

Bag 3041

Target No. 30/4.02

476
25

Luna

(In Furber)

GAS PURIF.

25

250000476

7628

250000477

Steinheil.

Untersuchungen über die CO-Aufnahme
von Kupferlaugen im Hinblick auf die CO-
Reinigung des NH_3 -Synthesegases.

250000478

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** ausgeteilt 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.

STICKSTOFF-ABTEILUNG

O p p a u

3041 - 30/4.02 - 25

250000480

Untersuchungen über die CO-Aufnahme von Kupferlaugen
im Hinblick auf die CO-Reinigung des NH_3 -Synthesegases

von

Dr. Steinheil

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. Haupt-Berichte-Sammlung Referate-Büro
Me Nr. 1628 / I B

	Seite
<u>Ziel der Arbeit</u>	1
<u>Überblick über die Aufgabenstellung</u>	2
<u>1. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Betriebslauge</u>	4
<u>2. Der Gehalt der Betriebslauge im stationären Zustand</u>	5
<u>a. Best- und Analyseverfahren</u>	5
<u>b. Abhängigkeit der CO₂-Aufnahme vom</u>	10
<u> - Umpfergehalt</u>	10
<u> - Druck</u>	11
<u> - von der Temperatur</u>	12
<u> - sowie vom NH₃-u. CO₂-Gehalt</u>	13
<u>c. Gesamtformel für die CO₂-Aufnahme</u>	14
<u>d. Inerzionsgleichgewichtsbetrachtungen</u>	14
<u>e. Partialdrucke der Gase von CO₂, N₂, O₂ und deren</u>	16
<u> - Berechnungen</u>	16
<u>f. Die Aufhebung von Inerzionsatmosphären</u>	17
<u>3. Die physikalische Lösung der Gase in Abhängigkeit von</u>	17
<u> - Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Lauge</u>	17
<u> - Bestreueffekte</u>	17
<u> - Anwendung und Ergebnisse</u>	20
<u>4. Die Verhältnisse bei der Absorption von Betriebslauge</u>	21
<u>a. Die reine</u>	21
<u>b. Geschüttelte Lauge</u>	22
<u>c. Die aufsteigende Betriebslauge</u>	23
<u>d. Die aufsteigende Betriebslauge</u>	23
<u>5. Die Abhängigkeit der CO₂-Aufnahme von</u>	23
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	23
<u> - der Lauge</u>	25
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	25
<u> - der Lauge bei Unterdruck</u>	26
<u> - die Abhängigkeit des CO₂-Gehalts von der Lauge unter</u>	27
<u> - Umständen</u>	27
<u> - die Abhängigkeit des CO₂-Gehalts von der Lauge unter</u>	28
<u> - Umständen</u>	28
<u> - die Abhängigkeit des CO₂-Gehalts von der Lauge bei der</u>	28
<u> - Absorption durch Inerzionsatmosphäre</u>	28
<u>6. Die Abhängigkeit der CO₂-Aufnahme von</u>	28
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	28
<u> - der Lauge</u>	28
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	28
<u> - der Lauge bei 2 verschiedenen</u>	28
<u> - Bedingungen</u>	28
<u> - die Abhängigkeit des CO₂-Gehalts von der Lauge unter</u>	28
<u> - Umständen</u>	28
<u>7. Die Abhängigkeit der CO₂-Aufnahme von</u>	28
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	28
<u> - der Lauge</u>	28
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	28
<u> - der Lauge bei 2 verschiedenen</u>	28
<u> - Bedingungen</u>	28
<u> - die Abhängigkeit des CO₂-Gehalts von der Lauge unter</u>	28
<u> - Umständen</u>	28
<u>8. Die Abhängigkeit der CO₂-Aufnahme von</u>	28
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	28
<u> - der Lauge</u>	28
<u> - der Temperatur und dem CO₂-Gehalt</u>	28
<u> - der Lauge bei 2 verschiedenen</u>	28
<u> - Bedingungen</u>	28
<u> - die Abhängigkeit des CO₂-Gehalts von der Lauge unter</u>	28
<u> - Umständen</u>	28

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Ludwigshafen am Rhein, den 11. Oktober 1937. Do.

Steinheil,
Op. 7.

Betreff: Untersuchungen über die CO-Aufnahme von Kupfer-
laugen im Hinblick auf die CO-Reinigung des
NH₃-Synthesegases.

I. Ziel der Arbeit.
=====

Die Auswaschung des Kohlenoxyds und der Restkohlen-
säure in der "Wasserstoffreinigung" und die Führung des
Betriebs beruhte bisher vorwiegend auf Betriebserfahrung.
Ihr war es überlassen, die günstigsten Bedingungen zu finden.
Die chemischen und physikalischen Grundlagen waren nur sehr
mangelhaft bekannt. Dieser Mangel trat besonders kraß in
Erscheinung bei der Planung von Änderungen, über die noch
keine Erfahrungen vorlagen, und erst recht beim Entwurf von
Neuanlagen mit von den jetzigen abweichenden Betriebsbe-
dingungen. Aber auch für den normalen Betrieb der Wasser-
stoffreinigung dürften sich aus einer besseren Kenntnis der
wissenschaftlichen Unterlagen Verbesserungsmöglichkeiten
und die Beseitigung von Vorurteilen ergeben.

Das Ziel dieser Arbeit ist, diese physikalischen
und chemischen Grundlagen zu klären, soweit sie für solche
Fragen erforderlich sind. (Die Untersuchungen wurden im all-
gemeinen nur mit der Genauigkeit durchgeführt, die das ge-
steckte Ziel erforderte.-)

Wenn möglich soll eine Formel gefunden werden, die die Abhängigkeit der CO-Aufnahme der Kupferlauge von allen veränderlichen Grössen darstellt. Gelingt dies, so wird es beim Ändern von Betriebsbedingungen möglich sein, die Auswirkung auf die CO-Aufnahme der Kupferlauge vorarszusehen, d.h. also, die CO-Reinigung erst richtig zu beherrschen. Ferner lässt sich dann der theoretisch günstigste Fall errechnen und den tatsächlichen Betriebsverhältnissen gegenüberstellen, um diese auf Verbesserungsmöglichkeiten zu prüfen. Es soll möglichst eine rechnerische Erfassung und Überwachung des Betriebs durchgeführt werden. Als Beispiel für den Entwurf von Neuanlagen soll die geplante Rein-CO-Anlage behandelt werden.

II. Zusammenstellung früherer Arbeiten.

=====

Das Verfahren der CO-Reinigung des Ammoniak-Synthesegases mittels ammoniakalischer Kuprosalzlösungen ist durch Krauch und Wild ausgearbeitet worden. Besonders seit dieser Zeit praktischer Anwendung sind die Vorgänge bei der Bindung des Kohlenoxyds an den Kupfer-Ammoniak-Komplex Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, deren wichtigste die nachfolgende Zusammenstellung enthält. Eine qualitative Klärung ist auch im allgemeinen erreicht worden. Sucht man aber nach einer quantitativen Beantwortung einer bestimmten Frage, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten: Die einzelnen Arbeiten sind bei der grossen Zahl der veränderlichen Grössen in der Kupferlauge oft nicht vergleichbar, häufig ist nicht einmal die Zusammensetzung der Kupferlauge angegeben oder sind die Versuchsbedingungen nicht eindeutig. Oft sind die Versuche unter ganz anderen Verhältnissen ausgeführt

als im Betrieb, oder mit Laugen, deren Zusammensetzung bei der üblichen Aufbereitung durch Wärme und Unterdruck auf die Dauer nicht zu halten ist. Verschiedene Fragen sind in diesen Arbeiten noch gar nicht angeschnitten.- Neben den erwähnten Berichten verdanken wir dem Erfahrungsaustausch mit Leuna noch manche mündlichen Mitteilungen und Anregungen.

- Nr.1) W.Manchoť und J.N.Friend: Über die Kuproverbindungen des Kohlenoxyds. Ann.d.Chemie 359, 1908, 100.
- Nr.2) Hainsworth und Titus: The absorption of CO by cuprous ammonium carbonate solutions. Journ.Am.Chem.Soc. 43 I, 1921, 1.
- Nr.3) A.T.Larson und C.S.Teitsworth: The absorption of carbon monoxide by cuprous ammonium carbonate and formate solutions. Journ.Am.Chem.Soc. 44 II, 1922, 2878.
- Nr.4) W.Gump und I.Ernst: Absorption of carbon monoxide by cuprous ammonium salts. Ind. and Eng.Chemistry 22, 1930, 382.
- Nr.5) N.M.Schaworonkow und P.M.Reschtschikow: CO-Absorption mittels ammoniakalischer Kupfersalzlösungen. Zs.f.chem.Ind. 10, 1933, Nr.8, 41 (russisch).
- Nr.6) H.F.Juschkewitsch und N.M.Schaworonkow: Reinigung von H₂ und N₂-H₂-Gemischen von CO in der chemischen Industrie. Zs.f.chem. Ind. 11, 1934, Nr.5, 18 (russisch).
- Nr.7) Kleine: Über eine Betriebsverbesserung der Wasserstoffreinigung durch Änderung der Zusammensetzung der Kupferlauge. Bericht der Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. vom 17.11.24.
- Nr.8) Kleine: Beiträge zur Kupferlösung der Wasserstoffreinigung. Bericht der Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. vom 26.6.26.
- Nr.9) Günther: Bericht über den Erfahrungsaustausch mit der Wasserstoffreinigung Leuna vom 14.10. mit 13.11.1935. Oppau, 10.3.1936.
- Nr.10) van Heyden: Erfahrungen und Betriebsergebnisse beim Anfahren der Kohlenoxyd-Reinigung Werk Böhlen und Magdeburg. Leunawerke, Oktober 36.

Im folgenden ist auf diese Arbeiten durch "(Nr. ...)" verwiesen. Weitere, insbesondere ältere Arbeiten sind in (Nr.5) angeführt.

III. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Betriebslauge.

Die Zusammensetzung der Kupferlauge ist im folgenden durch 3 Grössen gekennzeichnet: den Gehalt an Kupfer, Ammoniak und Kohlensäure in Grammatom bzw. Mol/Liter. Die unten angeführten Werte gelten für die CO-freie Betriebslauge (1,61/5,95/2,99), die also 1,61 At. Kupfer, 5,95 Mol Ammoniak und 2,99 Mol Kohlensäure im Liter enthält. Von dem Kupfer war 0,18 bis 0,2 At./Liter in der zweiwertigen Form vorhanden, soweit nichts anderes angegeben.

<u>Spezifisches Gewicht</u> bei 20° C	1,18 g/cc.
<u>Kinematische Zähigkeit</u> bei 20° C (etwa 40 v.H. grösser als bei Wasser)	0,0135 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$
<u>Oberflächenspannung</u> bei 20° C (etwa 6,5 v.H. grösser als bei Wasser)	77,5 g/sec ²
<u>Spezifische Wärme</u> bei 20° C	0,90 cal/cc.°C
<u>Wärmetönung</u> bei der Aufnahme von 1 Mol CO	10 500kcal
" " " " " 1 Mol CO ₂	etwa 12 000kcal
<u>Verhalten beim Erwärmen:</u>	Bei 75-80°C beginnt die Ausgasung unter Blasenbildung (bei 1 ata).

Verhalten in der Kälte:

Bei -7°C Abscheidung von NH₄HCO₃-Kristallen, die sich beim Erwärmen nur sehr langsam wieder lösen.
Bei -9°C entsteht ein Kristallbrei.
Mit CO beladene Lauge (Arbeitslauge) verhält sich nicht anders. Bei Lauge mit hohem NH₃-Gehalt (1,45/9,55/2,22) scheiden sich erst bei -18°C Kristalle ab, bei -20°C entsteht ein Kristallbrei.

Kristallisation:

Lässt man die Kupferlauge an der Luft stehen oder dampft ein, so bilden sich schöne blaue monokline Kristalle von der ungefähren Zusammensetzung Cu(NH₃)₂CO₃·2 H₂O, spezifisches Gewicht 2,35 g/cc. Diese Kristalle lösen sich bei

Zimmertemperatur sehr langsam, bei 50°C rasch in Wasser auf unter Bildung eines bläulichen, flockigen Niederschlages. Bei ruhigem Stehen löst sich dieser Niederschlag sehr langsam, im Laufe von Wochen, wieder auf. Beim Kochen scheidet sich aus dem Niederschlag ein schwarzes Pulver ab. Es wurde verschiedentlich versucht, auch die einwertige Kupferlauge unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff zur Kristallisation zu bringen. Es bildete sich aber nur eine glatte Haut an der Oberfläche ohne sichtbare Struktur.

Diese Kristallisationsversuche entsprangen dem Wunsche, den wirksamen Kupferkomplex in fester Form zu erhalten. Dies ist also nicht geglückt.

Löslichkeit von Kupfer in NH₃-CO₂-Gemischen:

Da die CO-Aufnahme der Kupferlauge mit dem Gehalt an einwertigem Kupfer zunimmt, ist es wichtig zu wissen, bei welchen NH₃- und CO₂-Gehalten mehr Kupfer in Lösung gebracht werden kann. Es wurden deshalb die Kupfergehalte in zahlreichen Ansätzen, die mit Cu und Cu₂O in mindestens 6-tägigem Schütteln aufgesättigt waren, gemessen und in Anlage 1 eingetragen. Die angeschriebenen Zahlen bedeuten Gramm-Atom Cu in 1 Liter Lösung, die eingeklammerten Zahlen rechts daneben Gramm-Atom einwertiges Cu/Liter. Wo sie fehlen, war etwa 0,2 At./Liter Cu^{°°} vorhanden. Es scheint, dass die Löslichkeit mit wachsendem Anteil an zweiwertigem Cu etwas zunimmt.

Zur Erleichterung des Überblicks sind nach roher Schätzung Linien gleichen Kupfergehalts (1,0, 1,5 und 2,0 At./Liter, davon 0,2 At./Liter Cu^{°°}) eingetragen, ferner der Bereich der üblichen Betriebslauge. Um den Kupfergehalt der Betriebslauge zu erhöhen, muss man also zunächst den NH₃-Gehalt vergrössern. Als höchster Wert wurde gemessen 7,74 At.Cu/Liter, das sind 49 gr Cu in 100 cc Lösung.

IV. CO-Gehalt der Kupferlauge im Sättigungszustand.

A. Mess- und Analysenverfahren.

Zur Messung der Kohlenoxyd-Aufnahme der Kupferlauge wurden zwei Gefäße verwendet:

1) Niederdruckgefäß (bis 2 ata), bestehend aus einer Glasbürette nach Bunte, die umgekehrt in einen Wassermantel eingebaut ist (Anlage 2, rechts).

2) Hochdruckgefäß (bis 200 ata), bestehend aus einem Hochdruckrohr von 58 Ø, das in einen Wassermantel eingeschlossen ist (Anlage 2, links). Oben sind angeschlossen das Gaseingangsventil mit einer zur Vorratsflasche führenden Hochdruck-Kapillarspirale, das Gasausgangsventil und ein Manometer. Bei dem Anschluss des Laugeventils (unten) ist darauf geachtet, dass möglichst wenig toter Raum entsteht. Das Gefäß hängt in einem Drehgestell und kann nach 2 Seiten geneigt werden.- Diese Versuchseinrichtung war vorhanden und wurde nur verbessert.

Zur Bestimmung der CO-Aufnahme wurden in das mit CO von 1 ata gefüllte Hochdruckgefäß durch das Laugeventil 150 cc Lauge mittels Stickstoffdruck eingepresst, dann Kohlenoxyd bis zum gewünschten Enddruck aufgedrückt. Das Gefäß wurde dann, meist abwechselnd nach beiden Seiten, um etwa 110° geneigt, so oft, bis mit genügender Sicherheit die Sättigung erreicht war (100 bis 200 mal). Kohlenoxyd muss dabei immer wieder nachgefüllt werden. (Eine Füllung mit Glasringen hat sich nicht bewährt). Die Temperatur im Wassermantel wurde mit Dampf, Eis oder Kältemischung auf gewünschter Höhe gehalten. Im Niederdruckgefäß wurde entsprechend vorgegangen.

Um sicher zu sein, dass der Gleichgewichtszustand tatsächlich erreicht war, wurde die Lauge von Zeit zu Zeit mit höherem CO-Druck aufgeladen, dann auf den gewünschten Druck entspannt und wie oben geschüttelt.

Bestimmung des CO-Gehalts der Kupferlauge:

Die Kupferlauge muss von der Abnahmestelle, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, durch eine Schlauchleitung unmittelbar in das Nitrometer gebracht werden, wo sie dann mit Cyannatrium (22 g in 100 cc Lösung) zersetzt wird. Auch bei sehr kleinen CO-Gehalten muss man unbedingt eine Berührung der Lauge mit der Aussenluft vermeiden. Die Frischlauge wurde bei den Betriebsanalysen bisher erst in ein Fläschchen abgefüllt und daraus mittels einer Pipette in den Trichter des Nitrometers gegeben. Wenn hierbei beispielsweise aus 10 cc Lauge 0,03 cc CO nach der Zersetzung ausgasen, so findet man unter Vermeidung von Luftberührung vielleicht 0,5 cc CO. Damit ist eine viel sorgfältigere Überwachung der Frischlauge möglich. Die neue Analysenvorschrift für den Betrieb, bei der das Schütteln des Nitrometers nach der Zersetzung der Lauge von Leuna übernommen wurde, lautet folgendermaßen:

- 1) Aus der Analysenleitung eine Halbliterflasche voll Lauge durch ein Schlauchstück ablassen.
- 2) Analysenleitung mit dem Schlauchstück an den Schlauchansatz des Feinnitrometers (2,2 cc in 1/50 cc geteilt) anschliessen und etwa 20 cc Lauge einlassen.
- 3) Lauge bis auf 10 cc in den Trichter herausdrücken und diese ausgiessen.
- 4) Etwa 20 cc Cyannatrium einlaufen lassen und 20mal langsam und kräftig durchschütteln.
- 5) Wenn Ausgasen beendet, Gasmenge ablesen. Das sind dann die cc Kohlenoxyd, die in 10 cc Lauge enthalten sind.

Über die noch in Lösung verbliebene Gasmenge wird unten gesprochen.

Bestimmung des CO-Gehalts im Reingas (Bombenanalyse).

Auch die bisher völlig unzureichende "Bombenanalyse" lässt sich ohne Erschwerung für den Betrieb so verbessern, dass sie den CO-Gehalt des Reingases oder des Gases aus den einzelnen Waschern auf wenige Tausendstel Prozent genau zu bestimmen gestattet.

Die Analysenbombe (75 cc) wurde beiderseits mit einem 3 mm-Ventil versehen, dem "Gas-" und "Laugeventil". Über letzteres wurde ein enges Schlauchstück gezogen. Die Analysenvorschrift für den Betrieb lautet:

- 1) In die waagrecht liegende Analysenbombe durch das Schlauchstück 10 cc Kupferlösung einfüllen und beide Ventile schliessen.
- 2) Aus der Analysenleitung kräftig Gas ausströmen lassen, dann die Bombe durch das Gasventil füllen.
- 3) Bombe 30 mal gründlich durchschütteln und dann langsam durch das Gasventil entspannen, das von jetzt ab nach oben gehalten werden muss.
- 4) Schlauchstück auf den Boden des Nitrometertrichters halten, Laugeventil öffnen und Lauge ausströmen lassen. Dann die Lauge sofort in das Nitrometerrohr einlaufen lassen.
- 5) Etwa 20 cc Cyannatrium einlaufen lassen und 20 mal langsam und kräftig durchschütteln.
- 6) Wenn nichts mehr ausgast, Kohlenoxydmenge ablesen. Aus der Kurve (Anl. 3, oben) kann dann der Kohlenoxydgehalt des Reingases in Prozent entnommen werden.
- 7) Nitrometer mit einem Trichter voll destillierten Wassers ausspülen und etwas Quecksilber in den Trichter drücken.

In die Umrechnung der entgasten CO-Menge in Prozent CO des Reingases geht die CO-Aufnahmefähigkeit der verwendeten Kupferlösung ein, die für diese Analysen aus 50 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 1500 cc dest. Wasser, 320 cc CuCl und 615 cc Wasser mit 25 g NH_3 in 100 cc angesetzt wird.

Auch nach dem Schütteln des Nitrometers ist noch eine messbare CO-Menge in der Lösung verblieben. Sie hängt von der verwendeten Kupferlösung und dem NaCN-Überschuss ab. Unter den Verhältnissen der

Oppauer Betriebsanalysen bleiben etwa 0,15 cc CO in Lösung.

Die Genauigkeit des neuen Verfahrens zeigen die Messpunkte in Anlage 3. Sie wurden so erhalten, dass nach dem Einfüllen der Kupferlösung eine genau bestimmte CO-Menge in die Bombe gegeben und dann Reingas von bekanntem CO-Gehalt aufgedrückt wurde.- Aus der CO-Aufnahmefähigkeit der Kupferlösung lässt sich leicht die Verteilung des CO auf Gas und Flüssigkeit errechnen (vergl. die folgenden Abschnitte) und damit auch die cc CO, die bei einem bestimmten CO-Gehalt des Reingases von der Lauge aufgenommen werden. Die so errechnete Gerade verläuft nur sehr wenig steiler als die versuchsmässig ermittelte der Anlage 3.

Die Bombenanalyse kann jetzt zur ungefähren Prüfung der CO-Schreiber nach dem Leitfähigkeitsverfahren (Eucken - Gordon und Lehmann) benützt werden.

Kupferbestimmung:

Das Gesamtkupfer wurde als CuO oder elektrolytisch bestimmt, der Gehalt an zweiwertigem Kupfer mit KJ, das mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert wurde. Das einwertige Kupfer war damit als Differenz beider Werte gegeben. Die Analyse mit KMnO_4 war, auch bei CO-freier Lauge, weniger zuverlässig und wurde nur bei hohem Oxydationsgrad benützt.

Der Gehalt an zweiwertigem Kupfer nimmt bei der Aufnahme von Kohlenoxyd ab nach der Gleichung: $2 \text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Er wurde deshalb erst nach jedem Versuch unter sorgfältiger Fernhaltung von Sauerstoff bestimmt.

