefingas, auf 0° und 760 Torr umgerechnet. Falls nicht anders angegeben bezieht sich der Wert α_{20} auf die Löslichkeit von Äthylen, das als Testolefin verwendet wurde, bei ca. 1 ata und 20°.

Ann. 370, 286 (1909).
Die Bestimmungen wurden in einer von Dr. Steinheil beschriebenen Apparatur ausgeführt; vgl. den Ber. Dr. Steinheil vom 11.10.37:
"Untersuchungen über die CO-Aufnahme von Kupferlösungen im Hinblick auf die CO-Reinigung des NH₃-Synthesegases."

Tabelle 1

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

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

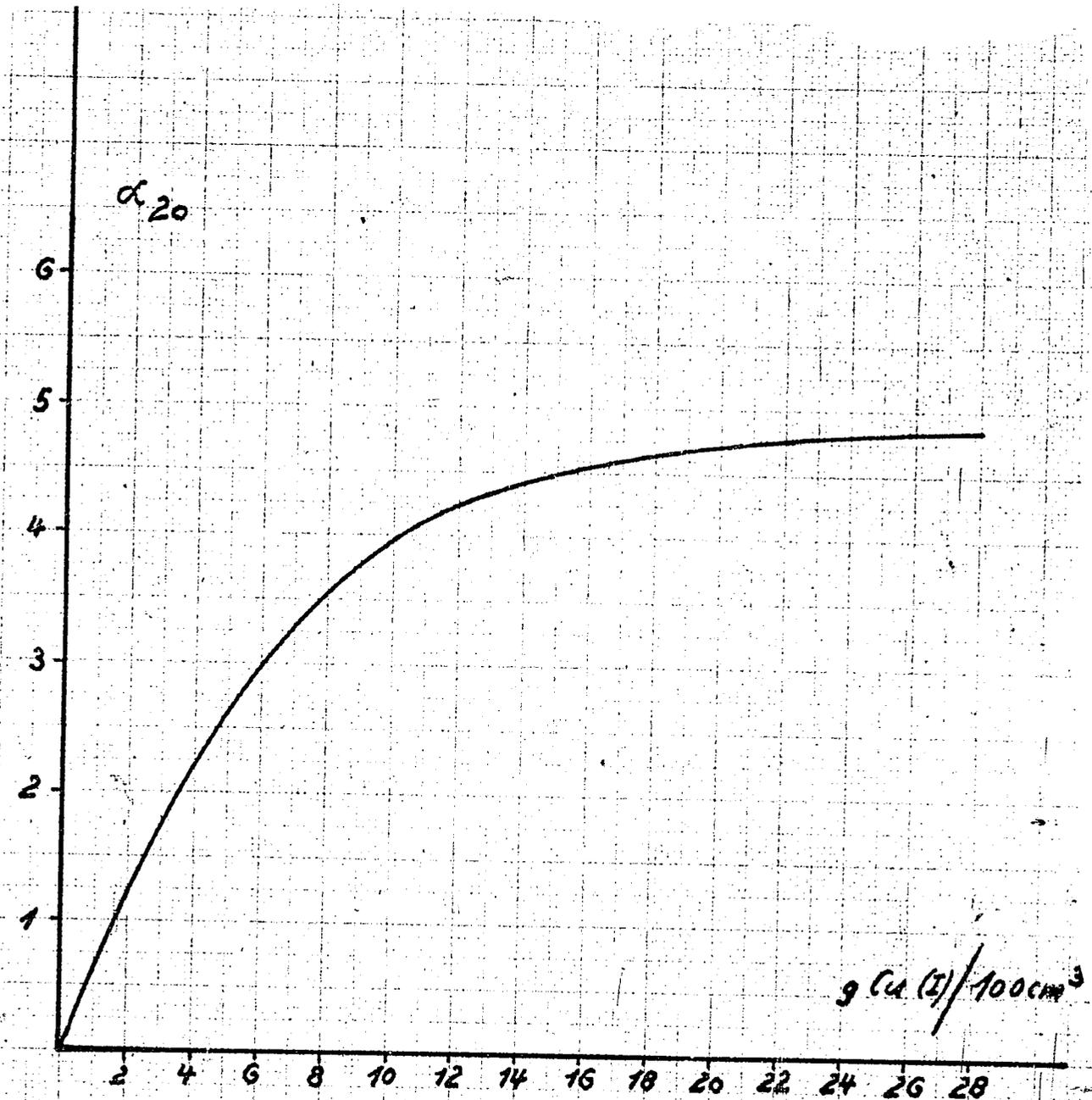
Wir versuchten nun als erstes, die Aufnahmefähigkeit der Carbonatlauge durch Änderung ihres Kupfergehaltes zu verbessern, weil hiervon die Absorptionsfähigkeit in erster Linie abhängig ist. Man erkennt diese Abhängigkeit leicht beim Verdünnen der Betriebslauge, wobei der α -Wert dem immer geringer werdenden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