B. Abhängigkeit der Kohlenoxydaufnahme vom Kupfergehalt.

Die CO-Aufnahme hängt erfahrungsgemäss ab von Druck, Temperatur, Gehalt an Cu° , $\text{Cu}^{\bullet\bullet}(\text{?})$, NH_3 und CO_2 . Es schien zunächst hoffnungslos, diese Abhängigkeiten voneinander zu trennen und zu klären. Trotzdem wurde der Versuch gemacht und als Ziel die Aufstellung einer Formel für die CO-Aufnahme gesetzt.

Schon Manchot und Friend haben gefunden, dass bei den Kuproverbindungen des Kohlenoxyds 1 Atom Cu° im Grenzfall sehr hoher Drucke immer 1 Mol CO aufnimmt. Das hat sich bei den jetzigen Versuchen durchaus bestätigt. Aus ihnen ergab sich ferner, dass unter sonst gleichen Verhältnissen die CO-Aufnahme α verhältnissgleich dem Gehalt an Cu° ist (Anl. 3 unten. - Bei sehr kleinem Gehalt an Cu° schieben sich Kristalle aus, daher die Unregelmässigkeiten). Daneben vorhandenes $\text{Cu}^{\bullet\bullet}$ ist für die CO-Aufnahme praktisch gleichgültig (Kreis in Anlage 3 unten; der Gehalt an $\text{Cu}^{\bullet\bullet}$ ist hier viel kleiner als bei dem vorigen Versuch). 1)

Nach der hier gefundenen Beziehung sind im folgenden alle α -Werte auf einen Cu° -Gehalt von 1,4 Mol/Liter umgerechnet, entsprechend der mittleren Zusammensetzung der Betriebslauge.

C. Abhängigkeit der CO-Aufnahme vom Druck.

Bei dem Versuch, die CO-Aufnahme α (cc CO/cc Lauge) in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck P ata in geeigneter Form darzustellen, ergab sich, dass $1/\alpha$ aufgetragen über $1/P^{1,2}$ nahezu Geraden ergibt. (Anl. 4)

1) Streng genommen gilt das nur im Rahmen der unter F folgenden Gesamtformel. Bei bloßer Oxydation der Lauge, wie bei dem durch Kreuze gekennzeichneten Versuch der Anlage 3, verschiebt sich auch die NH_3 - CO_2 -Bilanz. Deshalb müssen die α -Werte bei kleinen Cu° -gehalten unter der eingezeichneten Geraden liegen, was auch tatsächlich der Fall ist.

Für verschiedene Temperaturen erhält man eine Schar von Geraden, die sich alle in einem Punkt der Ordinate schneiden. Für diesen gilt $\alpha = 22,4 \cdot [\text{Cu}^\circ]$, also die alte Beziehung von Manchot und Friend.

Wir drücken das bisherige Ergebnis formelmässig aus: ¹⁾

$$\alpha = \frac{[\text{Cu}^\circ]}{1/22,4 + C/p^{1,2}} \quad (1)$$

(Der hier betrachteten "chemischen Absorption" überlagert sich noch die sehr kleine "physikalische". Darüber siehe Abschnitt H.)

D. Abhängigkeit der CO-Aufnahme von der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit zeigt neben der Anlage 4 die Anlage 5 für Betriebslauge, ferner für eine Lauge mit hohem NH_3 -Gehalt und für eine "Formiatlauge", bei der CO_2 durch HCOOH ersetzt ist. Für diese α -Werte wurden nach der obigen, vorläufigen Formel die C-Werte des Nenners errechnet und es zeigte sich, dass $\log C$, aufgetragen über $1/T$, Geraden ergibt (Anlage 6). Es ist z.B. für eine übliche Betriebslauge (1,61/5,15/2,48) $C = 10^{6,42-2080/T}$. Damit ist also auch die Temperaturabhängigkeit für 3 Laugen sehr verschiedener Zusammensetzung erfasst.

1) In (Nr. 5 und 6) wird versucht, $\alpha = a \cdot P^n$ zu setzen.

E. Abhängigkeit der CO-Aufnahme vom NH₃- und CO₂-Gehalt.

Nun wurden 18 im Rahmen der Lösungsmöglichkeiten recht verschiedene Laugen bei 20°C und 2 ata untersucht. Es war zwar leicht festzustellen, dass unter sonst gleichen Bedingungen die CO-Aufnahme mit wachsendem NH₃-Gehalt oder abnehmendem CO₂-Gehalt steigt (Anl.5). Darüber hinaus bereitete es aber grosse Schwierigkeiten, dass die Abhängigkeiten vom NH₃- und CO₂-Gehalt offenbar nicht getrennt betrachtet werden konnten. Vielleicht war es aber doch möglich, eine geeignete Kombination des NH₃- und CO₂-Gehaltes zu finden, die als einzige weitere Veränderliche ausreichte? Verschiedene Versuche mit $\left[\text{NH}_3 \right] / \left[\text{CO}_2 \right]$, $\left[\text{NH}_3 \right] - \left[\text{CO}_2 \right]$, $2 \left[\text{NH}_3 \right] - \left[\text{CO}_2 \right]$ usw. schlugen fehl.

Es kann nur als Glücksfall betrachtet werden, dass eine im Grunde rohe Bilanzbetrachtung augenscheinlich zu einem befriedigenden und praktisch ausreichenden Ergebnis führt. Es wird dabei wie üblich angenommen, dass das zweiwertige Kupfer als $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$ gebunden ist, das einwertige als $\left[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \right]_2\text{CO}_3$, wobei die 2 freien Nebervalenzen des Cu zusammen noch ein CO zu binden vermögen. Die Bilanz sieht an einem Beispiel folgendermaßen aus:

	$\left[\text{Cu} \right]$	$\left[\text{NH}_3 \right]$	$\left[\text{CO}_2 \right]$
Insgesamt in der Lauge vorhanden:	1,61	5,15	2,48
davon 0,19 Cu gebunden als $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$:	0,19	0,76	0,19
Rest:	1,42	4,39	2,29
1,42 Cu als $\left[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2 \right]_2\text{CO}_3$ gebunden:	1,42	2,84	0,71
Rest:	0,00	1,55	1,58

In diesem Rest wird bezeichnet das Verhältnis $\left[\text{NH}_3 \right] / \left[\text{CO}_2 \right] = 1,55/1,58 = 0,98$ als "Restverhältnis".

Wählt man dieses "Restverhältnis" als Abszisse und trägt darüber die CO-Aufnahme der verschiedenen Laugen auf, so liegen die α -Werte, abgesehen von den vier durch Quadrate gekennzeichneten,

recht gut auf einer Kurve (Anlage 7; oben sind die Analysen angegeben. Die α -Werte sind auf $[\text{Cu}^{\circ}] = 1,4$ umgerechnet). Bei allen anderen Darstellungsversuchen und abgeänderten Bilanzbetrachtungen waren die Messpunkte ziemlich regellos verteilt. Das berechtigt wohl zu der Annahme, dass in obiger Bilanz die wichtigsten der zahlreichen chemischen Gleichgewichte in der Kupferlauge erfasst sind, wenigstens für nicht allzu ausgefallene Laugezusammensetzungen.- Die vier unterhalb der Kurve der Anlage 7 liegenden, als Quadrate eingezeichneten Messpunkte gehören zu Laugen mit sehr kleinen CO_2 -Gehalten. Hier treten also schon merkliche Abweichungen von den durch die Bilanz erfassten Verhältnissen auf.

F. Gesamtformel für die CO -Aufnahme.

Wir nehmen dieses Ergebnis in unsere Formel auf durch Hinzufügen eines vom "Restverhältnis" ϵ abhängigen Beiwerts κ :

$$\alpha = \frac{[\text{Cu}^{\circ}]}{1/22,4 + \kappa \cdot C/p^{1,2}} \quad \text{cc CO/cc Lauge.} \quad (2)$$

Die Kurve κ in Abhängigkeit von ϵ der Anlage 8 ist nur eine andere Darstellung der Kurve α in Abhängigkeit von ϵ der Anlage 7, wie sich aus obiger Formel ergibt. Für die üblichen Betriebslaugen ist ungefähr $C = 10^{6,42 - 2080/T}$ und $\kappa = 1$. Bei anderer Laugezusammensetzung ändert sich die Temperaturabhängigkeit so wenig (Neigung der Geraden in Anlage 6), dass es bei den für den Betrieb überhaupt in Frage kommenden Laugen zu vernachlässigen ist. Man kann deshalb in guter Annäherung schreiben:

$$\alpha = \frac{[\text{Cu}^{\circ}]}{0,0448 + \frac{\kappa \cdot 10^{6,42 - 2080/T}}{p^{1,2}}} \quad (3)$$

Damit sind sämtliche Abhängigkeiten in eine einzige Formel und eine Kurve für λ zusammengefasst (Anlage 8). Zur Vereinfachung der Rechnung ist in Anlage 8 auch C als Kurve über der Temperatur dargestellt.

Beispiel für die Berechnung:

Lauge mit hohem NH_3 -Gehalt (1,45/9,55/2,22).
Gesucht α bei 2 ata und 0° C.

Die Bilanz ergibt $\lambda = 4,50$, aus Anlage 7 entnimmt man dafür $\lambda = 0,21$,
für 0° C ferner C = 0,064. Damit folgt nach Formel 2 $\alpha = 22,5$. Der
Versuch ergab $\alpha = 22,6$.

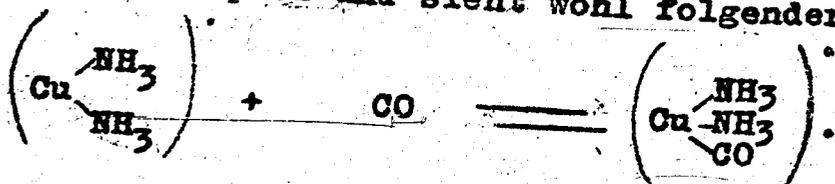
Für die üblichen Betriebslauge mit $\lambda = 1$ ist die Darstellung der Anlage 9 bequemer, da hier unmittelbar die α -Werte über dem CO-Partialdruck in Isothermen aufgetragen sind. Zur Anpassung an den tatsächlichen Kupfergehalt sind die daraus entnommenen α -Werte noch mit $[\text{Cu}] / 1,4$ zu multiplizieren.

Der Wert der in Anbetracht der sehr verwickelten chemischen Vorgänge überraschend einfachen Formel liegt auf der Hand. Es ist jetzt möglich, die Folgen einer Veränderung der Betriebsbedingungen oder der Laugezusammensetzung vorauszusagen, vorerst allerdings nur unter Voraussetzung der Erreichung des Gleichgewichtszustandes. Der Vergleich mit den Betriebswerten wird im Abschnitt VIII durchgeführt.

G. Theoretische Gleichgewichtsbetrachtungen.

Es liegt nahe, auch theoretisch mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Aufstellung einer Formel für α zu versuchen. Nun bestehen aber in der Kupferlauge so viele Einzelgleichgewichte, deren Konstanten zum grössten Teil unbekannt sind, dass sich ein solcher Versuch als hoffnungslos herausstellte (er führte auf 19 Einzelgleichungen!). Durch schrittweises Vorgehen wurde jedoch ein gewisser Erfolg erzielt.

Eine Hauptgleichung betrifft die Anlagerung des CO an den Kupfer-Ammoniak-Komplex und sieht wohl folgendermaßen aus:



Konzentrationen:

c

c'

c''

$$c \cdot c' / c'' = K.$$

Hier ist $c'' = a/22,4$, c' proportional dem CO-Druck über der Lösung, also $c' = \gamma \cdot P$. Ferner ist $c + c'' = [\text{Cu}^\circ]$. Daraus folgt sofort:

$$a = \frac{[\text{Cu}^\circ]}{1/22,4 + K/\gamma \cdot P \cdot 22,4} = \frac{[\text{Cu}^\circ]}{1/22,4 + K'/P} \quad (4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist nach van t'Hoff gegeben durch $d(\ln K)/dT = U/R \cdot T^2$. Für konstante Wärmetönung U folgt daraus $K = e^{c' - U/RT}$ und damit

$$a = \frac{[\text{Cu}^\circ]}{1/22,4 + \frac{10^{c' - U/RT}}{P}} \quad (5)$$

Nimmt man noch die für die Bildung des Kupfer-Ammoniak-Komplexes massgebende Gleichung $\text{Cu}^\circ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \left(\text{Cu} \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \right)^\circ$ hinzu, so ergibt sich:

$$a = \frac{[\text{Cu}^\circ]}{1/22,4 + \frac{(1 - \frac{1}{[\text{NH}_3]^2}) \cdot 10^{c' - U/RT}}{P}} \quad (6)$$

Im wesentlichen entspricht also $(1 - \frac{1}{[\text{NH}_3]^2})$ dem K der Formel 3. $[\text{NH}_3]$ selbst ist unbekannt und lässt sich aus der Fülle der übrigen Gleichgewichtsbedingungen nicht weiter herauschälen.

Ein Vergleich der Formel 6 mit der auf Grund der Versuche aufgestellten Formel 3 zeigt schlagend die grosse Ähnlichkeit. Dass nach den Versuchen $p^{1,2}$ statt P zu setzen ist, dass ferner die aus

Formel 6 und der gemessenen Temperaturabhängigkeit bestimmte Wärmetönung nur 40 v.H. der tatsächlich auftretenden ist, braucht bei der Fülle der übrigen, ebenfalls temperaturabhängigen Gleichgewichte nicht zu verwundern.¹⁾

H. Physikalische Lösung von CO, H₂, N₂ und deren Mischungen.

Die CO-Aufnahme der Kupferlauge setzt sich aus einem chemisch gebundenen und einem physikalisch gelösten Anteil zusammen. Bisher wurde nur der erstere betrachtet. Den Kurven der Anlage überlagert sich also noch die physikalische Gasaufnahme, die in dieser Darstellung eine sehr flache, annähernd gerade Kurve durch den Nullpunkt bilden würde. Es wurde versucht, die Neigung dieser "Henry'schen Geraden" $\alpha_{ph} = \beta \cdot P_{CO}$ durch Messung bei hohen Drucken (bis 150 ata CO) zu bestimmen. Die Messgenauigkeit gestattete jedoch nur die Aussage, dass α_{ph} höchstens $= 0,01 \cdot P_{CO}$ sein dürfte. Die untenstehende Zusammenstellung enthält auch die Ergebnisse für Stickstoff und Wasserstoff. Diese werden in Kupferlauge ebenfalls viel weniger gelöst als in Wasser. Im Hinblick auf die Löslichkeit von CO in kohlenstoffhaltigem Ammoniakwasser wird man β für CO in Kupferlauge zu etwa 0,010 annehmen können. Für betriebsmässige Untersuchungen ist es also ohne jede Bedeutung.

gelöstes Gas	β in Betriebslauge (1,61/5,95/2,99) (20°C)	β in Wasser (nach Chem.Kal.) (20°C)	β in Wasser mit 4,6 Mol/L. NH ₃ + 3,3 " CO ₂
CO	etwa 0,010	0,0232	0,0097
H ₂	0,0084	0,0182	
N ₂	0,0053	0,0154	

(Gasmenge jeweils umgerechnet auf 0°C und 760 mm Hg.).

In (Nr.5) wird mit Hilfe der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung für Formiat- und Laktatlauge eine Wärmetönung von 9 600 bis 12 000 cal/Mol CO errechnet.

Gasmischungen: Der Betriebslauge wurden neben 12,5 ata CO noch 110 ata N₂ bzw. 130 ata H₂ aufgedrückt und bis zum Gleichgewicht geschüttelt. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte jedoch keine Beeinflussung der CO-Aufnahme festgestellt werden. Auch bei der gleichzeitigen Aufsättigung mit H₂ und N₂ ergaben sich praktisch dieselben β -Werte.

J. CO-Aufnahme von Kupferformiatlaugen.

Im allgemeinen wird angegeben, dass sich die CO-Aufnahme bei Kupferkarbonatlaugen und Kupferformiatlaugen nicht sehr unterscheidet (Nr.6 und 7). Da ein zahlenmässiger Vergleich fehlte, wurden 4 Formiatlaugen untersucht, wobei sich folgendes ergab:

- 1) Die Abhängigkeit der CO-Aufnahme vom Druck ist die gleiche wie bei der Karbonatlauge (Anlage 10).
- 2) Die Abhängigkeit von der Temperatur kann ebenfalls wie bei den Karbonatlaugen dargestellt werden (Anl.5 und 6). Für die

Lauge (1,53/5,15/2,47) gilt die Formel:

$$\alpha = \frac{[\text{Cu}^+]}{1/22,4 + \frac{10^{8,19 - 2810/T}}{p^{1,2}}}$$

- 3) Die Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung wurde nicht so weitgehend untersucht wie bei den Karbonatlaugen. Einen Anhalt gibt folgende Zusammenstellung:

Lauge				[Cu ⁺]	α bei 20°C und 2 ata (umgerechnet auf [Cu ⁺] = 1,4)
[Cu]	[NH ₃]	[CO ₂]	[Cu ⁺]		
1,33	5,15	2,47	1,22 Mol/l	21,5 cc CO/ cc Lauge	
1,57	7,91	3,64	1,44	25,8 "	
1,58	7,20	2,17	1,51	27,6 "	
1,44	9,80	5,00	1,23	29,6 "	

- 4) Die Formiatlaugen nehmen also durchschnittlich bedeutend mehr CO auf als die Karbonatlaugen. Einen Vergleich zwischen zwei Laugen ähnlicher Zusammensetzung gibt Anlage 10 (unten), wo die α -Werte wieder auf $[Cu^{\circ}] = 1,4$ umgerechnet sind. Bei diesem Beispiel nimmt die Formiatlauge bei 2 ata 100 v.H., bei 10 ata 20 v.H. mehr CO auf als die entsprechende Karbonat-lauge.
- 5) Im Betrieb wird infolge des CO_2 -Gehaltes des Rohgases zwangs-läufig ein Teil der Ameisensäure durch Kohlensäure ersetzt. Die Laugezusammensetzung war z.B. früher in Oppau etwa

[Cu]	[NH ₃]	[CO ₂]	[HCOOH]	
1,4	4,7	1,4	1,7	Mol/Liter.

Bei 10 ata CO dürfte also die bei gleichem $[Cu^{\circ}]$ um vielleicht 10 v.H. höhere CO-Aufnahme durch den tatsächlich geringeren Gehalt an Kupfer der CO-Aufnahme der Karbonat-lauge etwa gleich sein.

Nach (Nr.6) ist die Laugezusammensetzung im Beresnikowskiwerk:

[Cu]	[NH ₃]	[CO ₂]	[HCOOH]	
1,91	8,23	1,86	1,78	Mol/Liter.

Eine solche Lauge nimmt sehr viel CO auf. Um aber einen so hohen Gehalt an NH_3 und damit auch an Cu aufrecht zu erhalten, muss der Lauge dauernd viel NH_3 zugesetzt werden als Ersatz für die Verluste bei der Laugeaufbereitung. Angegeben ist 4-6 kg NH_3 -Zusatz je erzeugte Tonne NH_3 . Das ist nur etwa doppelt so viel als bei der Karbonat-lauge in Oppau. Ist diese Angabe richtig und fällt bei dem hohen Cu-Gehalt nicht übermäßig viel Schlamm an, so wird eine solche Lauge merkliche Vorteile bieten, falls man das Arbeiten mit Ameisensäure in Kauf nimmt.

V. Geschwindigkeit der Gasaufnahme in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Lauge.

Bei der betriebsmässigen Kohlenoxyd-Reinigung kann nicht die Erreichung des Gleichgewichtszustandes zwischen CO-Druck im Gasraum und CO-Gehalt der Lauge abgewartet werden. Es steht im Wascher nur eine verhältnismässig kurze Zeit zur Verfügung, und deshalb ist es wichtig zu wissen, wie die Geschwindigkeit der Gasaufnahme von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Lauge abhängt.¹⁾

A. Messverfahren.

Hohe Drücke: In das mit Kupferlauge ausgespülte und mit CO von 1 ata gefüllte Hochdruckgefäss (Anlage 2) werden bei etwas geöffnetem Gasausgangsventil von unten 650 cc Lauge durch Stickstoff eingedrückt. Dann wird von oben CO auf den gewünschten Druck aufgepresst und während des Versuches auf gleicher Höhe gehalten. Nun wird in genau vorgeschriebener Weise geschüttelt: Das Gefäss wird um 110° geneigt, nach 2 Sekunden rasch aufgerichtet, nach 2 Sekunden wieder geneigt usw. (immer nach derselben Seite). Von Zeit zu Zeit wird eine Probe genommen (vergl. IV A) und auf CO analysiert. Trägt man die gefundenen α -Werte über der Zahl der Neigungen auf, so erhält man Kurven wie in Anlage 11.

Niedere Drücke: In das Niederdruckgefäss (Anlage 2) werden nur 20 cc Lauge eingefüllt, im übrigen aber wird wie oben verfahren. An Stelle der Analysen tritt hier die einfachere und genauere Messung der Druckabnahme mit einem Quecksilbermanometer. Auch hier muss immer wieder CO nachgefüllt werden, denn der Druck darf nur wenig schwanken.

¹⁾ In (Nr.5) wird angenommen, dass das Gleichgewicht in den Waschern fast augenblicklich erreicht wird. Das ist zweifellos nicht der Fall.

B. Auswertung und Ergebnisse.

Auf diese Weise erhält man für jeden Druck- und Temperaturwert eine Kurve wie in Anlage 11. Es wäre nun viel übersichtlicher, wenn man diese Kurve durch einen einzigen Geschwindigkeitsbeiwert ersetzen könnte.

Es liegt nahe zu versuchen, ob die zeitliche Änderung des α -wertes proportional dem Unterschied zwischen dem augenblicklichen α und dem bei Sättigung erreichten α_s ist:

$$\frac{d\alpha}{dt} = c \cdot (\alpha_s - \alpha). \quad (7)$$

Daraus würde folgen: $\ln(\alpha_s - \alpha) = \ln \alpha_s - c \cdot t$

oder $\log(\alpha_s - \alpha) = \log \alpha_s - c' \cdot t;$

$\log(\alpha_s - \alpha)$, über t aufgetragen, müsste also eine Gerade ergeben. Das stimmt recht gut, wie Anlage 11 zeigt. (Als willkürliches Maß für die Zeit ist die Zahl der Schüttelungen aufgetragen.) Die Neigung der Geraden ist ein Maß für den Wert c' . Der Ansatz (7) ist also berech-

tigt. — Um die in den zwei Gefäßen gemessenen Werte aneinander anzuschließen, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt und willkürlich der Geschwindigkeitsbeiwert c'' bei 10 ata CO und 20°C zu 100 gesetzt.

Die Ergebnisse dieser so ausgewerteten Messungen sind in Anlage 12 zusammengefasst, aus der die Geschwindigkeit der CO-Aufnahme in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu ersehen ist. Zur besseren Veranschaulichung mag die Tatsache dienen, dass der Geschwindigkeitsbeiwert verhältnismäßig der Zeit ist, nach der die Sättigung zu einem bestimmten Bruchteil, z.B. 80 v.H. ($\alpha = 0,8 \alpha_s$), unter gegebenen Bedingungen erreicht ist.

In Anlage 13 sind für verschiedene Lauge bei 20°C und 2 ata Druck Gas-Aufnahme und -Aufnahmegeschwindigkeit als Abszisse bzw. Ordinate aufgetragen. (α -Werte bei CO auf $[Cu^0] = 1,4$ umgerechnet). Die Formiatlauge sind also auch bezüglich der Aufnahmegeschwindigkeit den Karbonatlauge überlegen.- Bei der Aufnahme von CO_2 durch Betriebslauge scheiden sich nach einiger Zeit Ammoniumbikarbonat-Kristalle ab. Der eingezeichnete α -Wert bezieht sich auf diese Grenze, der Geschwindigkeitsbeiwert hat nur bis zu ihr Gültigkeit.- Für N_2 und H_2 wurde $c'' = 230$ gemessen bei 130 ata. Darnach ist anzunehmen, dass sich die Lauge in den Waschern nahezu völlig mit N_2 und H_2 aufsättigt.

VI. Gasabgabe bei der Entspannung von Betriebslauge.

A. Ruhende Lauge.

Nach Sättigung von 600 cc Betriebslauge mit CO im Hochdruckgefäß wurde der Druck innerhalb von 10 - 20 Sekunden von P_1 auf P_2 erniedrigt und nach 1 Minute unter Vermeidung von Erschütterungen eine Laugeprobe abgenommen und der CO-Gehalt festgestellt. Es ist nicht weiter verwunderlich, dass die Ergebnisse stark streuen, denn es gibt grosse, von Zufälligkeiten abhängige "Siedeverzüge". Man muss den Druck schon sehr weit senken, damit überhaupt eine plötzliche Gasentspannung stattfindet. Bei einem der Versuche bei 0°C z.B. konnte bei einer Entspannung von 11 auf 1 ata ($\alpha = 30,2$ cc CO/cc Lauge) keine Entgasung festgestellt werden.

Die weitere Entgasung erfolgt ausserordentlich langsam, das Gleichgewicht ist nach einigen Stunden noch längst nicht erreicht.

(Anlage 14. Hier wurde das freigewordene Gas aufgefangen und gemessen. Die Kurve für 0°C zeigt eine vielleicht durch eine Temperaturschwankung bedingte Unregelmässigkeit). Für die Betriebsverhältnisse ergibt sich aus diesen Messungen, dass die Lauge nach dem Einströmen in die Entspannungsgefässe und dem Aufprall auf den Flüssigkeitsspiegel, wo ja eine starke Durchwirbelung und Entgasung erfolgt, nicht mehr weiter entgast, dass also eine grosse Verweilzeit in Gefässen mit ruhender Lauge in dieser Hinsicht zwecklos ist.

Über die Abhängigkeit von der Höhe der Langesäule wurden im Niederdruckgefäss (Anlage 2) bei 20°C und nach Entspannung von 2,3 auf 1 ata Versuche ausgeführt (Anlage 15). Das überraschende Ergebnis, dass die Entgasung bei einer mittleren Flüssigkeitshöhe (20 cm) am langsamsten erfolgt (Anlage 14 rechts oben), ist wohl so zu deuten: Bei sehr dünner Schicht entweicht das Gas sehr rasch. Mit wachsender Flüssigkeitssäule wird der Austausch mit dem Gasraum schlechter, die Entgasung deshalb verzögert. Bei noch höherer Säule nehmen jedoch die feinen, von unten aufsteigenden Gasbläschen auf dem langen Weg weitere Bläschen auf, die Steiggeschwindigkeit wird dadurch grösser, und das bewirkt wiederum eine Durchwirbelung der Lauge, die die Entgasung beschleunigt.- Der Einfluss des Eigengewichts der Flüssigkeitssäule ist im vorliegenden Fall zu vernachlässigen.

B. Geschüttelte Lauge.

In derselben Weise wie im Abschnitt V für die Gasaufnahme wurde auch versucht, die Geschwindigkeit der Entgasung durch Schütteln nach der Entspannung zu bestimmen. Man erhält Kurven wie in Anlage 11 rechts. Die Analysengenauigkeit erlaubte jedoch keine brauchbare

Auswertung. Zuverlässiger sind die Kurven der Anlage 15 rechts, bei denen geschüttelt und das entweichende Gas aufgefangen und gemessen wurde. Sie sind nach dem oben über die Anlage 15 Gesagten ohne weiteres verständlich. Das Gas entweicht bei grosser Flüssigkeitshöhe viel langsamer als bei kleiner, da die Berührung mit dem Gasraum beim Schütteln viel schlechter ist.

C. Fortlaufende betriebsmässige Entspannung.

Nun wurden Entspannungsversuche in möglichster Annäherung an die Betriebsverhältnisse durchgeführt. Die "Arbeitslauge", also die in den Waschern je cc mit etwa 11 cc CO beladene Betriebslauge, wurde durch ein 3 mm weites Röhrchen in ein Hochdruckschauglas (Anlage 16 rechts) auf den Druck P entspannt (4 bis 15 Liter/Stunde). Das entweichende Gas liess man durch das Gasventil so weit entweichen, dass der Druck P erhalten blieb, und seine Menge und Zusammensetzung gemessen. Mit dem unteren Ventil wurde der Laugestand in der Mitte des Schauglases gehalten und die abfliessende Laugemenge bestimmt.

Die Hauptmenge des Gases entweicht im Laugestrahle und bei dessen Auftreffen auf den Laugespiegel. Im untersten Teil des Schauglases waren keine Gasbläschen mehr festzustellen.- Mit der Messung wurde erst begonnen, als der Gleichgewichtszustand im Gasraum erreicht war, was bei hohen Drucken P, bei denen wenig entgast, sehr lange dauerte.

Die von 1 cc abgegebenen Mengen von CO, CO₂, H₂ und N₂ sind in Anlage 16 eingetragen, in Abhängigkeit vom Druck P, auf den entspannt wurde.

Was ist hier theoretisch zu erwarten? Für den Fall, dass das Gleichgewicht zwischen Partialdruck im Gasraum und Gasgehalt der

Lauge erreicht wird, sind alle Unterlagen in den Abschnitten IV F und H gegeben. Zunächst ist allerdings nur der Gesamtdruck bekannt, nicht die Partialdrücke, aber diese können leicht rechnerisch oder durch Probieren ermittelt werden. Man findet dann die gestrichelten Kurven der Anlage 16.

Der Vergleich mit den gemessenen Kurven zeigt, dass CO nahezu in der theoretisch geforderten Menge entgäst; das Gleichgewicht wird beinahe erreicht. H₂ entgäst bei niederen Drucken etwa nach den Forderungen der Theorie, bei höheren wird das Gleichgewicht nicht erreicht. Die gefundenen Werte für N₂ bei niederen Drucken sind wohl zu hoch, da N₂ nur als Restgas bestimmt wurde, wobei bei den kleinen Gasmengen leicht zuviel gefunden wird.

CO₂ konnte bisher nicht rechnerisch erfasst werden.

Für eine ungefähre Abschätzung der Menge und Zusammensetzung des Gases, das von einer Lauge mit bestimmtem Gehalt an CO, H₂ und N₂ entspannt wird, dürften die obigen Betrachtungen ausreichen. (Weiteres darüber in Abschnitt VIII).

VII. Versuche zur Lauge-Aufbereitung.

A. Austreibung von CO und CO₂ aus der entspannten Lauge durch Erwärmen.

Die entspannte Lauge wird in der Anlage zur Lauge-Aufbereitung zunächst erwärmt. Um den Einfluss der Erwärmungstemperatur zu übersehen, wurden in einem Reagensglas 75 cc von auf 1 ata entspannter Arbeitslauge ($\alpha = 4,7$ cc CO/cc Lauge) im Wasserbad innerhalb von 2 - 4 Minuten erwärmt und die bis dahin entweichenden CO- und CO₂-Mengen gemessen. Anlage 17 zeigt dies in Abhängigkeit von der Erwärmungstemperatur.

Der Gleichgewichtszustand ist aber nach so kurzer Zeit noch längst nicht erreicht. Als Beispiel dafür sei angeführt, dass zu den bei 50°C freiwerdenden 0,93 cc CO und 0,26 cc CO₂ der Anlage 17 in den folgenden 15 Minuten, wenn die Temperatur auf gleicher Höhe gehalten wird, noch 0,74 cc CO und 0,31 cc CO₂ von 1 cc Lauge entgasen. Bei der betriebsmässigen Erwärmung findet wegen der Bewegung der Lauge in den Entspannungsgefässen erwartungsgemäss eine noch stärkere Nachentgasung statt.

B. Entgasung von CO, CO₂ und NH₃ aus der erwärmten Lauge bei Unterdruck.

Um die Verhältnisse bei der Entgasung der Lauge bei Unterdruck näher zu prüfen, wurden in kleinem Maßstab Versuche ausgeführt (Anlage 18). Die mit 50°C aus einem Entspannungszyylinder der Wasserstoffreinigung ausströmende Lauge steigt langsam durch ein senkrechtes Rohr in ein "Vakuumgefäss", entgast dort ziemlich vollständig,

läuft aussen am Steigrohr herab und sammelt sich unten im Gefäss. Dort wird der Laugestand sehr nieder gehalten, eine weitere Entgasung ist kaum mehr festzustellen. Der Druck wird mittels eines mit Quecksilber gefüllten Gasbehälters eingestellt und auf gleicher Höhe gehalten. Nach Schluss des Versuches wird das Gas aus dem Behälter in eine Gasbürette abgefüllt, gemessen und analysiert. Der NH_3 -Gehalt wird schon während der Absaugung bestimmt. - Ist die Versuchstemperatur höher oder niedriger als 50°C , so wird die Lauge zunächst durch eine eiserne Schlange in einem Wasserbad geleitet. 1 cc Eingangslauge enthielt im Mittel 1,3 cc CO .

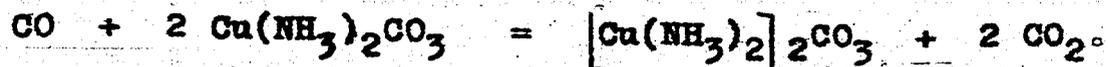
Die Genauigkeit der Versuche ist nicht gross, die Ergebnisse sind auch nur mit Vorsicht auf den grossen Masstab des Betriebs zu übertragen. Trotzdem dürften die Kurven der Anl. 18 und 19 einen guten Überblick über die Verhältnisse geben.

Nimmt man 0,07 cc CO/cc Lauge als ausreichende Entgasung an, so folgt aus Anlage 19 oben (eingezeichnete Quadrate), dass eine Laugeaufbereitung bei 40°C 590 mm, bei 50°C 495 mm, bei 60°C 355 mm Hg Unterdruck erfordert. (Bei 50° stimmt das mit den jetzigen Betriebsverhältnissen ungefähr überein). Aus Anlage 18 folgt dann, dass bei 40° , 50° und 60°C 3,7 bzw. 5,1 bzw. 5,5 cc CO_2/cc Lauge entgast. Für die NH_3 -Verluste entnimmt man aus Anlage 19 unten 0,2 bzw. 0,3 bzw. 0,15 mg /cc Lauge. (Die Betriebswerte für 50°C liegen etwa bei 3,3 cc CO_2 und 0,2 mg NH_3/cc Lauge). Es würde also folgen, dass man bei 40° merklich geringere NH_3 -Verluste hat, trotz des dann erhöhten Gasehalts der Eingangslauge.

Interessant ist, dass die Kurven für den CO -Gehalt (Anlage 19 oben) infolge der gleichzeitigen Entgasung von CO_2 umgekehrt gekrümmt sind als im normalen Fall.

C. Oxydation des CO beim Stehen der Lauge unter Luftausschluss.

In der Lauge besteht folgendes Gleichgewicht:



1 verschwundenes Mol CO liefert also 2 Mol CO_2 und lässt den Gehalt an Cu^{++} um 2 Mol zurückgehen.

Versuche in einem abgeschlossenen und völlig mit Lauge gefüllten Gefäß wurden bei 18° und bei 50°C durchgeführt, und zwar jeweils bei einem niederen und einem höheren Gehalt an Cu^{++} (Anl. 20). Im letzteren Falle erfolgt die Umsetzung, wie zu erwarten, rascher.

Eine Verweilzeit von 20 Minuten bei 50°C wie in den Entspannungszylindern (wovon allerdings die Aufheizzeit abgeht) verringert demnach den CO-Gehalt z. B. von 1,66 auf 1,25 cc CO/cc Lauge und der Gehalt an Cu^{++} sinkt dabei um 0,033 Mol/Liter.

Lässt man in einem Behälter CO-haltige Lauge bei Zimmertemperatur stehen, so verschwindet langsam das CO und die Lauge wird reduziert. Ein mit CO-haltiger Lauge gefülltes Reservegefäß kann also für einen Notfall stark reduzierte Lauge liefern. - Lässt man Frischlauge in einem geschlossenen Gefäß stehen, so ist nach etwa 1 Woche das CO soweit verschwunden, dass sie ohne weiteres zu Analysen verwandt werden kann.

D. Austreibung des CO mittels durchgeleiteten Gasstroms.

Durch eine Laugesäule von 100 mm \varnothing und 1,20 m Höhe wurden 0,8 Liter Reingas/Minute geleitet. Die Abnahme des CO-Gehaltes ist aus Anlage 21 zu ersehen. Um beispielsweise den CO-Gehalt von 1,2 auf 0,2 cc CO/cc Lauge zu senken, braucht man unter den gewählten

Bedingungen etwa 10 cc Reingas/cc Lauge. Dieses Reingas belädt sich dabei mit 0,10 cc CO/cc Gas. Wollte man die durch Wärme und Unterdruck bewirkte Aufbereitung der Lauge ersetzen durch Durchleiten eines Gasstroms, so müsste der CO-Gehalt von 5,4 auf 0,07 gesenkt werden, und dazu wären nach der Kurve etwa 25 cc Gas/cc Lauge nötig, die sich dabei mit 0,22 cc CO/cc Gas beladen würden.¹⁾ Zur Senkung des CO-Gehaltes von 5,4 auf 2,0 wären jedoch nur 5 m³ Gas/m³ Lauge nötig, was bei der neuen Rein-CO-Anlage unter Umständen vorteilhaft sein könnte.- Über Ausblaseversuche in grösserem Maßstab vergl. (Nr.10)

Der obige Versuch lässt sich leicht rechnerisch erfassen. Unter der Voraussetzung, dass sich das Ausblasegas bis zum Gleichgewicht mit CO belädt, findet man die Beziehung:

$$\frac{\text{Menge des Ausblasegases}}{\text{Menge der Lauge}} = \text{const.} \cdot \alpha - \frac{d\alpha}{dP_{CO}} \cdot \ln \alpha$$

$\frac{d\alpha}{dP_{CO}}$ ist in dem in Frage kommenden Bereich konstant und aus Anlage zu entnehmen. Die Konstante ergibt sich aus den Anfangsbedingungen.

Nur den obigen Versuch findet man die punktiert eingezeichnete Kurve der Anlage 21. Sie liegt sogar ungünstiger als die Versuchswerte. Das kommt daher, dass auch CO₂ ausgeblasen wird und den CO-Teildruck herabsetzt. Im rechten Teil der Kurve macht sich der CO-Gehalt des Reingases schon störend bemerkbar.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde durch ein mit Arbeitslauge (α = 2,0) und mit Glasringen (10 x 10 mm) gefülltes Rohr von 55 mm Ø und 950 mm Länge Stickstoff bzw. Luft bzw. Sauerstoff geleitet, und zwar insgesamt 1 cc Gas /cc Lauge innerhalb von etwa 6 Minuten.

Die Wirtschaftlichkeit einer Ausblasung der erwärmten Lauge durch den Lauge-Stickstoff, der dann mit CO, CO₂ und NH₃ beladen komprimiert würde, sodass das NH₃ unmittelbar der Cu-Lauge zugeführt würde, ist noch zu prüfen.

Gemessen wurde, wieviel CO₂ und CO von 1 cc des Ausblasegases freige-
macht und wieviel O₂ von der Lauge festgehalten wird:

Ausgetrieben beim Durchleiten von 1 cc

	N ₂	Luft	O ₂	
ausgetriebenes CO ₂	0,17	0,13	0,07	cc
" CO	0,40	0,29	0,18	cc
durchgegangener N ₂	1,00	0,79	-	cc
" O ₂	-	0,03	0,12	cc
festgehaltener O ₂	-	0,18	0,88	cc
Abnahme des CO-Gehalts	0,40	0,29	0,18 cc CO/cc	Lauge;
Zunahme des Cu ⁺⁺ -Gehalts	-	0,03	0,15 Mol/Lit.	

Damit lassen sich unter der Voraussetzung einer guten Auswaschung die Verhältnisse bei der Ausblasung des CO durch Luft und N₂ und bei der Oxydation durch Luft und O₂ im voraus überschlagen.

Es Änderung der Zusammensetzung bei der Aufbereitung durch Wärme
und Unterdruck.

Um die von der Kupferlauge aufgenommene Kohlenoxydmenge zu steigern, wäre es günstig, den Ammoniakgehalt möglichst hoch zu halten. Eine praktische Grenze dafür ist durch die damit steigenden NH₃-Verluste bei der Laugeaufbereitung gegeben. Unter den Betriebsverhältnissen der hiesigen Wasserstoffreinigung regelt sich die Zusammensetzung der Lauge mit kleinen Schwankungen ganz von selbst so, dass auf 1 Mol CO₂ 2 Mol NH₃ kommen.¹⁾ Ist dies allein durch die hiesigen Betriebsverhältnisse bedingt oder ist die dem Ammoniumkarbonat entsprechende Zusammensetzung besonders stabil, sodass kaum mit einer Erhöhung des Ammoniakgehalts gerechnet werden kann? Zur Klärung

1) Vergl. Aktennotiz der Ammoniakfabrik vom 4.1.37: Naumann, Kohlen- säuregehalt der Kupferlauge.

dieser Fragen wurden folgende Versuche durchgeführt:

1) 1/2 Liter Lauge mit hohem NH₃-Gehalt wurde bei einem Druck von 160 mm Hg abs. 30 Minuten lang auf die Temperatur t erhitzt und dann analysiert (Anlage 22 oben). Bei 30°C fängt die Lauge an merklich zu entgasen. Das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CO}_2]}$ wird mit wachsender Temperatur kleiner, sinkt aber nicht bis auf 2. Allerdings ist nach 30 Minuten das Gleichgewicht noch nicht erreicht (siehe unten). Vorherige Beladung der Lauge mit CO hat geringen Einfluss (Anl. 22 oben).

2) Da im Betrieb das Rohgas CO₂ mitbringt, das bei der Aufbereitung der Lauge wieder abgegeben werden muss, stellt sich der Beharrungszustand in der Zusammensetzung der Lauge von der Seite eines CO₂-Überschusses her. Deshalb wurde der unter 1) geschilderte Versuch auch mit einer Lauge mit hohem CO₂-Gehalt durchgeführt (Anlage 22 unten). Das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CO}_2]} = 2$ wird hier - zwar erst nach 90 Minuten - bei 45 und 50°C und wohl auch bei tieferer Erhitzungstemperatur erreicht. Oberhalb 50°C wächst es über 2 hinaus, es ist also auch hier zweifellos temperaturabhängig. - Der Einfluss der Erhitzungsdauer ist deutlicher aus Anlage 23 unten zu ersehen.

3) Um den Einfluss des Druckes zu prüfen, wurde 1/2 Liter Lauge mit hohem CO₂-Gehalt 3 Stunden lang beim Druck der ungedrosselten Wasserstrahlpumpe erhitzt. Der Druck, der sich dabei einstellte, ist neben der Zeit auf der Abszisse der Anlage 23 oben eingetragen. Bei diesen geringen Drucken stieg das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CO}_2]}$ sehr rasch über 2. Nach 2 1/2 Stunden schieden sich Kristalle von Cu(NH₃)₂CO₃ ab (vergl. Abschnitt III). - In der Wasserstoffreinigung bleibt der Lauge nur wenig Zeit, um im erwärmten Zustand unter vermindertem Druck auszugasen. Es ist also anzunehmen, dass auch bei einer Verbesserung des Vakuums das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CO}_2]}$ nicht viel über 2 steigen wird.

Ergebnis: Das Verhältnis $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CO}_2]}$ wächst - unter sonst gleichen Verhältnissen - mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Druck bei der Aufbereitung über 2 hinaus. Unter betriebsmässigen Verhältnissen dürfte es sich aber nicht so weit steigern lassen, dass ein günstiger Einfluss auf die CO-Aufnahme merklich wird. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet ist es ziemlich gleichgültig, ob die Aufbereitung der Lauge bei schlechterem Vakuum und höherer Temperatur oder bei besserem Vakuum und tieferer Temperatur erfolgt. Die Entscheidung darüber liegt bei den NH_3 -Verlusten und der Schlammabscheidung.

VIII. Auswertung der Ergebnisse für den Betrieb.

Es steht nun noch aus, die aus den oben geschilderten Versuchen gewonnenen Ergebnisse an den Betriebsverhältnissen zu prüfen. Erst der Vergleich zwischen dem Betrieb und den im Laboratorium unter einfachen Bedingungen angestellten Versuchen lässt ja auch den Einfluss betriebemässiger Vorgänge, wie Art der Auswaschung und Entgasung, Verweilzeit usw., klar erkennen und den Einfluss geänderter Betriebsbedingungen abschätzen.