Tabelle 2

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

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

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



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

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

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

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

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

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

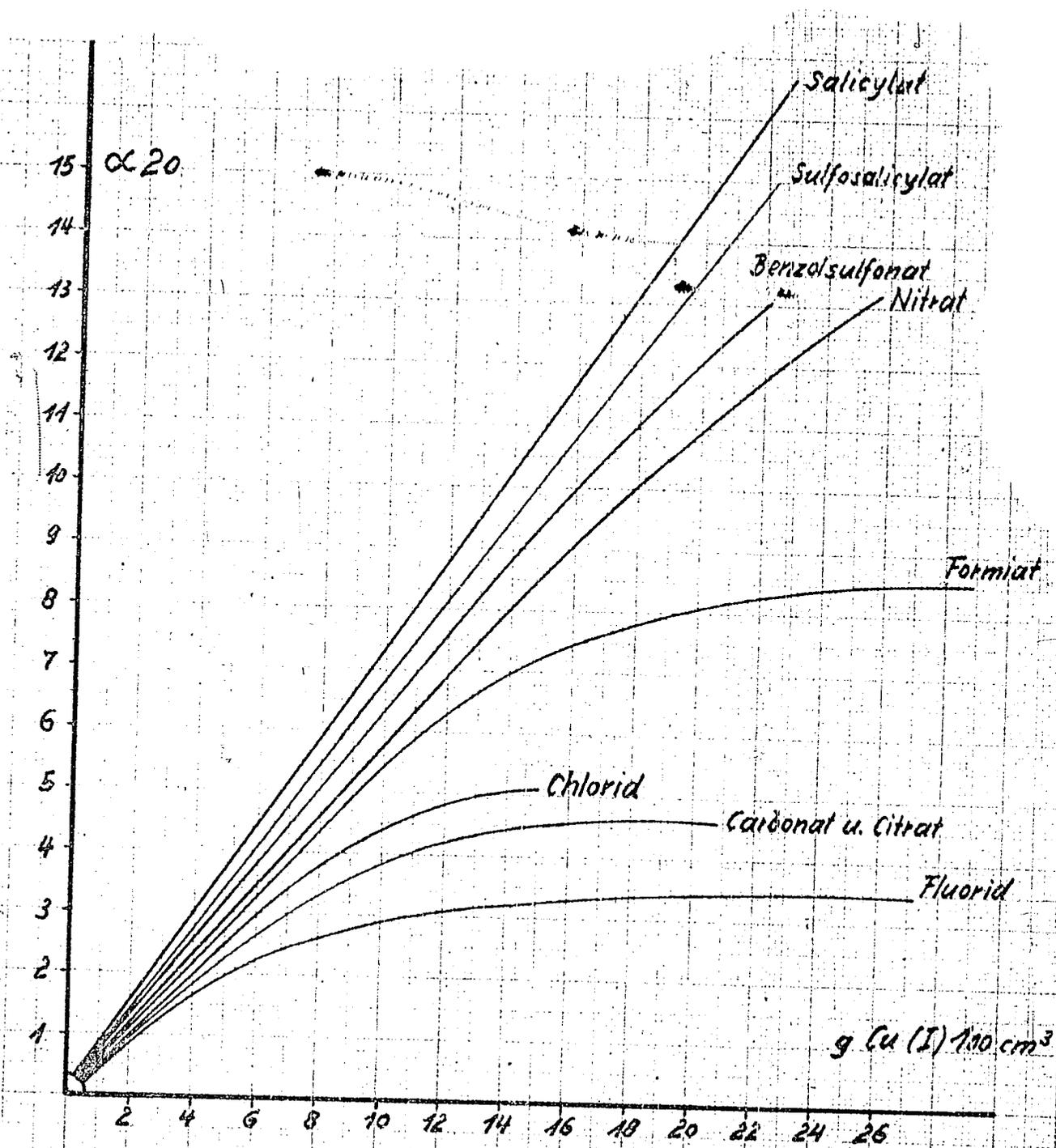
20%iges Ammoniakwasser und sättigten durch Schütteln bei Normaltemperatur unter Luftabschluß mit Kupferoxydul und dem Ammonsalz der Säure des gewünschten Cuprosalzes. Im ganzen wurden ammoniakalische Lösungen von 29 verschiedenen Cuprosalzen hergestellt. In einigen Fällen (Nr.1, 3-5 und 7 in Tabelle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

Tabelle 3

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

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

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



Absorptionsfähigkeit für Äthylen bei N-Druck und 20°
von ammoniakalischen Lösungen verschiedener Cupro-
salze.