A. Wascherwirkungsgrad.

Um die Güte eines Kupferlauge-Waschers zu kennzeichnen, führen wir folgende Grösse ein:

$$\text{Wascherwirkungsgrad} = 100 \cdot \frac{\text{CO-Gehalt der Lauge am WascherAusgang}}{\text{CO-Gehalt der Lauge bei Sättigung}}$$

Der CO-Gehalt bei Sättigung ist aus Anlage 8 bzw. 9 zu entnehmen, wobei der CO-Partialdruck im Wascher und die Temperatur der Lauge

250000513

am Wascherausgang einzusetzen ist.

Um den Wascherwirkungsgrad im Betrieb ohne Rechnung bestimmen zu können, wurde ein Nomogramm gezeichnet (Anlage 24). Seine Benützung sei an einem Beispiel klar gemacht, für das der rechtwinklige, strichpunktierte Linienzug eingezeichnet ist:

Anfang links oben: 4,3 v.H. CO im Rohgas.
 Nach unten bis zur Kurve für 32°C am Wascherausgang.
 Nach rechts bis zur Geraden für $[Cu^o] = 1,45$.
 Nach unten bis zur Laugemenge von 287 m³/Stunde.
 Nach links bis zur Reingasmenge von 57 000 m³/Stunde.
 Nach unten bis zum CO-Gehalt des Rohgases von 4,3 v.H.
 Nach rechts bis zur Ablesung des Wascherwirkungsgrades: 41 v.H.

Das Nomogramm gilt nur unter der Voraussetzung, dass $\lambda = 1$ ist, dass die Reingasmenge etwa 6,5 v.H. kleiner ist als die Rohgasmenge und dass das Kohlenoxyd nahezu vollständig ausgewaschen wird.

Der Wascherwirkungsgrad der Wasserstoffreinigung Oppau liegt ziemlich konstant bei etwa 45 v.H. Trotzdem ist in der Zeit von Ende 1936 bis Mitte 1937 eine nicht unerhebliche Verbesserung durch sorgfältigere Überwachung der Lauge- und Gasverteilung für die Wascher erreicht worden, der nicht ohne weiteres im Wascherwirkungsgrad zum Ausdruck kommt. Diese Verbesserung zeigt sich darin, dass der Wascherwirkungsgrad gehalten werden konnte, obwohl der CO-Gehalt des Rohgases von etwa 5,7 auf etwa 4,4 v.H. zurückging. Es ist einleuchtend, dass zur Auswaschung von 5,5 auf 0,02 v.H. CO verhältnismässig weniger Lauge erforderlich ist als zur Auswaschung von 4,3 auf 0,02 v.H.; denn erst die Auswaschung der letzten Tausendstel CO bedingt ja den grossen Laugeüberschuss. Beim Vergleich von Wascherwirkungsgraden sind also auch die CO-Gehalte im Rohgas zu beachten.

Wie ändert sich der Wascherwirkungsgrad, wenn das Rohgas nicht bei 215 atü, sondern bei geringeren Druck auf dieselbe Reinheit

(0,025 v.H. CO) ausgewaschen wird? Zur Beantwortung dieser Frage stehen Betriebsversuche von Dr. Haumann mit einem Wascher von 500 mm \varnothing zur Verfügung,¹⁾ aus denen sich folgende Werte ergeben (Laugemenge immer 20 m³/Stunde):

Druck im Wascher atü	Reingas m ³ /Stde.	Wascherwirkungs- grad %	m ³ Lauge / 1000 m ³ Gas
215	3800	42	5,3 $\frac{12,7}{100}$
160	2900	34	7,0
130	2200	29	9,0
100	900	12	20,0

B. Günstigste Waschartemperatur.

Die Geschwindigkeitskurven der Anlage 12 ermöglichen es festzustellen, bei welcher Laugetemperatur die CO-Auswaschung unter sonst gleichen Bedingungen am vorteilhaftesten ist. Der grösseren CO-Aufnahme bei tiefen Temperaturen steht ja die geringere Geschwindigkeit entgegen. Die Anlage 25 ist aus den Kurven der Anlagen 9 und 12 mit den Formeln des Abschnitts V errechnet. Wir erläutern sie an einem Beispiel, das ungefähr den augenblicklichen Betriebsbedingungen entspricht:

Der Wascherwirkungsgrad sei 41 v.H., die mittlere Waschertemperatur 27°C. Man lege durch den dadurch bestimmten Punkt eine Gerade gleicher Betriebsbedingungen (ausgesogene Kurven). Sie erreiche ihre höchste Stelle $\alpha = 9,0$ annähernd an dem durch die Betriebsbedingungen gegebenen Punkt. Das bedeutet, dass unter den gegebenen Betriebsbedingungen höchstens eine CO-Aufnahme $\alpha = 9,0$ zu erreichen ist, und zwar bei einer mittleren Waschertemperatur von 27°C.

was in der kühleren Jahreszeit im Betrieb erreicht wird. Eine stärkere Kühlung würde also höchstens eine Verschlechterung bringen. Eine Steigerung der Temperatur auf über 30°C , wie in der heißen Jahreszeit, muss sich schon nachteilig bemerkbar machen.

Wenn dagegen ein Wascherwirkungsgrad von 62 v.H. bei derselben Waschertemperatur erreicht würde, so wären die Bedingungen der obersten ausgezogenen Kurve erfüllt. Darnach liesse sich durch Senkung der mittleren Waschertemperatur auf 17°C die CO-Aufnahme von 13,6 auf 14,5 cc CO/cc Lauge steigern.

C. Versuche zum Verständnis des Waschvorganges.

Belastungskurven:

In der Anlage 26 ist über der stündlichen Reingasmenge der CO-Gehalt des Reingases aufgetragen. Aus den Kurven konstanter stündlicher Laugemenge sieht man, wie rasch der CO-Gehalt nach Überschreitung einer bestimmten Belastungsgrenze ansteigt. Es bedarf also nur einer geringen Schwankung, um die Auswaschung ganz schlecht werden zu lassen, falls der Wascher sich nahe dieser Grenze befindet.

Ferner bestätigt sich aus der Anlage 26 die Erfahrungstatsache, dass ein Wascher umso günstiger arbeitet, je näher er an der "Spuckgrenze" ist. (Bei den Kurven für 21,5 und 23 m³ Lauge/Std. bedeutet A, dass Lauge in den Abstreifer mitgerissen wurde). In der Abbildung links oben ist der spezifische Laugebedarf (m³ Lauge / 1000 g³ Reingas) über der Laugemenge aufgetragen für verschiedene CO-Gehalte des Reingases. Der spezifische Laugebedarf nimmt mit steigender Belastung deutlich ab. An der "Spuckgrenze" wird das Gas am innigsten mit der Flüssigkeit vermischt.

CO-Beladung der Lauge längs des Waschers:

Um diese Verhältnisse näher zu klären, war der Wascher vor den letztgenannten Versuchen mit 5 Probetrichtern (Anlage 27 rechts) versehen worden. Aus diesen wurde während des Betriebs unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen Lauge abgelassen und auf CO geprüft. Zusammen mit dem CO-Gehalt der Eingangs- und Ausgangslauge liessen sich damit brauchbare Kurven zeichnen. Die Kurve I der Anlage 27 ist bei sehr guter Auswaschung erhalten (0,004 v.H. CO), die Kurve II bei schlechter Auswaschung (0,04 v.H. CO). Der Unterschied zwischen beiden Fällen ist sehr ausgeprägt, und es ist bei dem auch am oberen Ende steilen Verlauf der Kurve II verständlich, dass der Wascher nur sehr schwer längere Zeit in diesem konstanten schlechten Zustand gehalten werden konnte. Die Zustände I und II sind ihrer ungefähren Lage nach in Anlage 26 eingezeichnet. Sie sind ungefähr mit der Kurve für 30 m^3 Lauge / Std. in Vergleich zu setzen. (Bei I enthielt die Frischlauge weniger CO als bei den Kurven, daher ist das Gas reiner).

Um in die Gesetze der Auswaschung einen Einblick zu erhalten, wurde der naheliegende Ansatz versucht, dass die Abnahme des CO-Gehalts des Gases auf dem Längenelement des Waschers verhältnismäßig dem augenblicklichen CO-Gehalt, vermindert um den kleinstmöglichen CO-Gehalt am Wascheraustrag bei sehr guter Waschung ist. (Die Lauge trete z.B. mit 0,05 cc CO/cc beladen in den Wascher ein. Das entspräche bei 25°C einem Druck von 0,011 ata CO oder bei 210 ata Reingasdruck einem Gehalt von 0,005 v.H. CO im Reingas. Man müsste also mit einer so aufbereiteten Lauge unter günstigen Bedingungen bis auf 0,005 v.H. CO auswaschen können).

Der Ansatz führt auf eine logarithmische Abnahme des mit einigen Korrekturen versehenen CO-Gehalts der Lauge längs des

Waschers. Da die im logarithmischen Maßstab gezeichneten Kurven I' und II' der Anlage 27 annähernd Geraden sind, ist der obige Ansatz in zwei sehr verschiedenen Fällen tatsächlich bestätigt. Nur im untersten Teil der Raschigrollen-Säule ist die Mischung der Lauge mit dem Gas sehr viel schlechter. Hier wird die Lauge in einigen Bächen abströmen. (Die Werte am oberen Wascherende werden im logarithmischen Maßstab sehr ungenau).

Diese Versuche sollen unter anderen Bedingungen (Laugestand im unteren Teil der Rollen, kleiner Raschigrollen, Einbau eines Syphons usw.) weitergeführt werden, um möglichst eine bessere und wirtschaftlichere Auswaschung zu erzielen.

Einfluss einer ungleichmässigen Laugeförderung:

Die Durchströmzeit der Lauge durch die Raschigringe wurde bei einem Wascher von 800 mm \varnothing zu etwa 30 Sekunden bestimmt. (Dazu wurde das Lauge-Eingangsventil kurzzeitig aufgerissen oder gedrosselt und die Wirkung im Schauglas abgewartet). Bei einem Laugedurchgang von $50 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ bedeutet das, dass der Wascherquerschnitt in dem mit Raschigringen gefüllten Teil im Mittel zu 10 v.H. durch Lauge ausgefüllt ist. Dazu kommt ein Zuschlag für die in toten Winkeln stehenden und nur sehr langsam fließenden Laugemengen. Das Eisen der Raschigringe nimmt etwa 6 v.H. des Querschnittes ein. Für das Gas bleibt demnach 70 - 80 v.H. des Querschnittes übrig.

Für eine nicht gleichmässige Laugeförderung, wie sie durch die Entspannungsmaschinen bedingt ist, folgt aus der Durchströmzeit, dass bei einer Steuerpause von 4 Sekunden die Strömung in den Raschigringen auf einer Länge von etwa 1,20 m betroffen wird. Eine solche Störung pflanzt sich fast unvermindert durch den ganzen Wascher fort,

wie an einem Waschermodell aus Glas sehr schön beobachtet werden konnte.

Nach den Kurven der Anlage 27 ist anzunehmen, dass eine solche Störung wenig Einfluss hat bei einem Wascherzustand ähnlich der Kurve I. Verhält sich der Wascher aber wie bei Kurve II, ist er also nahe am Schlechtwerden, so wird seine Waschwirkung ausserordentlich nachlassen. Damit ist es zu erklären, dass nach den Betriebsdaten der Einfluss der Pausen der Entspannungsmaschinen bald grösser, bald kleiner erscheint.

Die Hebung des Lagespiegels während der Steuerpause, verursacht durch die Stockung der Arbeitslaugen-Abnahme der Entspannungsmaschinen, beträgt - wieder bei einer völligen Unterbrechung von 4 Sekunden - etwa 11 cm. Dies bewirkt eine entsprechende Hebung der Gassäule. Demnach beeinflusst die ungleichmässige Laugezufuhr die Auswaschung viel stärker als die schwankende Laugeabfuhr.

Erwärmung der Lauge im Wascher:

Aus den Angaben des Abschnitts III errechnet man, dass sich die Lauge bei der CO-Aufnahme im Wascher um $4,3^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dazu kommt eine Erwärmung um $2,2^{\circ}\text{C}$ infolge der Aufnahme von CO_2 . Einer berechneten Erwärmung von $6,5^{\circ}\text{C}$ sind Versuchsergebnisse von im Mittel $6,6^{\circ}\text{C}$ gegenüberzustellen, die bei einem Wascher von 500 mm \varnothing erhalten wurden.

D. Entgasung der Lauge in zwei Druckstufen.¹⁾

Aus den Messungen über Entgasung von CO und CO_2 (Anlagen 18 und 19) lässt sich errechnen, wie gross die Vorteile einer Unterteilung der Absaugung bei der Laugeaufbereitung in zwei Druckstufen

1) Vergl. Bericht der Ammoniakfabrik v. 18.2.36:
E. Beckmann, Laugeaufbereitung in Op. 65.

sind und wie man diese zu wählen hat. Legt man die jetzigen Betriebsverhältnisse zugrunde, so beginnt die Absaugung bei 1,2 ata und endet bei 0,3 ata. Man findet dann die Kurven der Anlage 28 für das Ansaugvolumen und die theoretisch erforderliche Leistung in Abhängigkeit von dem für die 1. Stufe gewählten Druck.

Der günstigste Druck für die 1. Stufe ist demnach 0,5 - 0,6 ata. Dabei ergibt sich als Ersparnis gegenüber einstufiger Absaugung für das Ansaugvolumen 25 v.H. und für die Leistung 50 v.H. - Bei gegebenem Ansaugvolumen kann man entsprechend den Enddruck und damit den CO-Gehalt der Frischlauge verringern oder die Temperatur in den Entspannungsfässen senken.

B. Durchrechnung der Wasserstoffreinigung und Vergleich mit den Betriebswerten.

Im folgenden seien an Hand der Übersicht der Anlage 29 die wichtigsten Vorgänge in der Wasserstoffreinigung betrachtet. Die angeschriebenen Mengen und Analysen sind Mittelwerte von Messungen zwischen 22.5. und 12.6.1937 und sollen den Überlegungen zugrundegelegt werden. Der Laugeweg ist ausgezogen, der Gasweg gestrichelt. An den Gefäßgruppen sind die ungefähr darin enthaltenen Laugemengen und die Verweilzeiten t der Lauge eingetragen, ferner die Analysen. Da an den einzelnen Gefässen keine unmittelbare Mengemessung möglich war, wurde aus der Abnahme des CO-Gehalts der Lauge und aus der Laugemenge die in jeder Gefäßgruppe entgaste CO-Menge berechnet und daraus und aus der Gaszusammensetzung wiederum die H_2 -, N_2 - und CO_2 -Menge. Das ist sehr ungenau, besonders da die sehr unregelmäßigen Anforderungen an die Rein-CO-Anlage starke Betriebsschwankungen

bedingten und weil unsicher ist, ob wirklich, wie angenommen, 80 v.H. der Lauge durch die Zwischenentspannung gingen. Widersprüche, die sich damit für die Bilanz der einzelnen Gase ergeben, sind nicht bereinigt. (Die in den Entspannungsgefäßen oxydierte CO-Menge ist nach Anlage 20 in Abzug gebracht).

Der Anlage 29, die also nur unmittelbar oder mittelbar gemessene Werte aus dem Betrieb enthält, sei die Anlage 30 gegenübergestellt. Diese entnimmt dem Betrieb nur die Zusammensetzung und Menge von Rohgas und Lauge, ferner den in den Gefäßen gehaltenen Druck und die durch äussere Einwirkungen erzwungenen Temperaturänderungen. Sämtliche anderen Angaben sind aufgrund der in den vorhergehenden Abschnitten angestellten Messungen und Überlegungen errechnet. - Der Vergleich der beiden Anlagen zeigt folgendes:

1) In den Vorentspannungsgefäßen wird das Entgasungsgleichgewicht nicht ganz erreicht, entsprechend den Ergebnissen des Abschnittes VI C.

2) In den Vakuumgefäßen entgast viel weniger CO_2 als bei dem Kleinversuch gemessen. Würde man die sonst leeren Gefäße mit Raschigringen füllen und die Lauge geeignet darüberleiten, so dürfte mehr CO_2 frei werden. Die Vakuumgefäße z.T. mit Lauge gefüllt zu halten, ist nach den Kleinversuchen zwecklos, weil praktisch nichts mehr ausgast.

3) Die Oxydation des CO zu CO_2 bewirkt nach Anlage 20 in den Entspannungsgefäßen einen Rückgang des CO-Gehalts von 1,8 auf 1,3 cc CO/cc Lauge. In den "Reduzierzylindern" findet wegen der kleinen Verweilzeit praktisch keine Reduktion der Lauge statt.

4) Im Rückgas zum Kontaktwasserstoffbetrieb ist viel mehr H_2 und N_2 enthalten als der physikalischen Lösung in der Lauge entspricht. Die aus den Wäschern ausströmende Lauge reißt demnach in beträchtlicher Menge Gas in kleineren oder grösseren Bläschen mit. Vielleicht bildet sich auch am Wäscherausgang ein Strudel. Erfahrungsgemäss genügt es schon, wenn man den Stand in einem Wäscher tiefer hält, um die Rückgasmenge merklich ansteigen zu lassen.

5) Wenn alle Lauge über die Zwischenentspannung geleitet würde, so könnte notfalls alles CO aus den Entspannungszyklonen verwendet werden, sodass bei $2700 m^3 CO$ im Rohgas etwa $2200 m^3$ Holz- CO zur Verfügung wären. Im Augenblick scheidet das daran, dass die Ge-
~~stände~~ für die Zwischenentspannung zu klein sind.

Abchliessend darf wohl aus der Gegenüberstellung der Anlagen 29 und 30 trotz grosser Ungenauigkeiten gefolgert werden, dass die Betrachtungen der vorhergehenden Abschnitte mit Berücksichtigung der obigen Ergänzungen zu einer überschlägigen Berechnung der wichtigsten Vorgänge in einer Wasserstoffreinigung ausreichen

-.-.-.-.-

IX. Berechnungen und Versuche für die geplante Rein-CO-Anlage

Die neue Rein-CO-Anlage in Oppau soll 2000 m³ CO/Stunde aus Null-Wassergas (57,2 v.H. H₂, 41,3 v.H. CO, 1,1 v.H. H₂) bei 25 ata auswaschen ¹⁾. Die Aufbereitung der Kupferlauge hat möglichst einfach zu erfolgen.

Um die günstigsten Betriebsbedingungen für eine solche Anlage zu finden, wurden folgende Überlegungen und Versuche angestellt:

1) Unter der Annahme, dass die Kupferlauge vom Druck P im ~~Wascher~~ lediglich auf den Druck p entspannt und dann wieder dem Wascher zur CO-Aufnahme zugeführt wird, kann die Lauge das CO höchstens bis zum Teildruck p hergeben (bezw. bis zum CO-Teildruck im Entspannungsgefäß, falls dort noch andere Gase frei werden). Mit diesem tritt sie oben in den Wascher ein, kann also das Gas höchstens bis zu einem CO-Teildruck p auswaschen. Das austretende Gas hat mindestens $100 \times p/P$ v.H. CO. Bei der neuen CO-Anlage kann bis 1,3 ata entspannt werden, woraus folgt, dass das Gas höchstens auf $100 \times 1,3/25 = 5,2$ v.H. CO ausgewaschen werden kann. - Diese grundsätzliche Überlegung ist von allen anderen Voraussetzungen und Versuchsbedingungen unabhängig.

2) Aus den Gleichgewichtskurven der Anlage ist zu entnehmen, dass sich die Kupferlauge bei 30°C durch ein Gas mit 41,3 v.H. CO bei 25 ata höchstens bis $d = 21,0$ aufladen lässt. Bei der Entspannung auf 1,3 ata kann d günstigstenfalls auf 4,6 sinken, sodass im Grenzfall 1 cc Lauge $21,0 - 4,6 = 16,4$ cc CO liefern kann, oder, auf 750 mm Hg und 25°C umgerechnet, 18,1 cc CO. Um 2000 m³ CO/Stunde zu erzeugen, müssten demnach mindestens $2000/18,1 = 110$ m³ Lauge/Stunde ungepumpt werden.

1) Antennotiz der Ammoniakfabrik: Beckmann/Günther, Vorschläge zur Rein-CO-Herstellung. 29.4.36.

3) Es sei angenommen, dass sich ein Wascherwirkungsgrad von 80 v.H. erreichen lasse. Bei der Entspannung dürfte wie in den Vor-entspannungsgefäßen der alten Anlage der CO-Gehalt der Lauge nur auf etwa 5,6 statt wie errechnet auf 4,6 sinken. Daraus folgt ein Laugebedarf von 150 m³ /Stunde.

4) Nach 1) kann das Kohlenoxyd im Grenzfall auf 5,2 v.H. ausgewaschen werden. Lässt sich im Betrieb tatsächlich eine Auswaschung auf 10 v.H. erreichen, so würden 100 m³ Eingangsgas 66 m³ Ausgangsgas und 34 m³ CO liefern. Zur Erzeugung von 2000 m³ CO/Stunde wären dann 2000 m³ Eingangsgas/Stunde erforderlich.

5) Bei 25 ata belädt sich 1 cc Lauge im Gleichgewichtsfall mit 0,13 cc O₂ und 0,0016 cc N₂ (auf 25°C und 750 mm umgerechnet), falls die Volldrucke am Laugeausgang eingesetzt werden. Das entspannte Gas müsste also theoretisch zu 99,2 v.H. aus CO bestehen. - Für die alte Anlage errechnet man 98,7 v.H. CO, von der neuen Anlage ist demnach ein besseres Gas zu erhoffen.