Tabelle 4

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

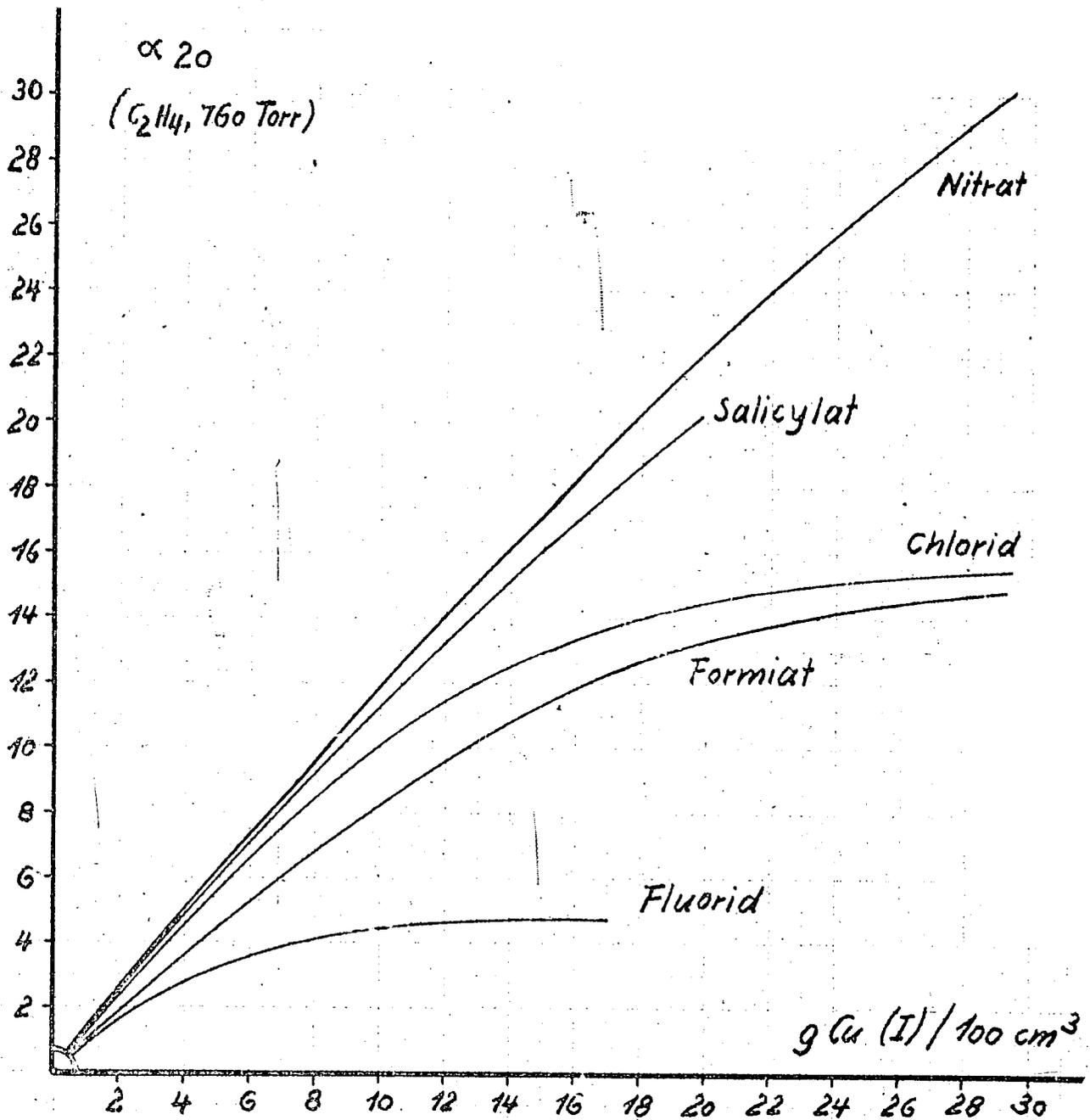
Nach den mit der ammoniakalischen Cuprocarbonatlösung durchgeführten Vorversuchen prüfen wir nun auch die übrigen, gesättigten ammoniakalischen Cuprosalzlösungen auf ihre Umkochbarkeit mit Monoäthanolamin, wobei wir soweit als möglich einzuengen versuchten. Grundsätzlich gelang das "Umkochen" bei allen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

Tabelle 5

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

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

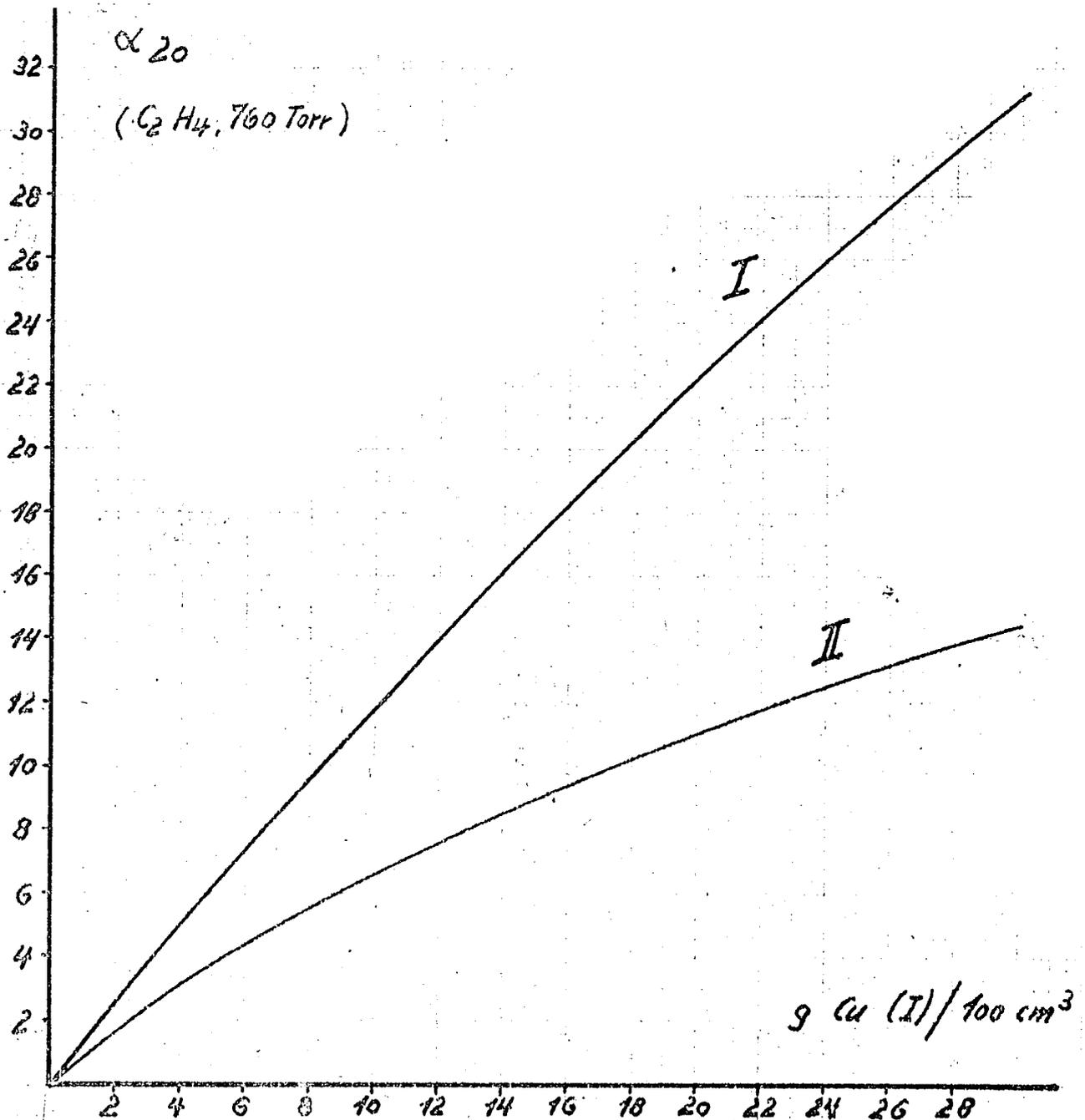
enthält zusätzliche 10 Gew.% NH₄HO₃



Aufnahmefähigkeit einiger Äthanolaminlösungen
für Äthylen bei Normaldruck und 20°.