6) Bei der Entspannung der bei 10 ata CO gesättigten Lauge auf 1,3 ata werden nach Anlage bei verschiedenen Temperaturen folgende Gaszusammensetzungen frei:

Temp. °C	cc CO entspannt von 1 cc Lauge (0°, 760 mm Hg)
0	13,5
10	16,1
20	16,9
30	16,2
40	14,0
50	11,5

An dieser Stelle wäre also eine Lauge Temperatur von etwa 20°C. Da Kupferlösungen anderer Zusammensetzung, soweit untersucht, denselben Gesetzmäßigkeiten der Druckabhängigkeit der CO-Aufnahme folgen (sine Formellauge mit besserer Aufnahmefähigkeit für CO würde bei 20°C

Bedingungen wurde etwa 70 v.H. mehr CO ausgewaschen. Der Grund muss in der Beseitigung ausgeprägter Gas- und Laugewege liegen. Daraufhin wurde der Stand der Lauge abwechselnd hoch in den Raschigringen und normal gehalten, wobei die Auswaschung im ersteren Fall etwas besser war. Es muss deshalb auch bei der neuen Anlage versucht werden, ob nicht die Wascher vorteilhaft bis in den oberen Teil mit Lauge gefüllt werden.

b) Die unter 3) gemachte Annahme eines Wascherwirkungsgrades von 80 v.H. scheint gerechtfertigt. Für die Anlage werden wahrscheinlich 2 Wascher von 1400 mm \varnothing ausreichen, die zusammen mit 350 m³ Lauge und 5000 m³ Null-Wassergas in der Stunde beschickt würden. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass über die Auswaschung nur sehr vorsichtig Aussagen gemacht werden können, da bezüglich des Druckes, des CO-Gehalts des Eingangsgases und des Wascherdurchmessers sehr stark extrapoliert werden musste.

c) Die Lauge wurde zunächst nur auf 1,3 bzw. 1 ata entspannt. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde sie nach der Entspannung auf 50°C erwärmt und heiss in den Wascher gegeben, was jedoch keinen Vorteil brachte. Schliesslich wurden Versuche mit "Frischlauge" ausgeführt, also mit Lauge, die entspannt, erwärmt, bei Unterdruck abgesaugt und gekühlt war. Es ergab sich jedoch nichts, was nach dem jetzigen Stand der Untersuchung nicht von vornherein zu erwarten wäre.

d) Der CO₂-Gehalt des Gases ging von ungefähr 1,8 auf 1,5 v.H. zurück. Bei niederen Drucken wird also sehr wenig CO₂ von der Lauge aufgenommen.

e) Das bei der Entspannung der Lauge freigewordene Gas enthält 5 - 7 v.H. CO₂.

1) Die grössere Aufnahmegeschwindigkeit bei höherer Temperatur, die auf S. 42 unter 6) nicht berücksichtigt war, überwiegt nicht den Nachteil der geringeren CO-Aufnahme.

f) Der Gehalt an zweiwertigem Kupfer wurde durch Zusatz von Sauerstoff in einem Gefäss von 450 mm \varnothing und 5 m Höhe auf einen festen Wert erhalten. Es waren je m^3 ungesättigter Lauge grössenordnungsabhängig $0,1 m^3 O_2$ nötig.

1 Zusammenstellung betriebswichtiger Ergebnisse.

1) Um den Kupfergehalt der Betriebslauge zu erhöhen, müsste zunächst der NH_3 -Gehalt vergrößert werden. Ein anderer, besser geeigneter Bereich größerer Löslichkeit scheint nicht zu bestehen. (S. 5).

2) Wie CO -Analysen der Frischlauge und des Reingases (Kohlensäure) werden so verbessert, dass sie eine zuverlässige Betriebsüberwachung ermöglichen (S. 7-9).

3) Die CO -Aufnahme der Kupferlauge wird in Abhängigkeit von Druck und Gaskonzentrationen von O_2 , NH_3 und CO_2 -Gehalt in Abhängigkeit von Temperatur dargestellt. Es ist jetzt also möglich, den Einfluss der Änderung dieser Größen auf die betriebsmäßige Ausbeute zu berechnen (S. 10-14).

4) Es wird versucht, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes die Löslichkeitskurven auch rechnerisch zu erhalten und zu verstehen, wobei die folgenden Punkte (S. 14-16).

5) Messungen an Formiatlauge zeigen, dass diese besonders bei hohem Druck viel mehr CO aufnehmen als Karbonatlauge ähnlicher Zusammensetzung. Unter den Betriebsbedingungen der Wasserstoffherstellung ist der Unterschied gering und wird durch wirtschaftliche Überlegenheit überboten (S. 17).

6) Die physikalische Löslichkeit von CO , H_2 und H_2 in der Kupferlauge wurde untersucht und damit festgestellt, dass von 1 m³ Lauge bei 100°C und 100 Atmosphären 5 m³ H_2 - H_2 - Gemisch (entspannt gemessen) in Lösung mitgelöst wird. Es wird deshalb vorgeschlagen, eine Gleichschleife über dem Laugengang als Stand- und Sicherheitsvorrichtung einzubauen (S. 16-19).

7) Für Bestimmung der Geschwindigkeit der CO-Aufnahme werden Geschwindigkeitsbeiwerte ermittelt und in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt (S. 19-21). Damit lässt sich die günstigste Laugtemperatur unter den jetzigen Auswaschungsbedingungen zu etwa 25°C errechnen. Eine stärkere Kühlung, wie sie öfters versucht wurde, ist nachteilig (S. 3).

8) Für verschiedene Laugen wird die Aufnahmegeschwindigkeit von CO, CO₂, O₂, H₂ und N₂ gemessen. H₂ und N₂ werden beim Betriebsdruck so rasch aufgenommen, dass im rascher praktischen Betrieb erreicht wird (S. 21).

9) Nach plötzlicher Entspannung von CO-beladener, ruhender Laugensäure wird die weitere Entgasung ausserordentlich langsam. Ein dementsprechendes Verhalten entsprechender Kleinversuch mit fortlaufender Messung zeigt, dass sich die freiwerdenden Gas mengen annähernd nach den Ergebnissen der Gasaufnahmeversuche errechnen lassen (S. 21-24).

10) Zur Erfassung der Vorgänge bei der Laugenaufbereitung wird die Entgasung in Abhängigkeit von Erwärmung und Unterdruck unter verschiedenen Bedingungen dargestellt, ebenso die Oxydation des CO in der Laugensäure. Eine Versuchsreihe über CO-Ausblausung mit Relagas wird mitgeleitet (S. 25-31).

11) Die nunmehr vorliegenden Kurven über die CO-Aufnahme der Laugensäure können so, der Gascherwirkungsgrad zu berechnen und ein Diagramm dafür aufzustellen. Der betriebsmäßige Mittelwert liegt bei 45 v. H. (S. 31).

12) Es wird gezeigt, dass eine Senkung der Laugtemperatur nachteilig ist, wenn der Gascherwirkungsgrad erhöht werden soll.

13) Betriebsversuche mit einem Wascher zeigen den Einfluss der Gas- und Laugebelastung auf die Güte der Auswaschung und auf den spezifischen Laugebedarf (S. 34).

14) Mit Hilfe von in den Wascher eingebauten Probetrichtern wird die CO -Beladung der Lauge auf ihrem Weg durch den Wascher in zwei sehr verschiedenen Fällen untersucht. Sie lässt sich durch einen einfachen Ansatz in ihrem Verlauf darstellen. Es scheint danach aussichtsreich, diese Versuche weiterzuführen mit dem Ziel einer besseren und wirtschaftlicheren Auswaschung (S. 35).

15) Aus diesen und anderen Versuchen lässt sich auch der Einfluss der ungleichmäßigen Laugeförderung der Entspannungsmaschine auf den spezifischen Laugebedarf verstehen (S. 36).

16) Wie durch die CO - und CO_2 -Aufnahme bedingte Erwärmung der Lauge im Wascher wird berechnet und gemessen (S. 37).

17) Aufgrund der jetzt vorliegenden Kurven wird die günstige $\frac{1}{3}$ ts Verteilung für eine Absaugung der Lauge in 2 Druckstufen und die $\frac{1}{3}$ ts gegenüber einstufiger Absaugung errechnet (S. 37).

18) Am Beispiel der Speiser Wasserstoffreinigung wird gezeigt, dass die mitgeteilten Ergebnisse eine überschlägige Berechnung der wichtigsten die Kupferlauge betreffenden Vorgänge im Betrieb erstatten (S. 38-40).

19) Die Möglichkeit, die Wasserstoffreinigung durch eine Änderung der Betriebsbedingungen wesentlich wirtschaftlicher zu fahren, hat sich im Rahmen dieser Betrachtungen nicht

20) Am Beispiel der geplanten Rein- CO -Anlage wird gezeigt, wie weit es jetzt möglich ist, eine solche Anlage vorauszuberechnen. Ergebnisse von Versuchen, die im Hinblick darauf durchgeführt wurden, werden mitgeteilt (S. 41-45).

Löslichkeit von Kupfer (g-Atom/Liter)

250000530

Mol CO₂/Liter

○ von niedrigerem Cu-Gehalt kommend
♀ " höherem " " "

5
4
3
2
1
0

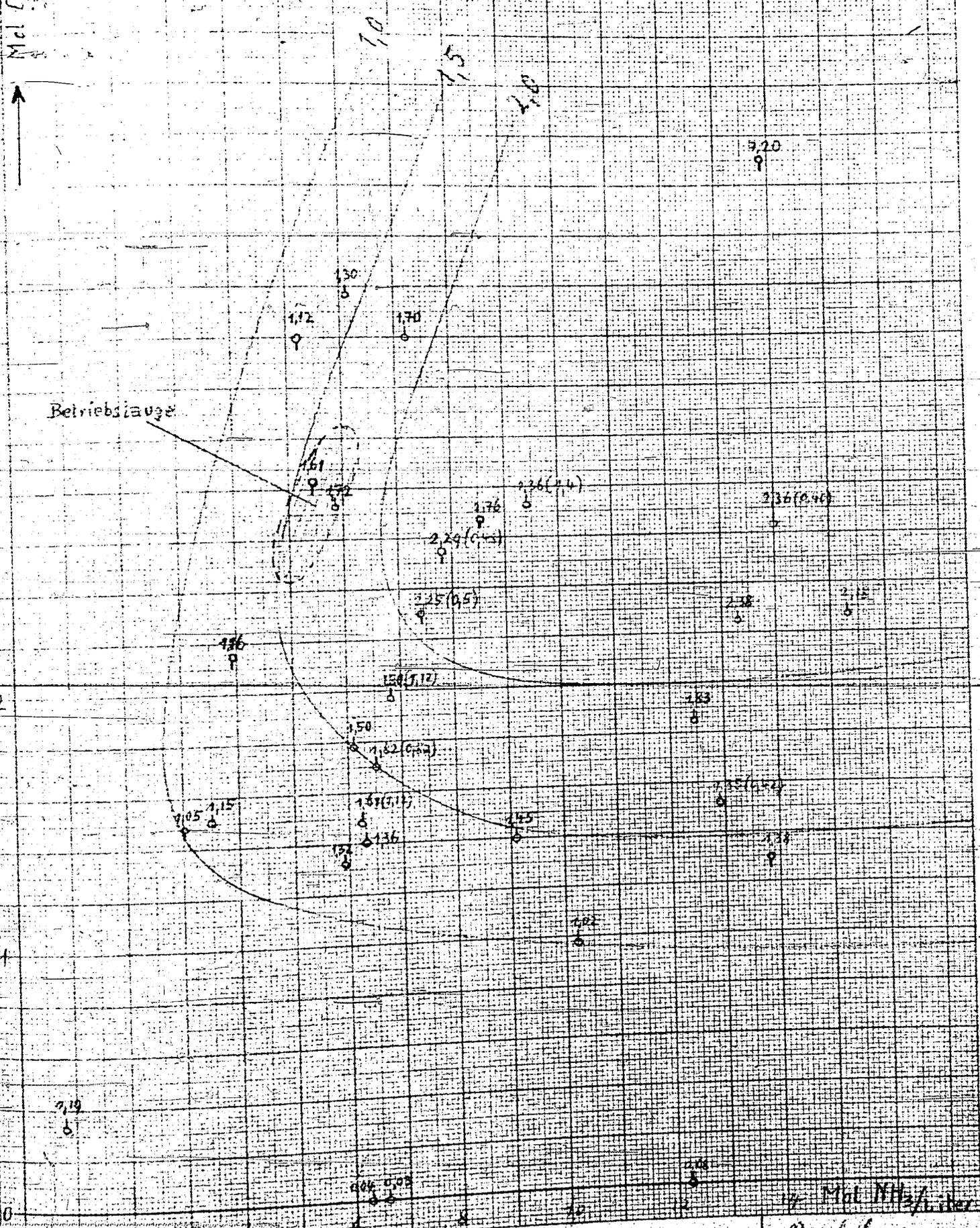
Betriebsstauge

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

1/4 Mol NH₃/Liter

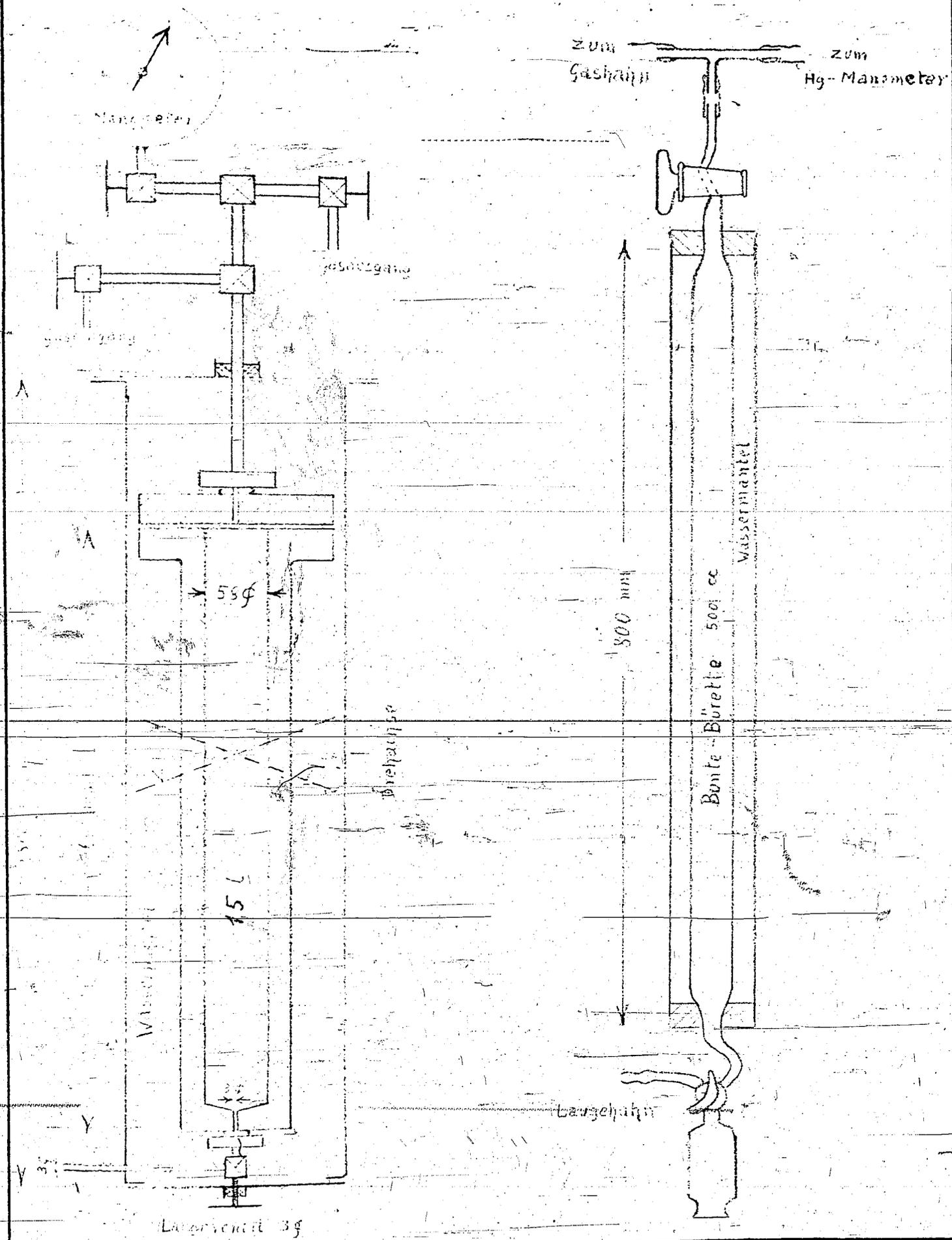
Reinfrakt

14.9.37.



Hochdruckgefäß

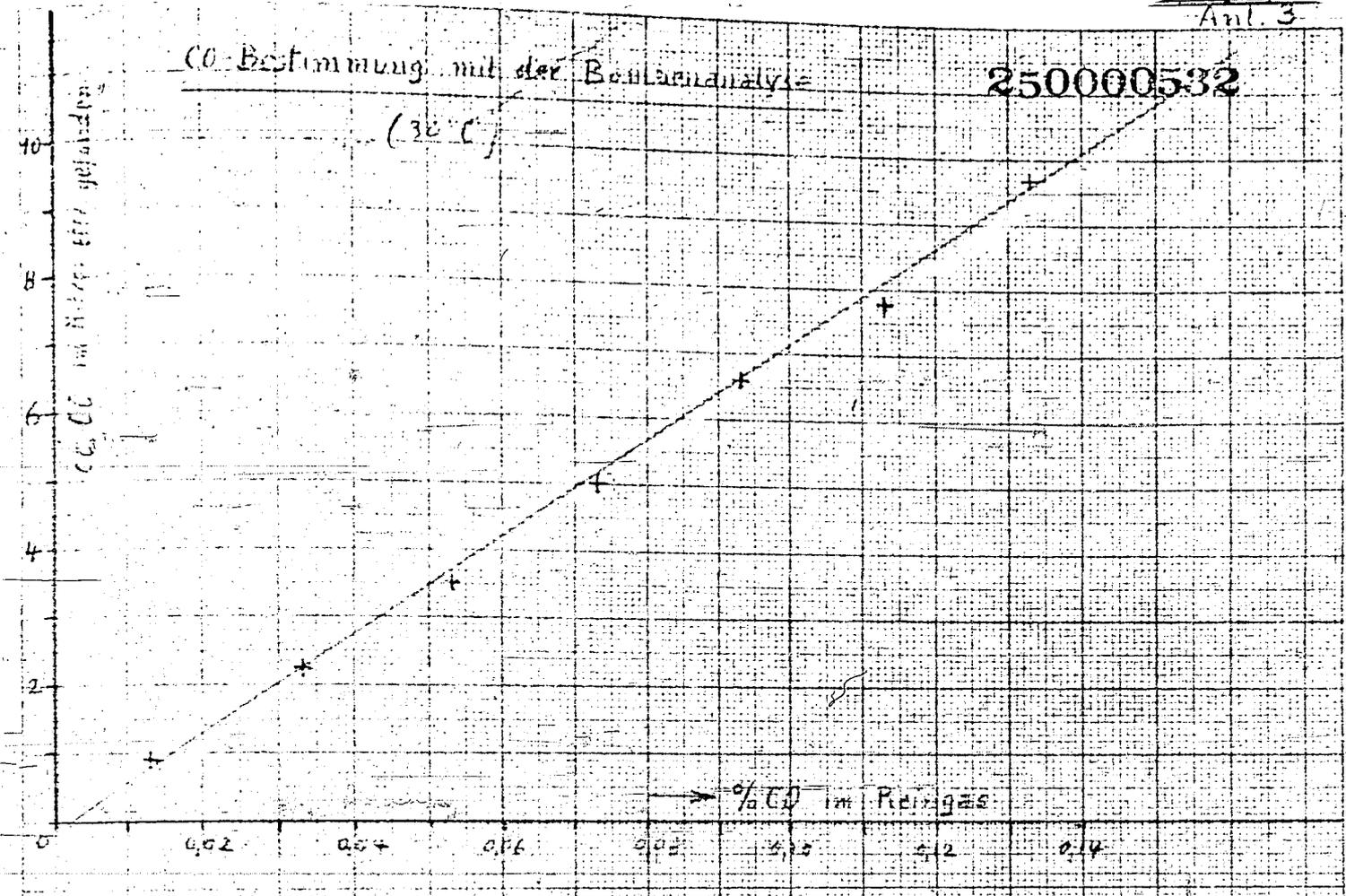
250000531
Niederdruckgefäß



CO-Bestimmung mit der Boulaunalyse

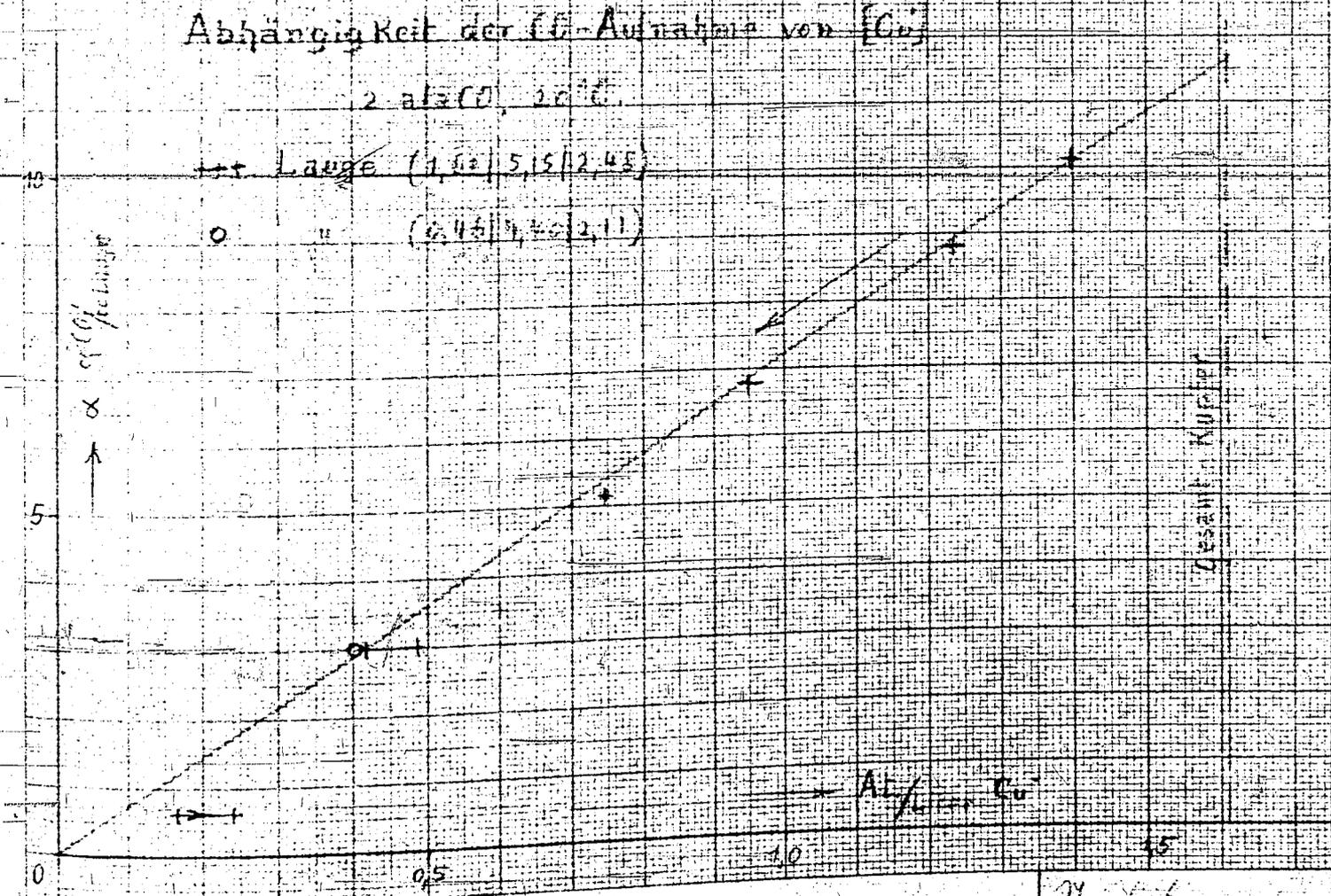
250000532

(30°C)



Abhängigkeit der CO-Ausnahme von [Cu]

2 ab CO, 20°C



Thunfeld
3.1.7.37.