Skizze 4

18. 7. 42 Keller



Absorptionsfähigkeit von Cupronitratlösungen, die
Aethanolamin (I) bzw. Ammoniak (II) als Base
enthalten.

Skizze 5

Tabelle 6

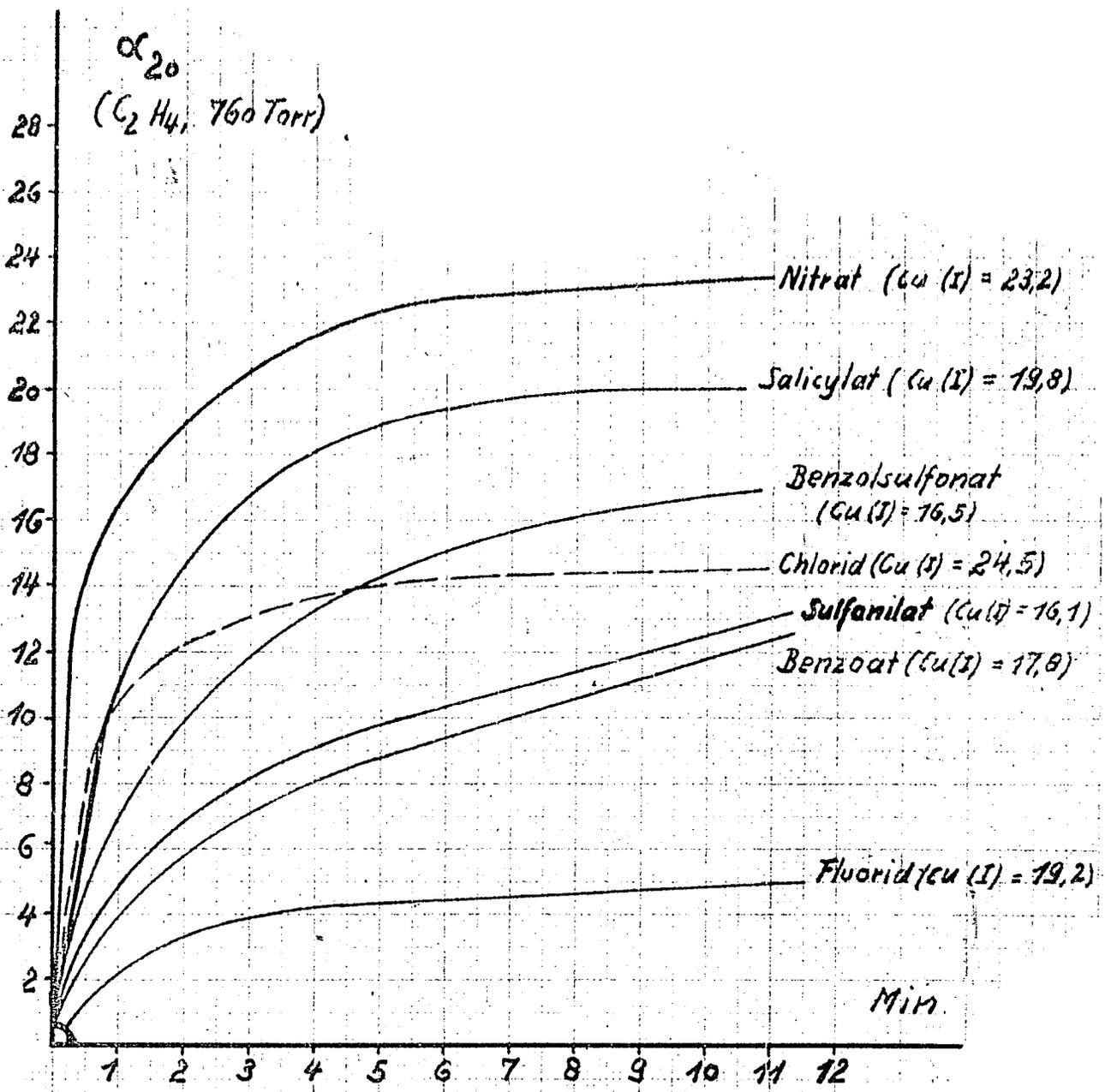
	Cuprochlorid (Nr.7)	Cupronitrat (Nr.11)
α 20	14,7	23,4 ccm C ₂ H ₄ /ccm Lsg.
Dichte 20°	1,35	1,39 g/ccm
Viskosität 20°	1,77	1,65 OE
Gesamt-Cu	3,85	3,65 Mol/ltr.
Cu (I)	3,30	3,38 "
Cl' bzw. NO ₃ '	5,01	4,84 "
C ₂ H ₇ ON	8,99	8,83 "
H ₂ O	21,17	17,40 "

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

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

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

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



Absorptionsgeschwindigkeiten verschiedener
Aethanolaminlaugen.

Skizze 6

19.1.42 Keller

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

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

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

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

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

3.) Äthanolamin-Cupronitratlösungen als Absorptionsmittel für Olefine.