250000533

A. 4

12

1000' Pa

2 at 100

3

6

50

40°

50°

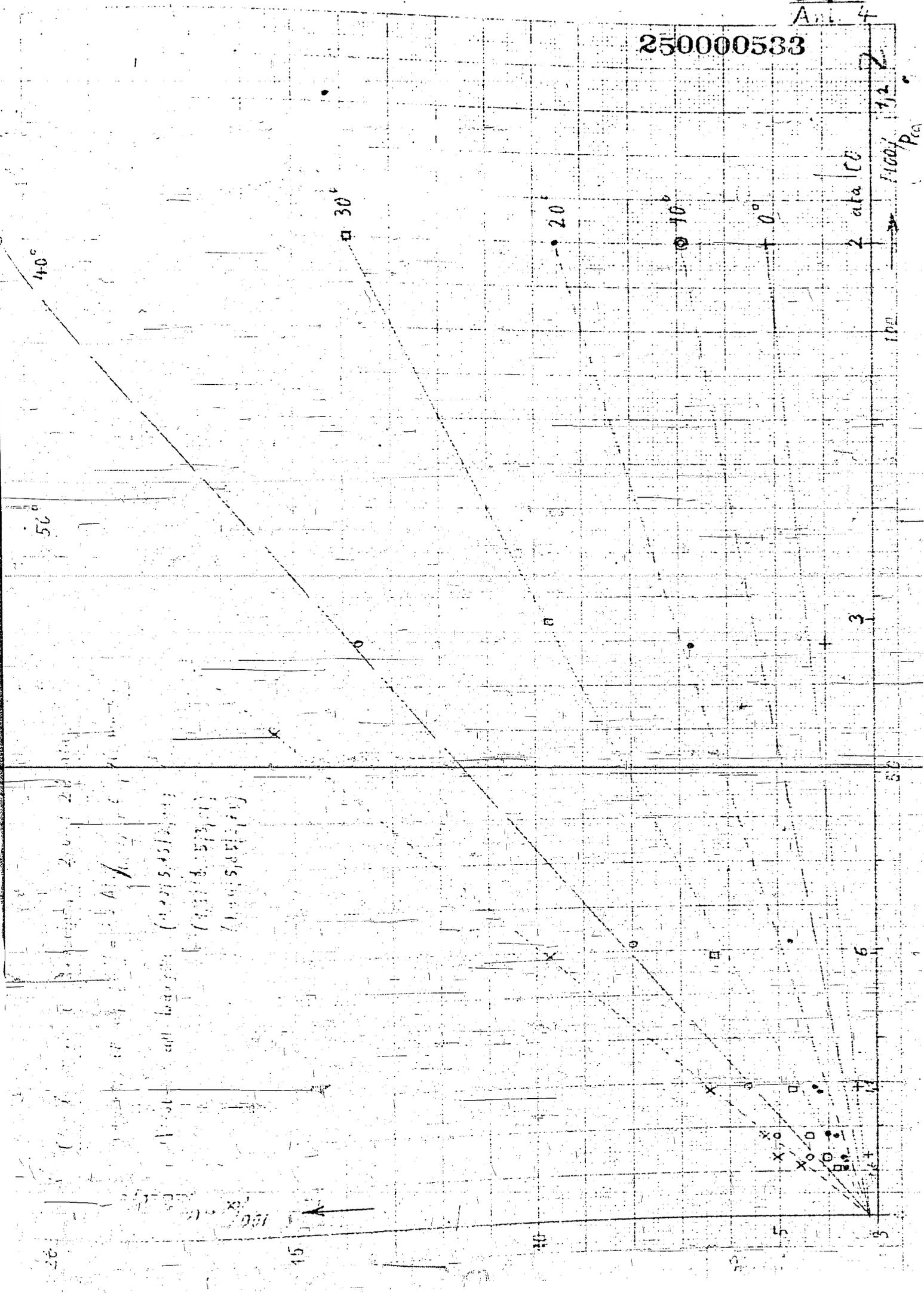
30°

20°

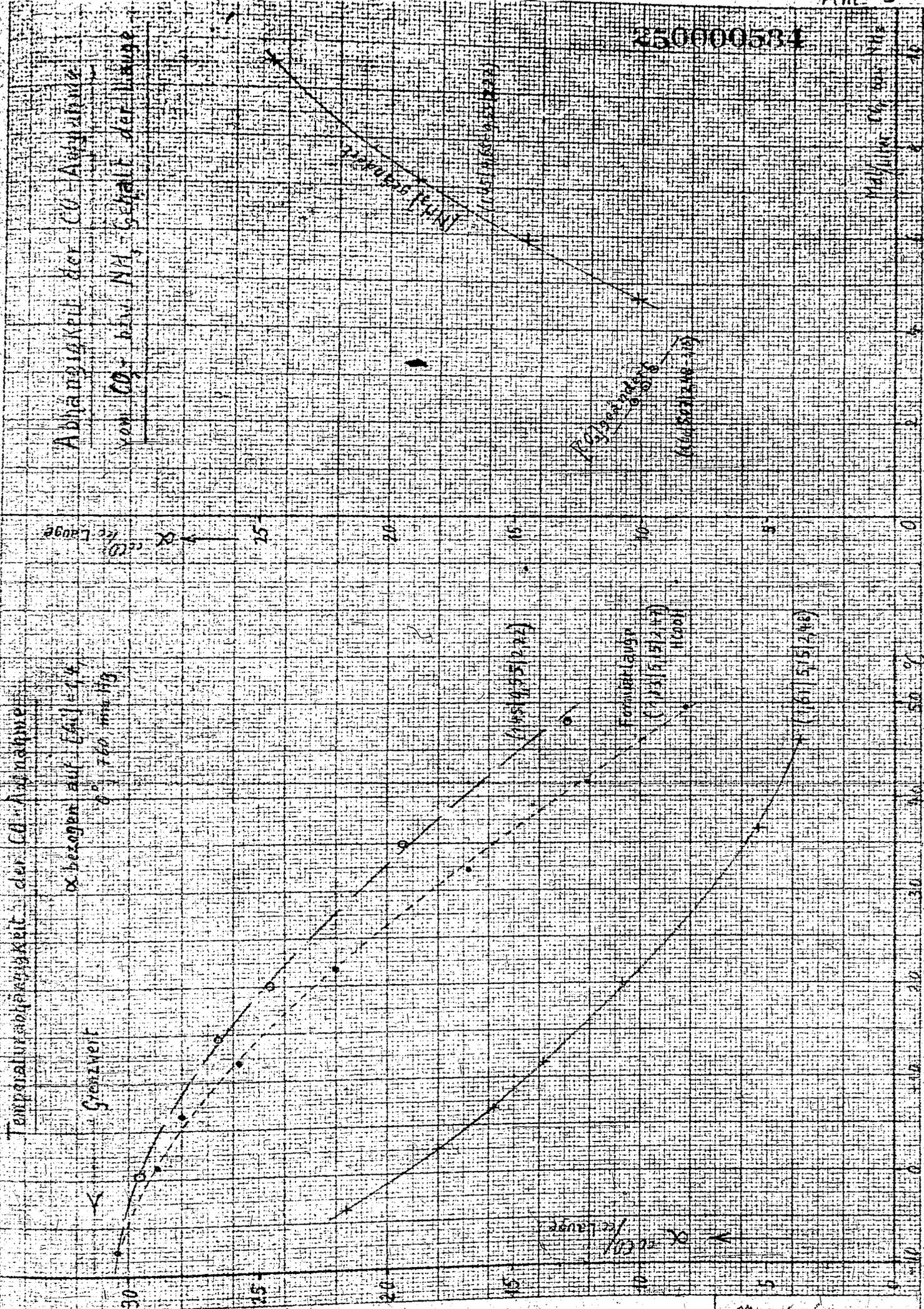
10°

0°

$(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)$
 $(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)$
 $(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10)$



350000534



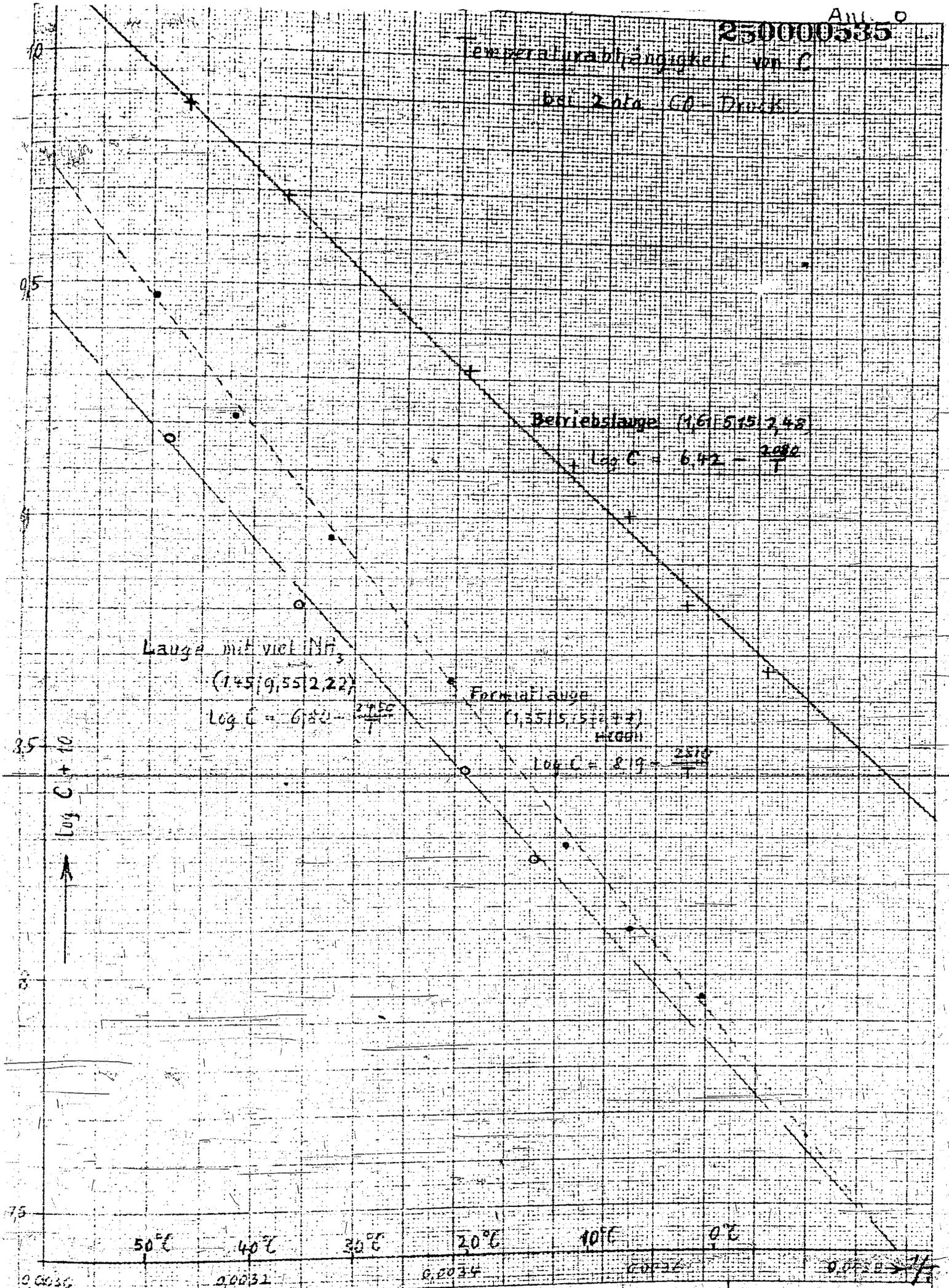
C. Farb-Industrie-Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Münster
22. 6. 137.

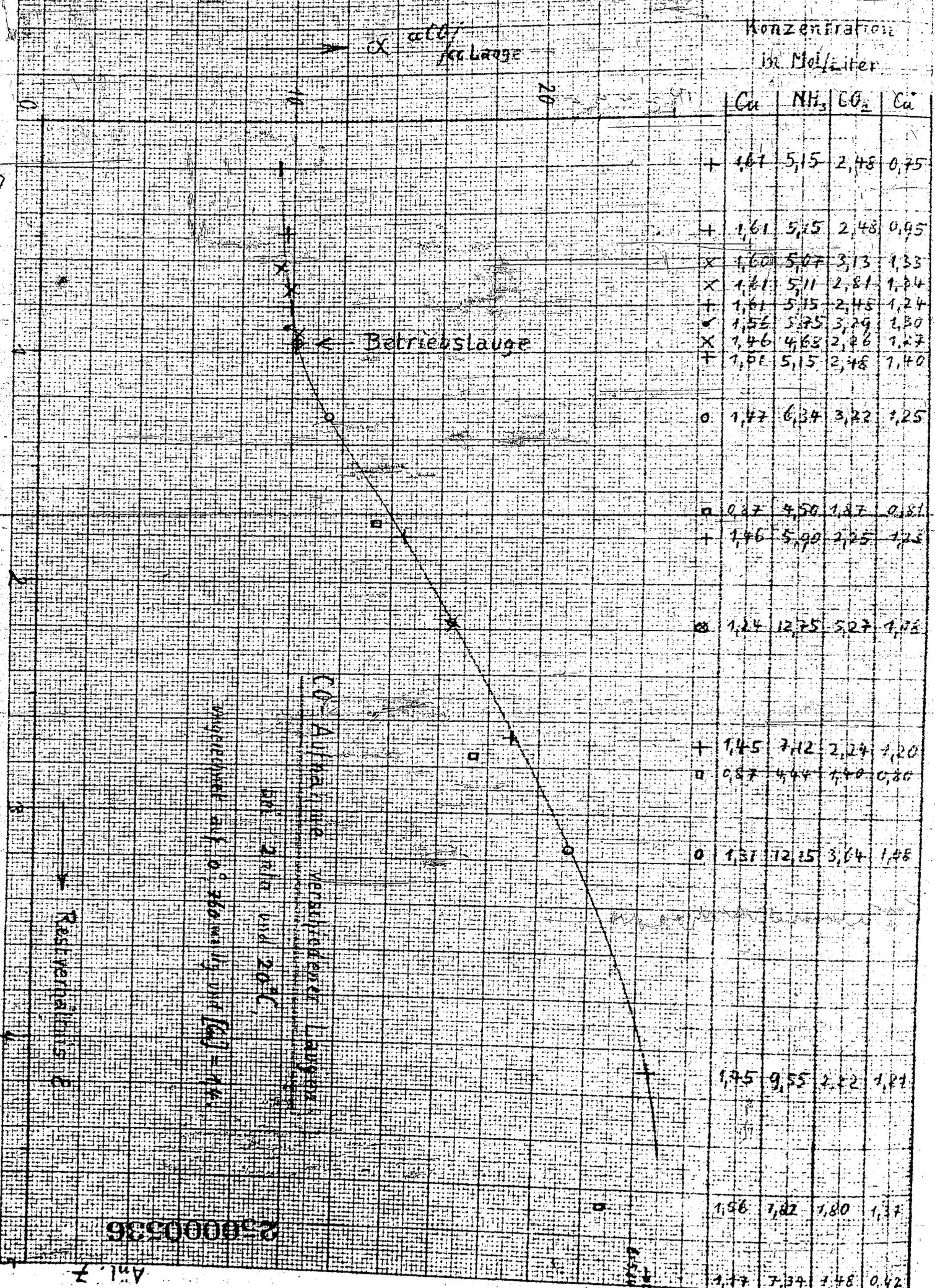
250000535

Temperaturabhängigkeit von C

bei 2000 CO-Druck



22.3.82
 Standort: ...



CO₂ Aufnahme veränderter Laugensatz
 bei 20°C und 20°C
 umgerechnet auf 0°C: CO_2 Aufnahme [mol] = ...
 Restverhältnis 2

250000536

Anl. 7

C(t)

X(t)

$$\alpha = \frac{[G_u]}{0,0446 + \frac{G \cdot X}{P^{1,2}}}$$

$C = 10 \cdot 0,42 = 4,207$
 für Betriebslage

250000537

Reservenhältnis

Betriebslage

X(t)

Thunfisch
 27.6.57

250000538

CO-Partialdruck p_{CO}

CO-Aufnahme der Betriebsanlage

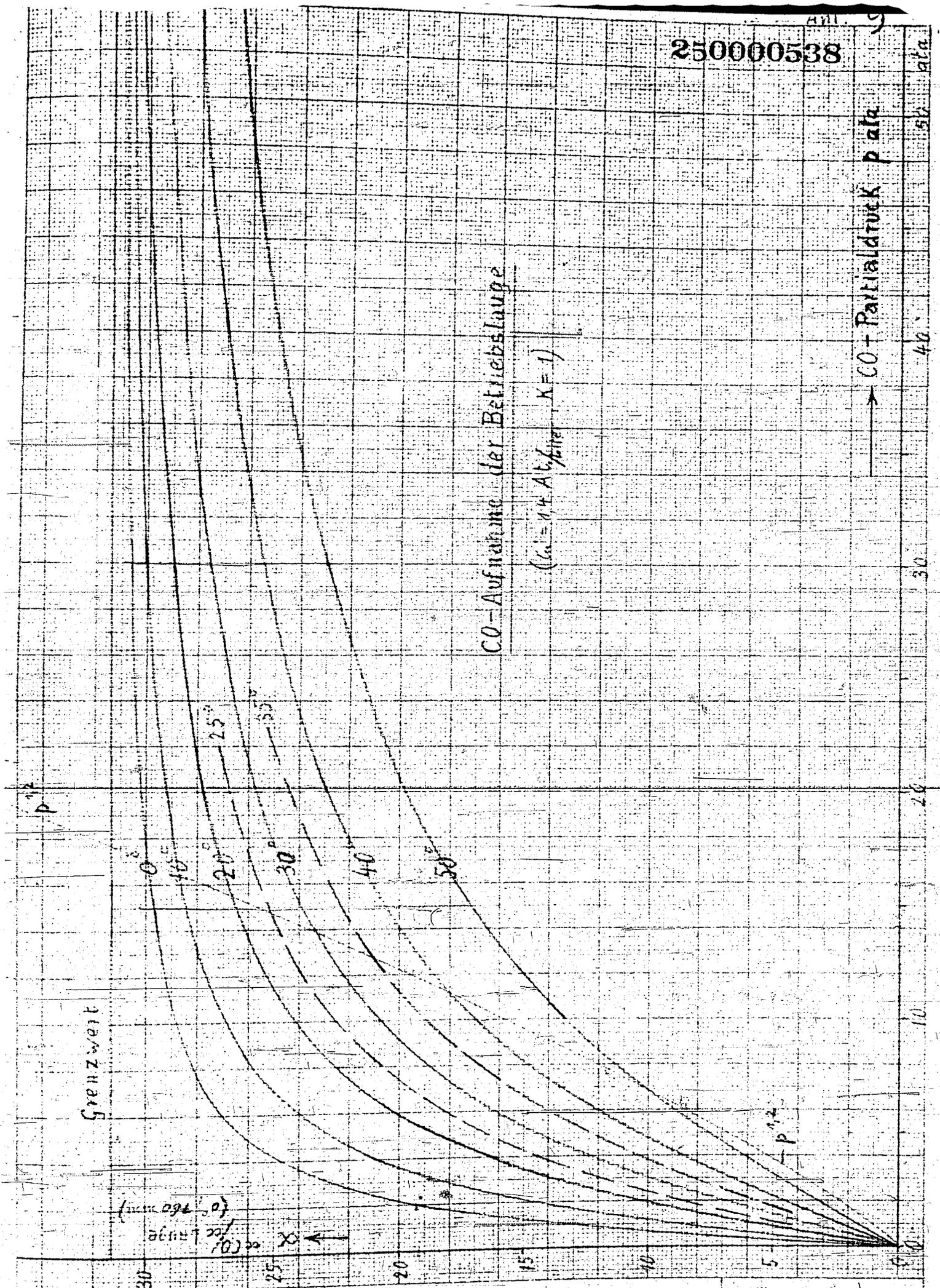
($Ca = 1 + A \cdot \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$, $X = 1$)