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

Die Bestandteile der Lauge sind :

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

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

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

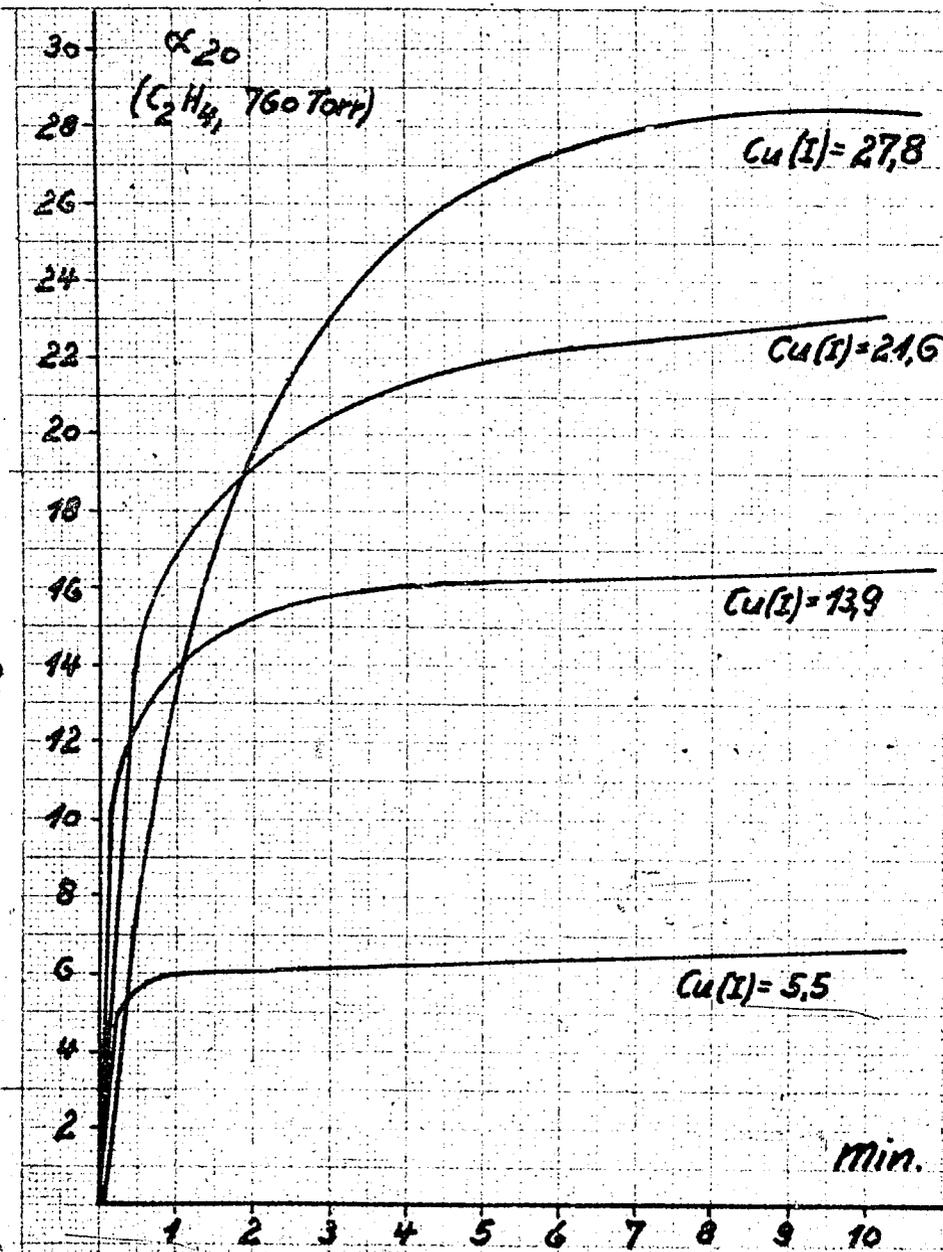
Noch nicht geklärt ist, ob ein gewisser NH₃-Gehalt, wie er von der Herstellung her vorhanden ist, für die Laugestabilität notwendig ist. Jedoch steht fest, daß NH₃ die Stabilität erhöht.

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

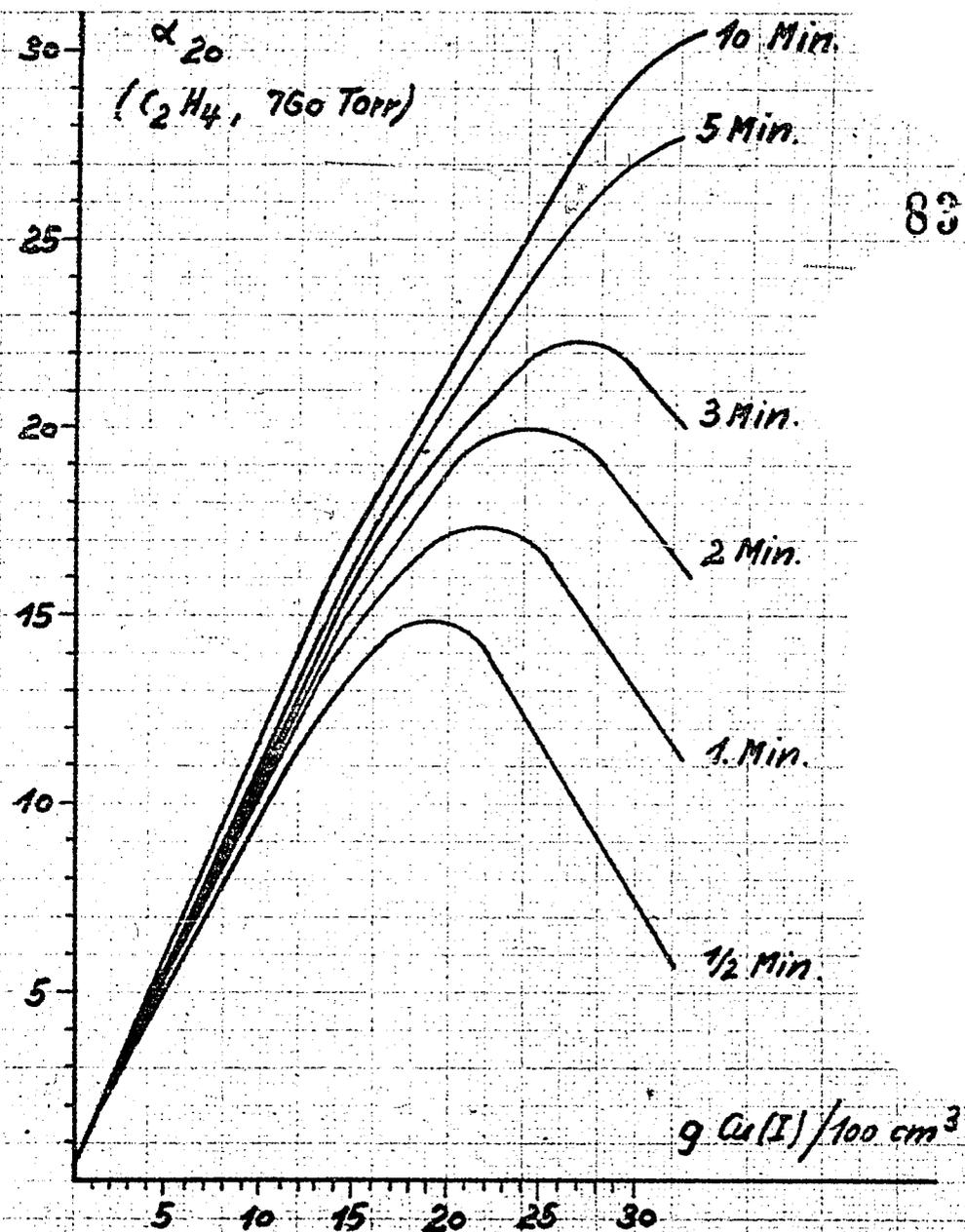
Anfangs suchten wir die Konzentration so hoch als möglich zu treiben, da der α -Wert mit steigender Cu(I)-Konzentration ständig zunimmt. Um eine noch kupferreichere ammoniakalische Stammlauge als bisher zu gewinnen, sättigten wir eine in der gewohnten Weise hergestellte ammoniakalische Lauge bei 50-60°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

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

SKIZZE 7



Absorptionsgeschwindigkeitskurven von $Cu(NO_3)_2$ -Lösungen mit verschiedenem $Cu(I)$ Gehalt.