Grenzwert

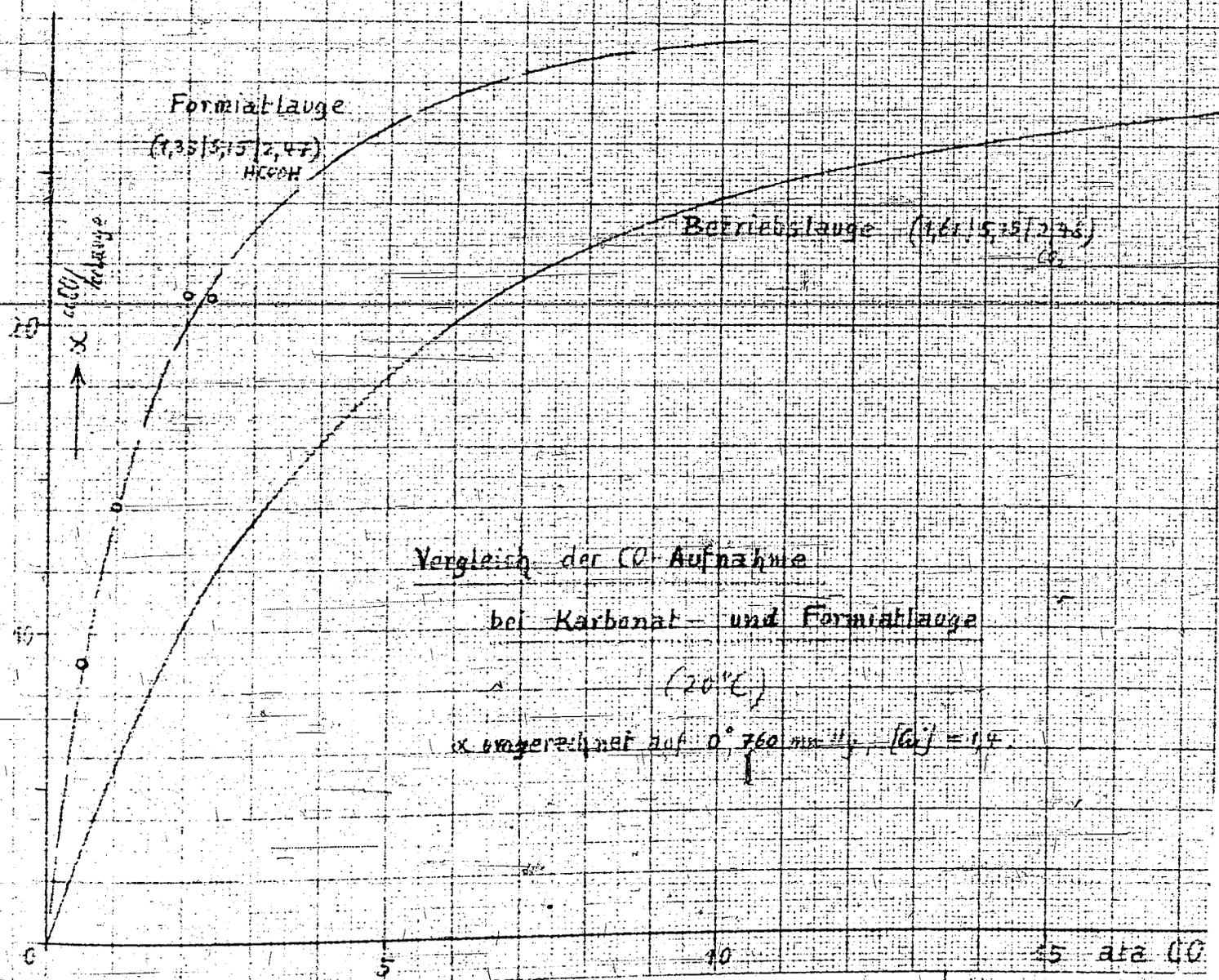
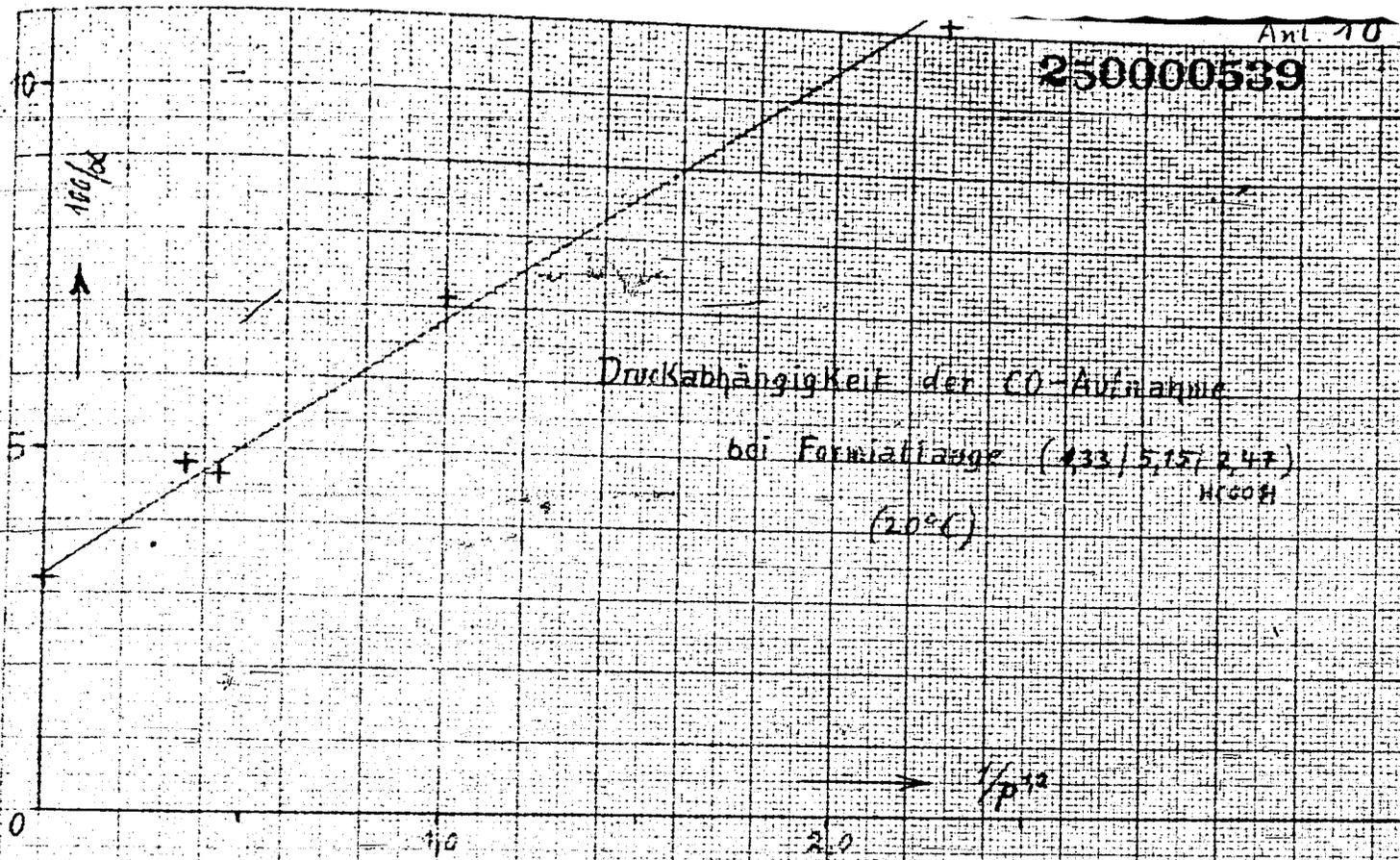
$X = \frac{CO}{CO_2}$ (in %) →

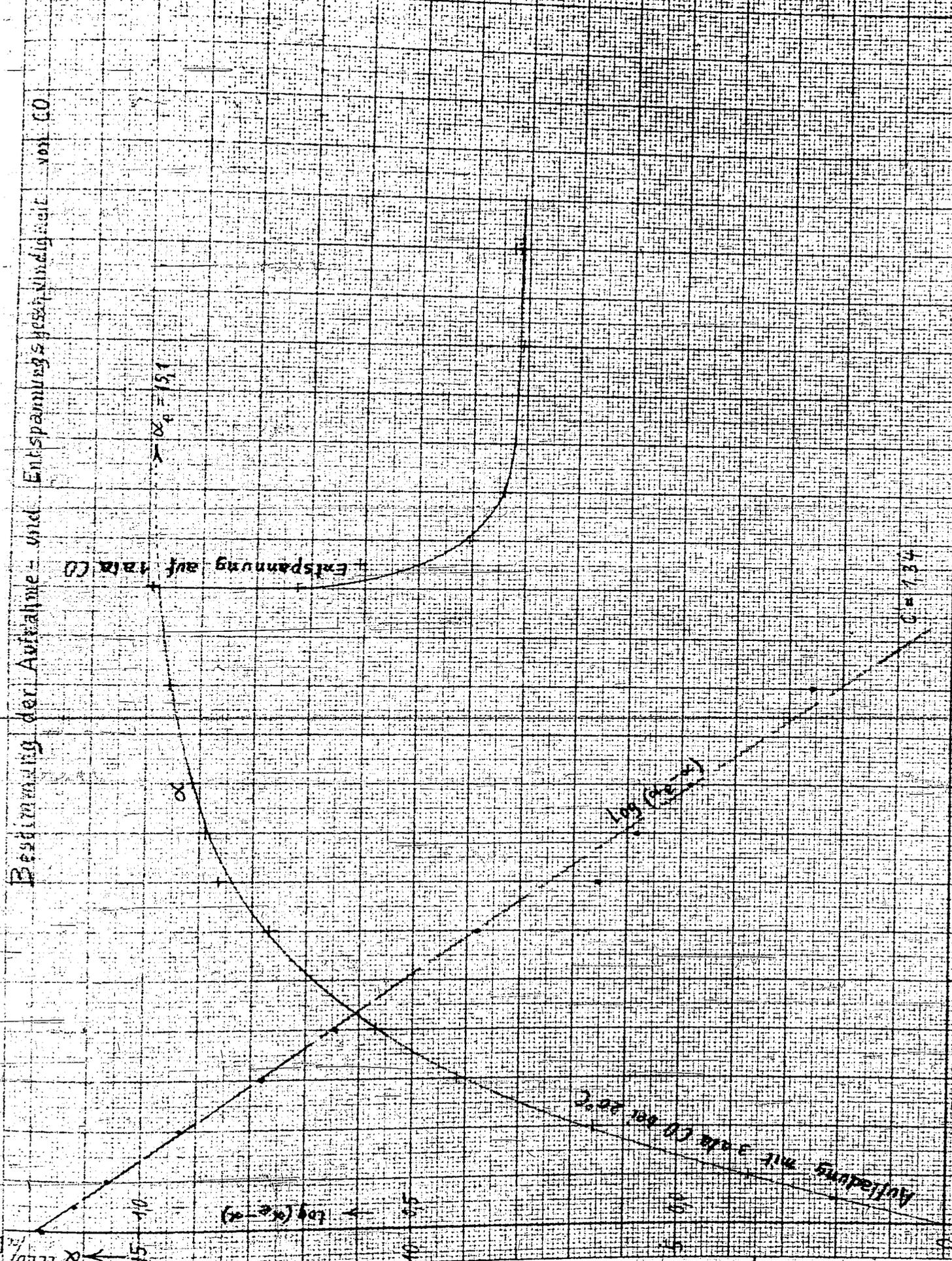
G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Handwritten notes: *Handwritten*
23.12



250000539



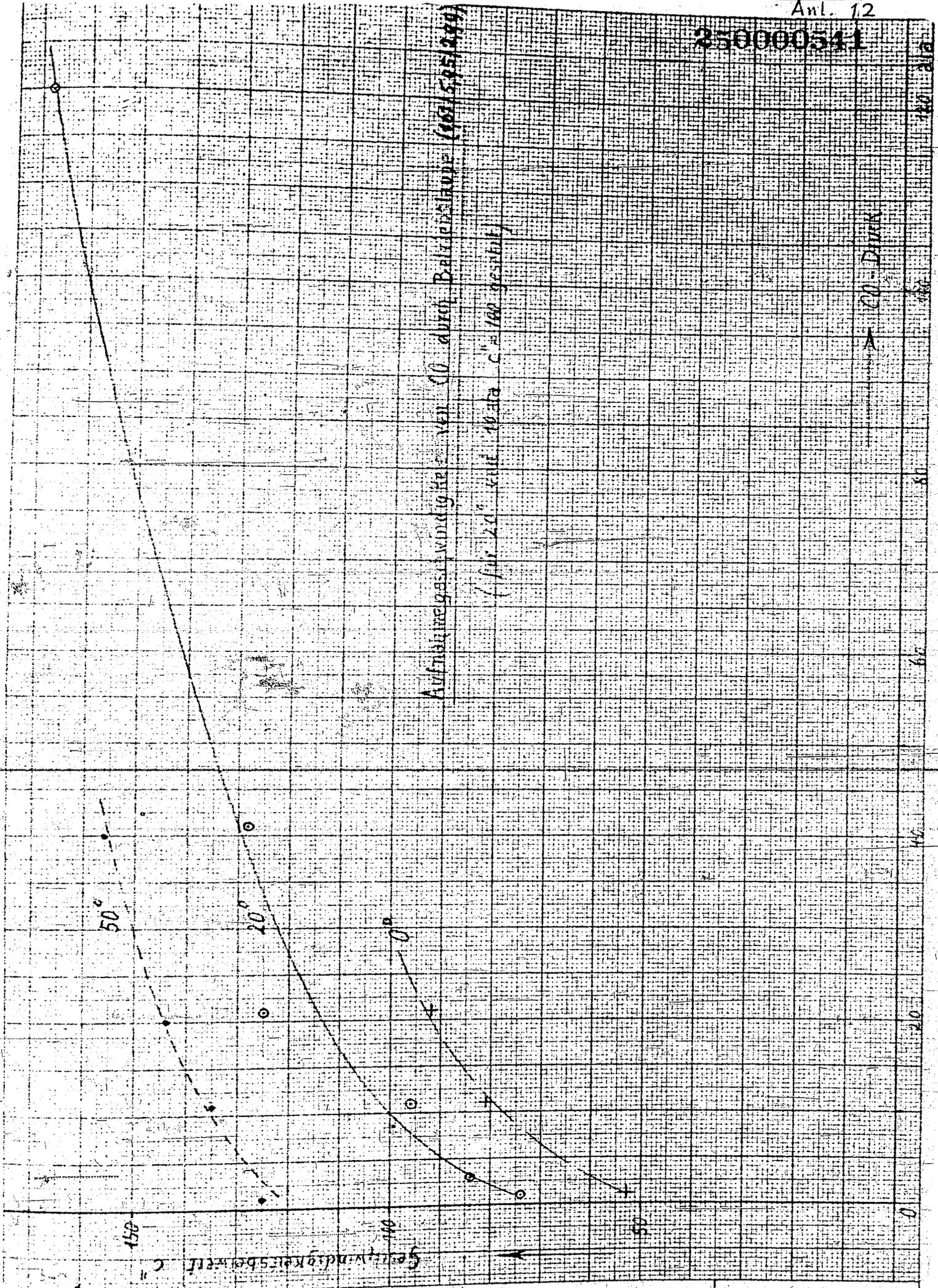


250000541

Auftriebsgaswindigte von 10 durch Ballonstaube (10/5/95/199)

(für 20" mit 100 C" = 100 gesamt)

CO-DIVK



0° / 11 ata, 100% H₂O

Anl. 14

250000543

Entspannung der kristallinen Phase

von 11 auf 1 ata

20° / 11 ata

0° / 1 ata

50° / 11 ata

Gleichgew. bei 0°

α
α' / α
Lauge

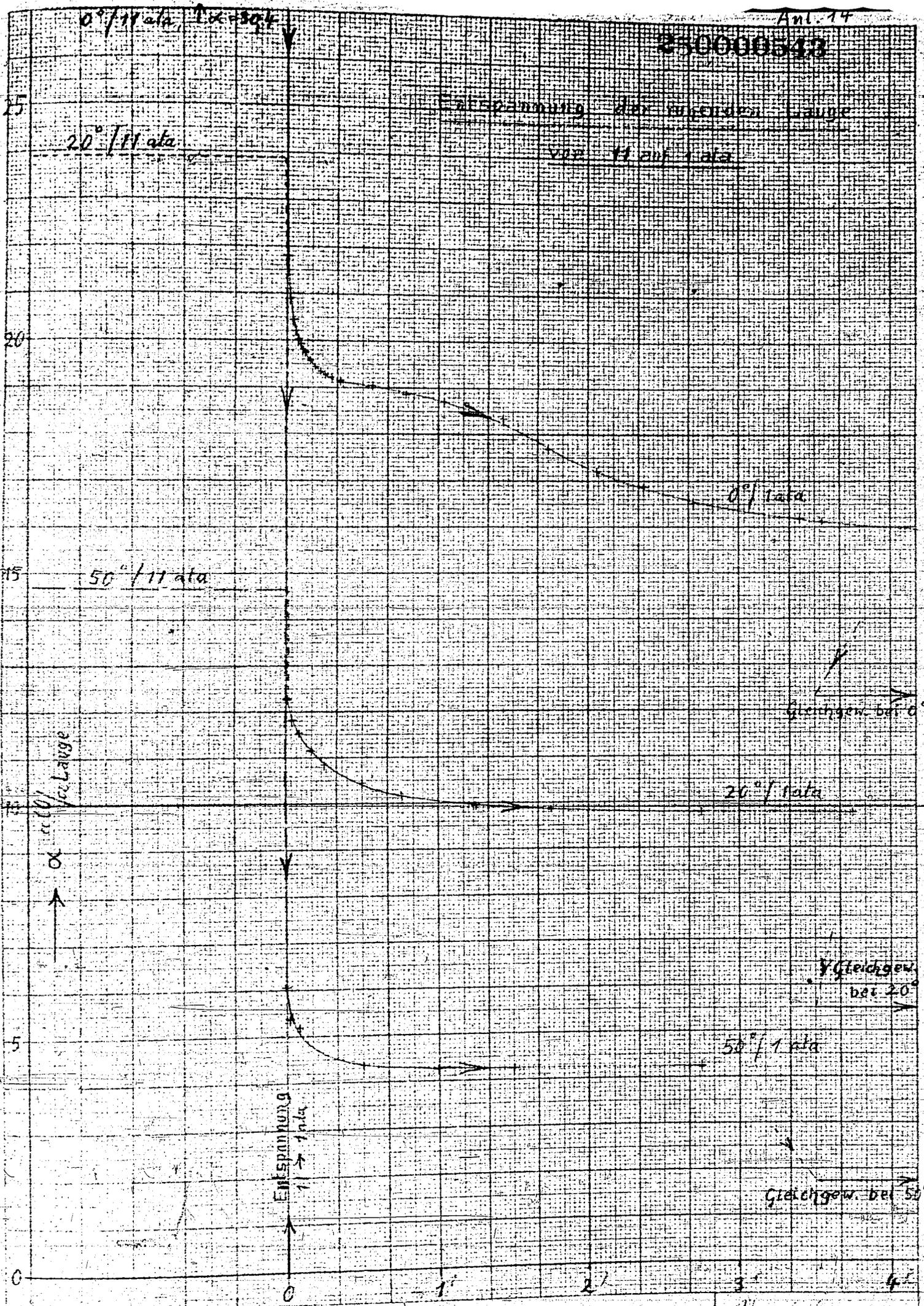
20° / 1 ata

Gleichgew. bei 20°

50° / 1 ata

Gleichgew. bei 50°

Entspannung
11 ata
1 ata



250000544

(30 mm φ)