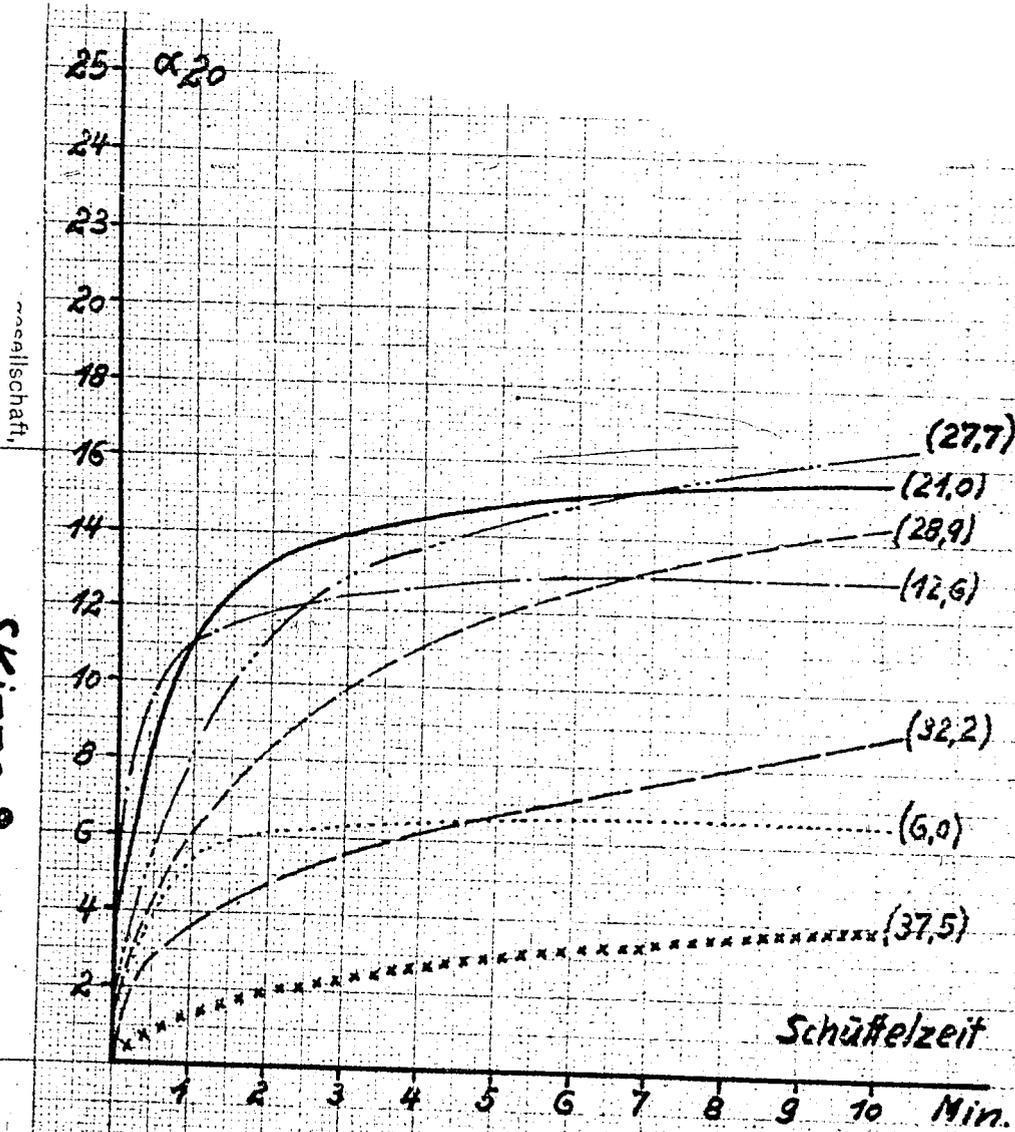


Linien gleicher Absorptionszeit für $Cu(NO_3)_2$ -Lösung

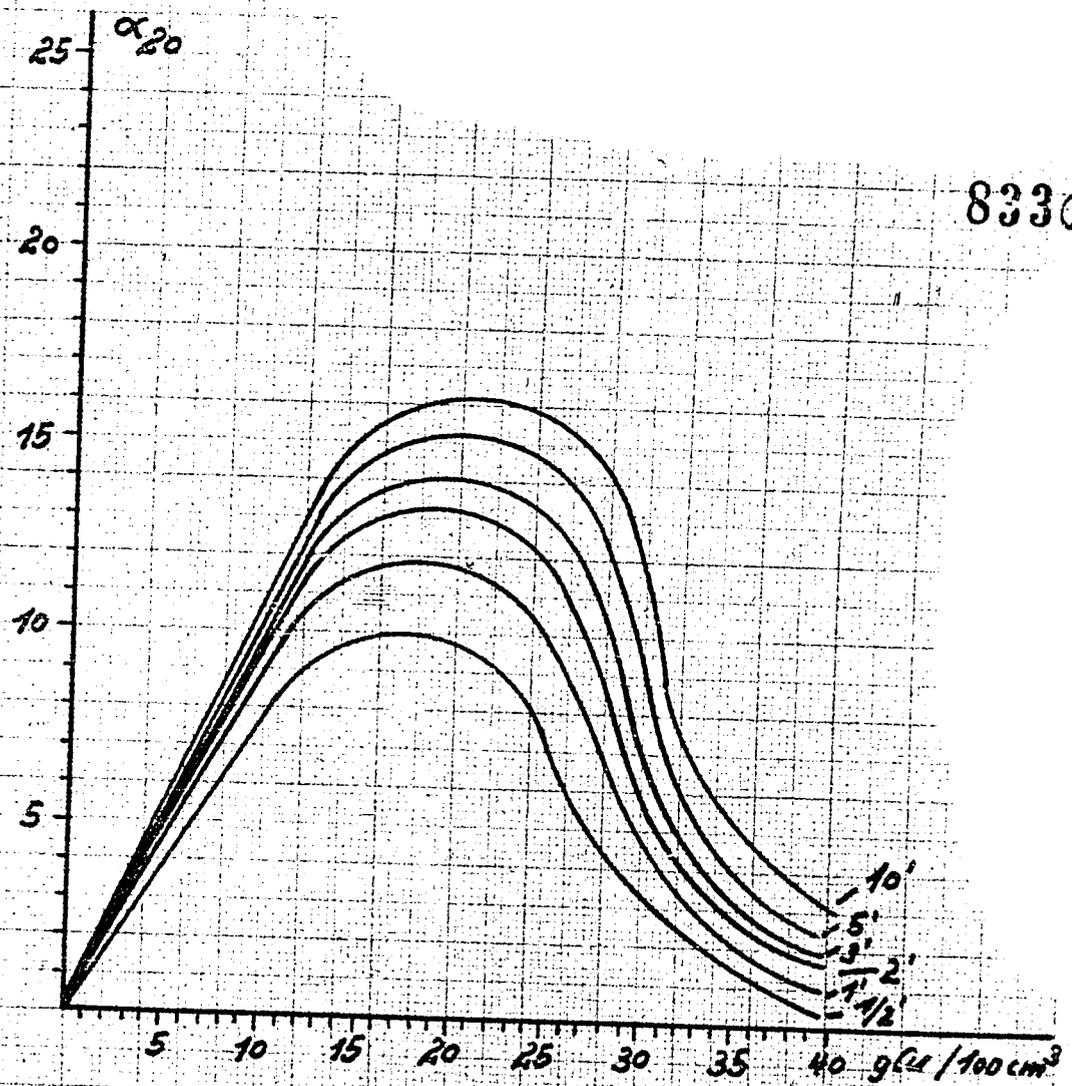
8329

7 VII 42 Kalla

Skizze 8



Absorptionsgeschwindigkeitskurven für CuCl-Lösungen mit verschiedenem Cu(I)-Gehalt.



Linien gleicher Absorptionszeit für CuCl-Lauge.

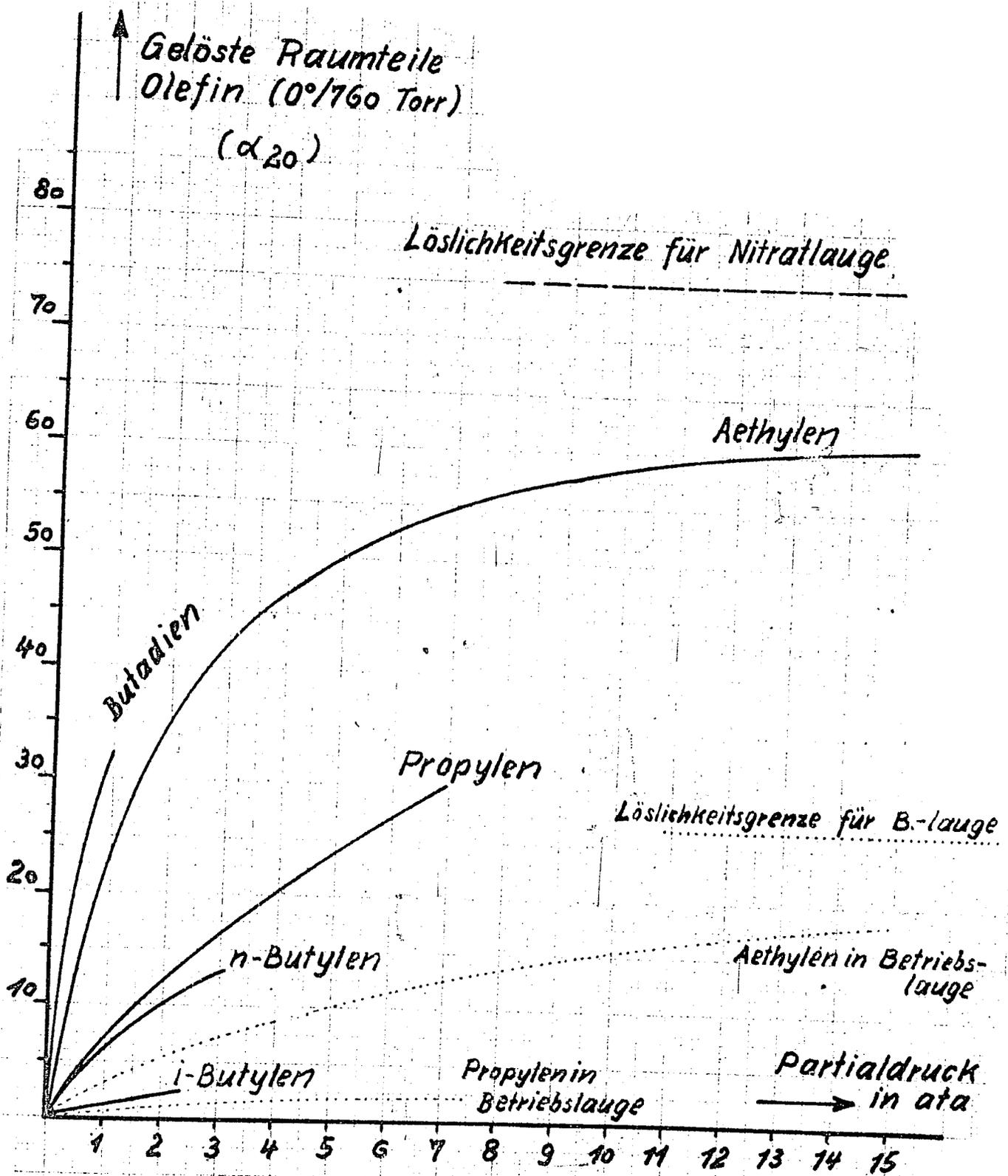
8.11.12

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

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

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

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



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

Skizze 9

Tabelle 7 .

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

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

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

Tabelle 8 .

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

+) nach Bericht Dr. Steinheil vom 11.10.1937.

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Abtrennung von Butadien aus Gasgemischen.

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

c) Abtrennung von Kohlenoxyd aus Gasgemischen.

Die hohe Aufnahmefähigkeit der Äthanolamin-Cupronitratlauge für Kohlenoxyd legte es nahe, ihre Einsatzfähigkeit bei der Feinreinigung des Ammoniaksynthesegases und ihre Verwendung zur Gewinnung reinen Kohlenoxyds aus Wassergas usw. zu prüfen. Über diese Versuche ist bereits in mehreren Aktennotizen berichtet worden. ¹⁾
Für den Fall der Synthesegasreinigung hat sich ergeben, daß mit der Äthanolaminlauge eine bedeutend weitergehende CO-Entfernung möglich ist, bezw. daß bei gleichbleibendem Reinigungseffekt eine erhebliche Druckersparnis oder ein erhöhter Wascherdurchsatz erzielt werden kann, daß aber die Regenerierung infolge der festeren Bindung des CO und vor allem wegen der Notwendigkeit, das sich in der Lauge anreichernde CO₂ ^{zu entfernen} unter schärferen Bedingungen als bisher - höhere Temperatur und stärkeres Vakuum - durchgeführt werden muß. Durch Aufrechterhaltung einer Desorptionstemperatur von 60 - 65° bei einem Vakuum von ca. 600 mm Q.-S. gelingt es aber, die Kohlensäure zusam-

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

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

vom 30.8.41 (Nr.71):

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

vom 9.12.41 (Nr.75):

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

Ferner Aktennotiz Dr. Günther vom 9.10.41:

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

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

d) Entfernung von Sauerstoffspuren aus Gasen.

Die hohe Sauerstoffempfindlichkeit der Lauge macht sie zur Entfernung von kleinen Sauerstoffmengen aus Gasen geeignet. So konnten z.B. die im technischen Wasserstoff und Stickstoff enthaltenen wenigen Zehntelprozent Sauerstoff durch Waschen mit Äthanolamin - Cupronitratlauge bei Normaldruck so vollständig entfernt werden, daß mit den empfindlichsten Methoden kein Sauerstoff mehr nachzuweisen war. Der O₂-Restgehalt lag unter 0,005 %. Die erschöpfte Lauge kann durch Behandlung mit Kohlenoxyd regeneriert werden.

Die Herstellung der für diese technischen Versuche benötigten Lauge-mengen erfolgte nicht mehr nach dem in diesem Bericht beschriebenen Zweistufenverfahren. Wir gewannen sie einstufig durch Auflösen von Cu₂O oder einem äquivalenten Gemisch von Cu und CuO in einer Lösung von NH₄NO₃ in wässrigem Äthanolamin unter Zusatz von Ammoniakwasser. Der Ammoniak dient hierbei nur als Lösungsvermittler und wird nach beendeter Herstellung durch Abdestillieren wieder entfernt. Statt von Cu₂O oder von einem Gemisch von Cu und CuO auszugehen ist es auch möglich, metallisches Kupfer allein als Ausgangsmaterial zu verwenden. Doch muss dann während der Herstellung Luft oder Sauerstoff zugeleitet werden.

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

5.) Zusammenfassung.

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

*H. Müller**Lagen*