hoher Flüssigkeitsstand

CO₂-Entgasungsgeschwindigkeit bei verschiedenen

nach Entspannung auf 1 atd bei 20°C

α-Wert
10 mm 60 min nach Entgasung

α im Gleitver. bei 1 atd

Höhe der Saufe

Lauge wird geschüttelt

auf nach
geschüttelt

50

240 min

180

120

60

Lauge steht ruhig

Höhe der Flüssigkeitssäule

21 cm

17 cm

35 cm

47 cm

59 cm

α cc CO₂ / cc Lauge

23000545

Entspannung von Belmahlwerk

von 210 auf 100 ata

bei 20°C

entgaste Mengen gewisser

bestandteile

1000

65

Hochdruck-
Schaltglas

X
Y
Länge

Entspannungsdruck p

0 10 20 40 60 80 ata

CO

CO₂

H₂

N₂

250000546

Entgasung von auf 40°C erwärmter
Arbeitslauge bei rascher Erwärmung

2,5
 2
 1,5
 1
 0,5
 0

cc freigesetztes CO und CO₂ von 1cc Lauge



1

0,5

0

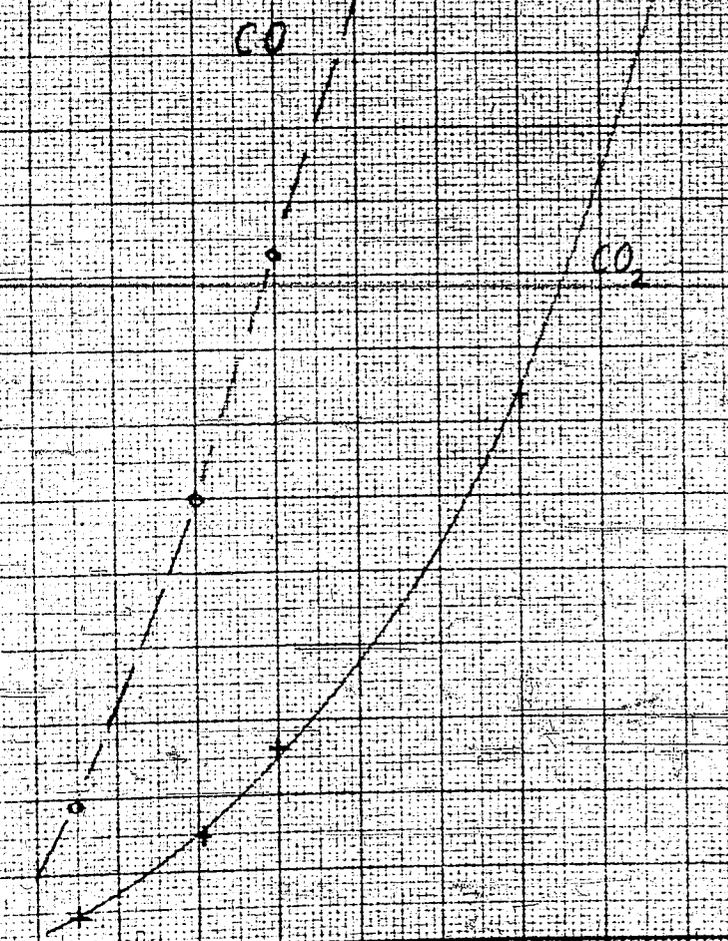
30°

40°

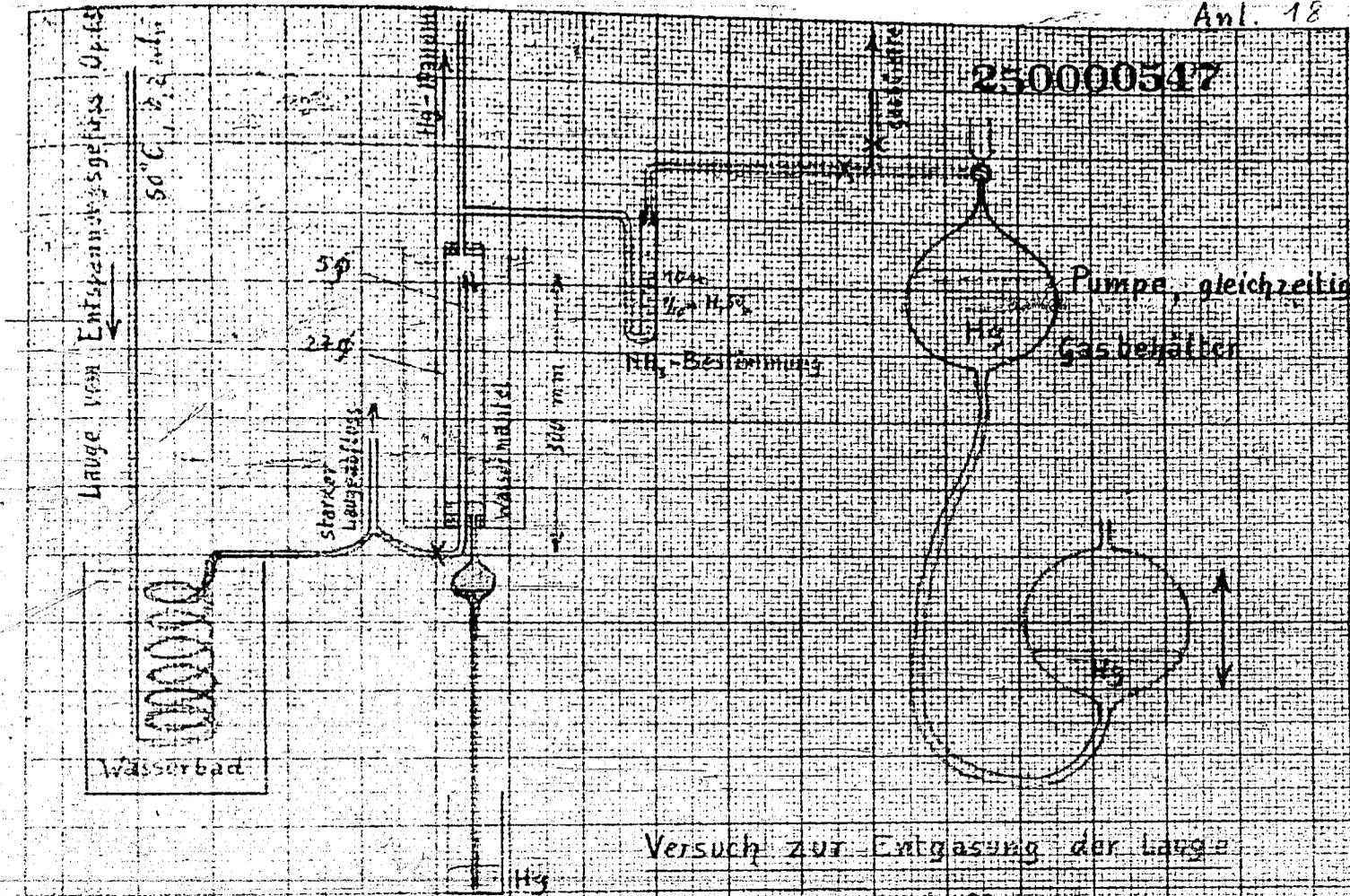
50°

60° C

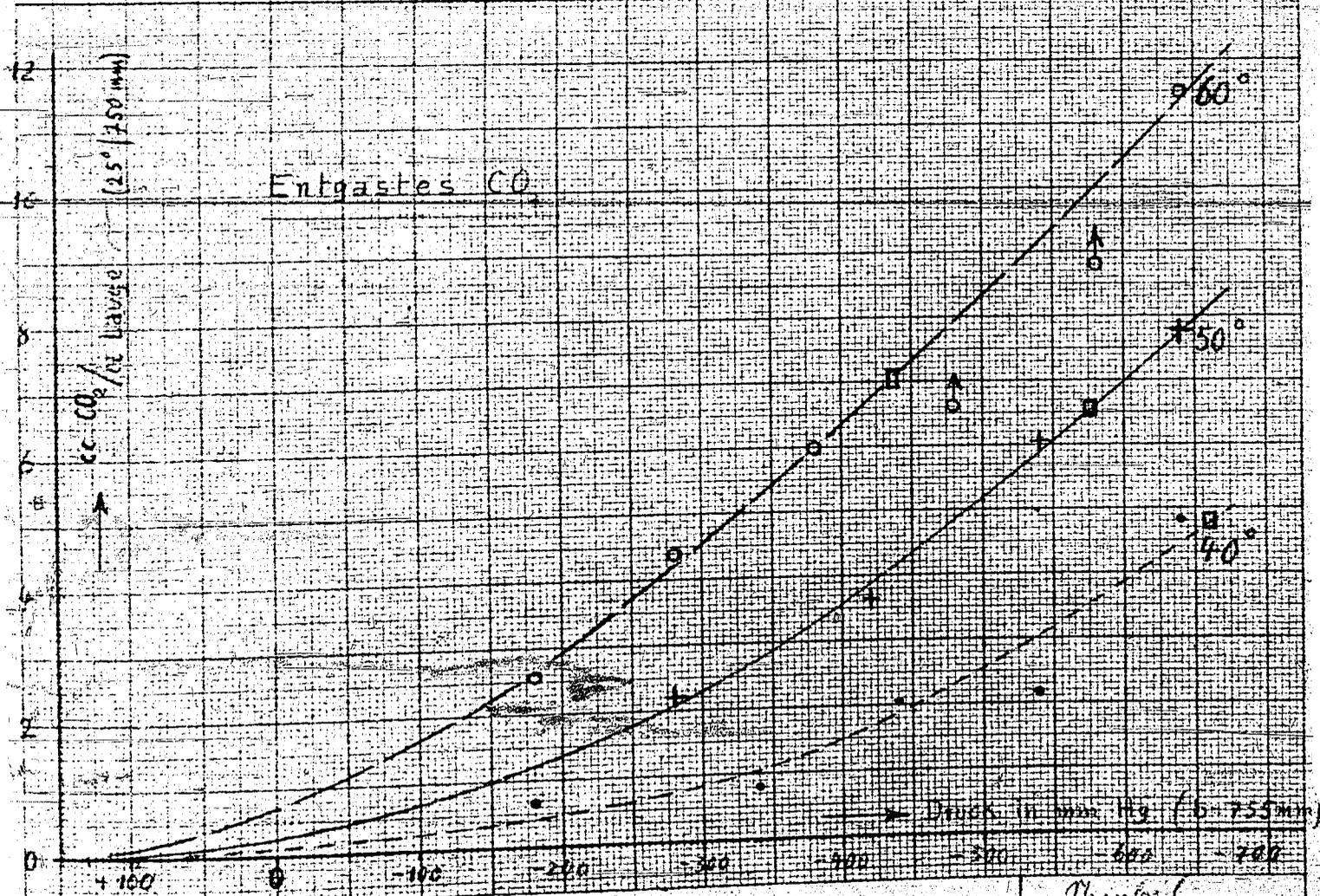
Temperatur in °C



250000547

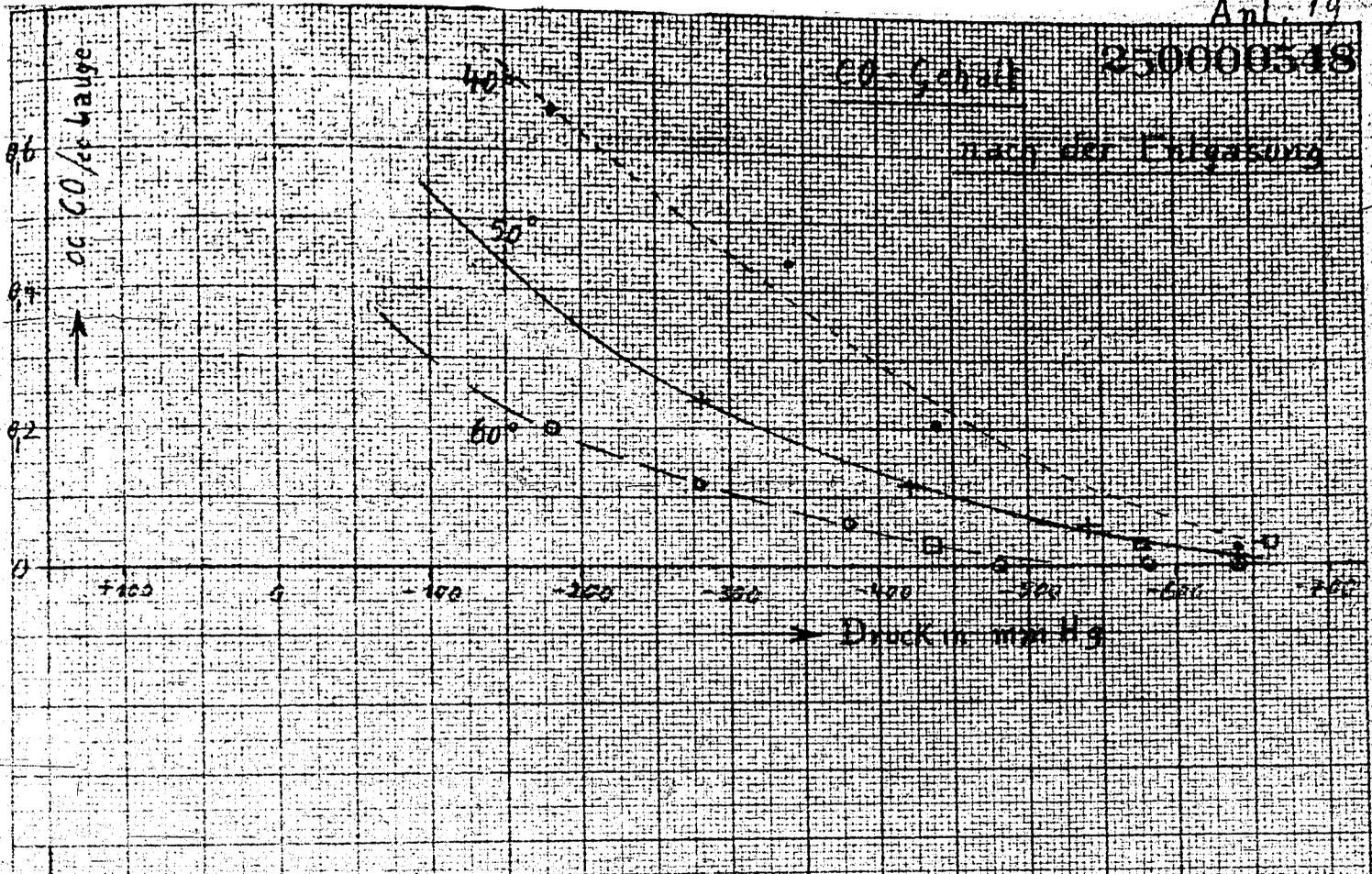


Versuch zur Entgastung der Lauge
bei Unterdruck

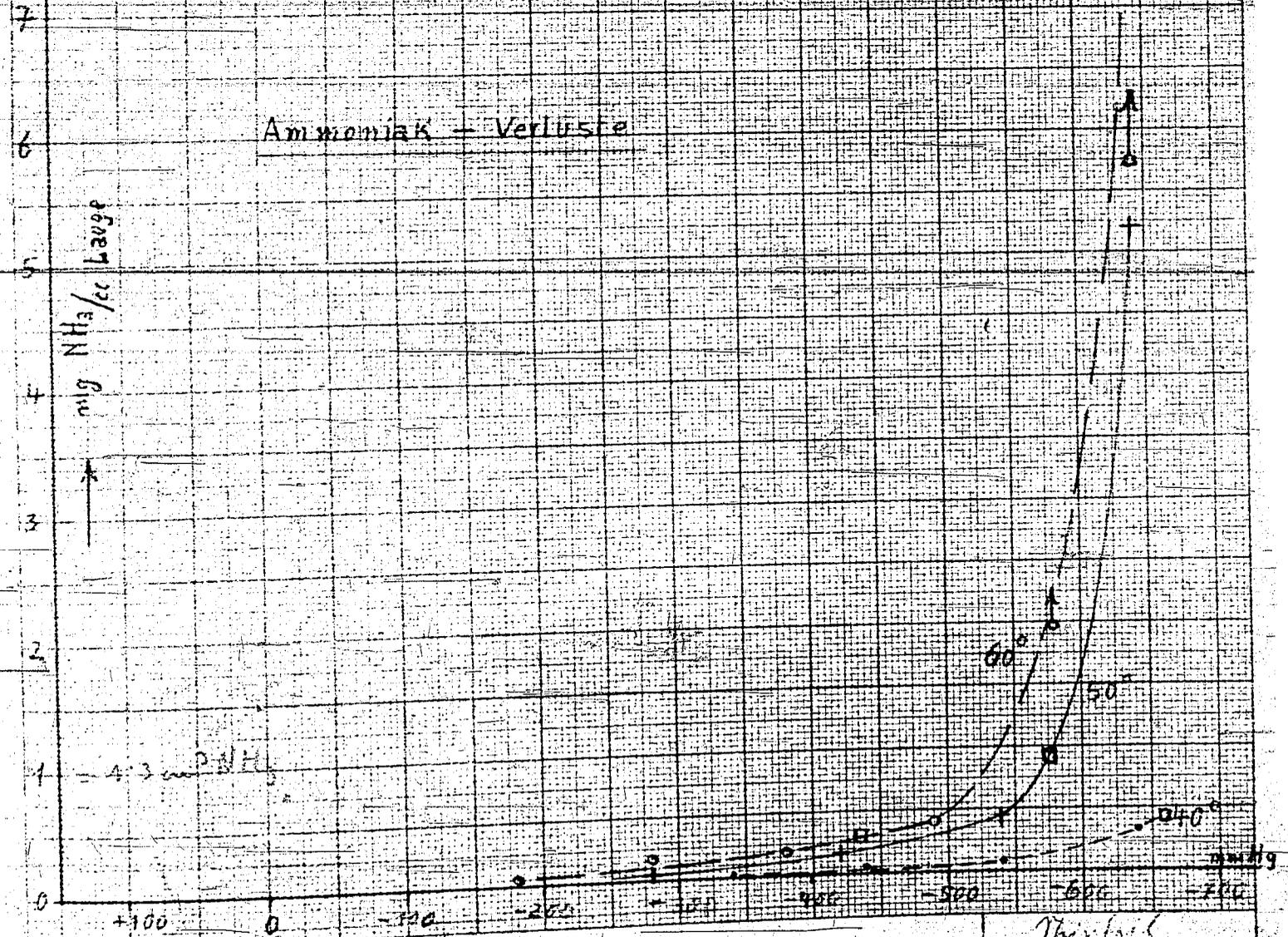


CO-Gehalt 250000548

nach der Extraktion



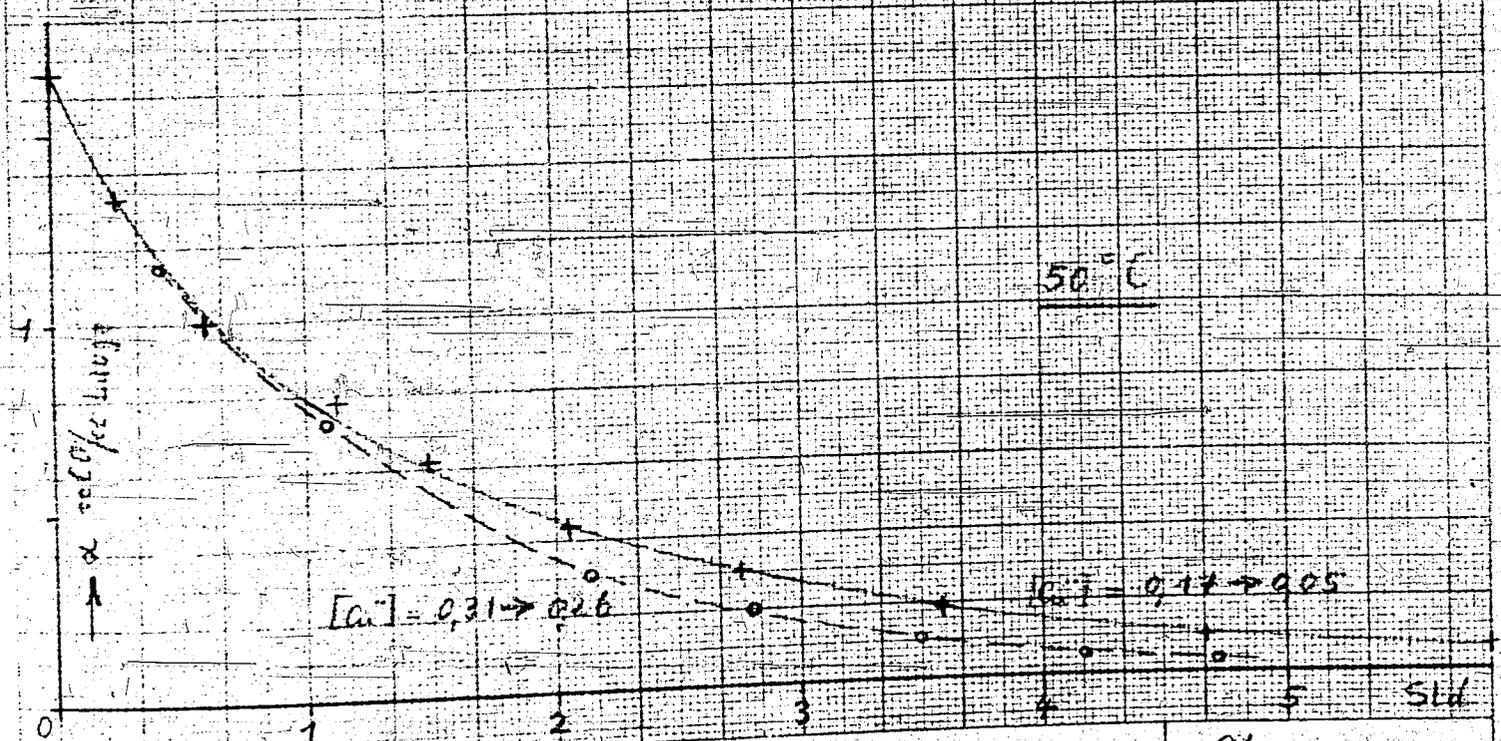
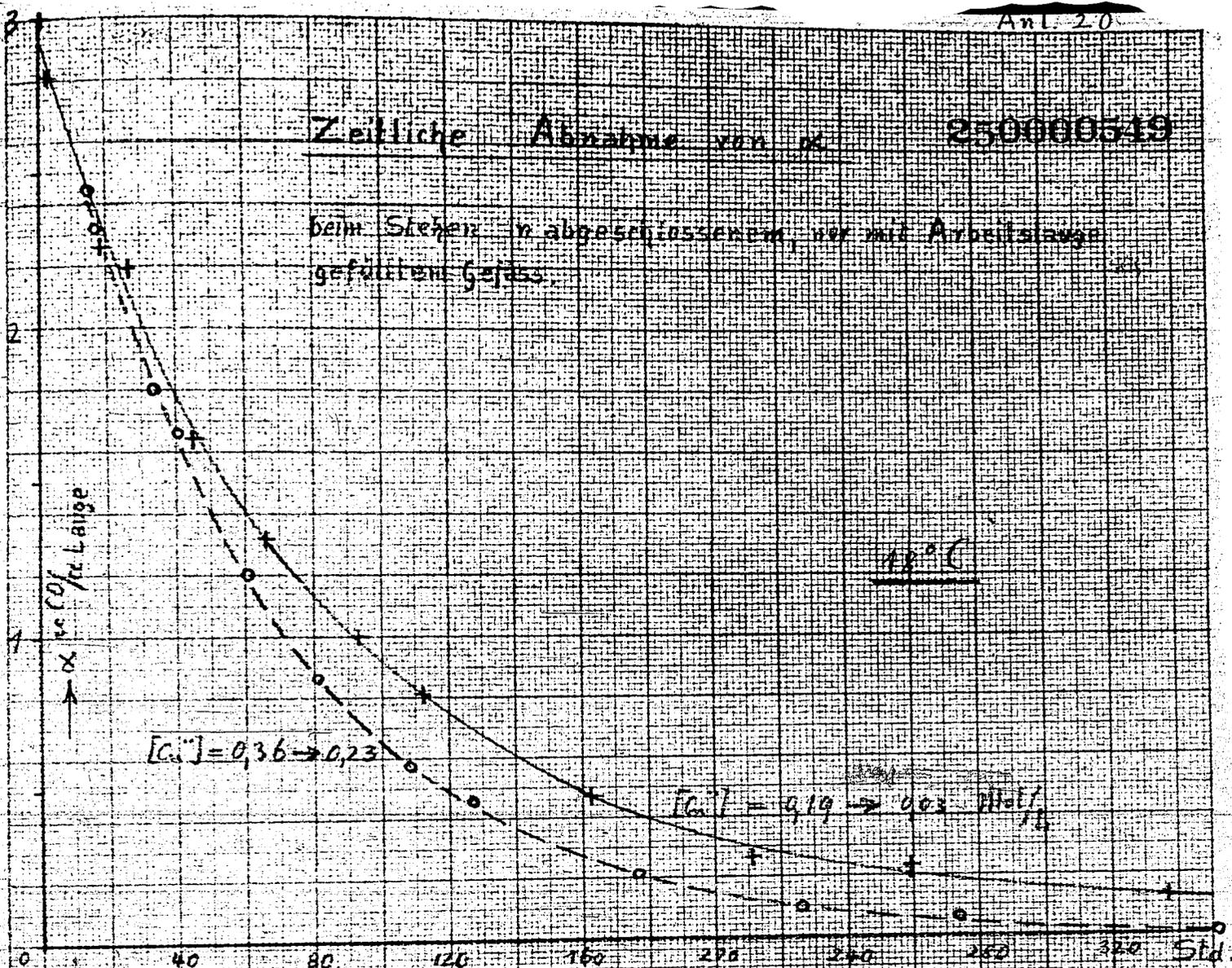
Ammoniak - Verluste



250000549

Zeitliche Abnahme von α

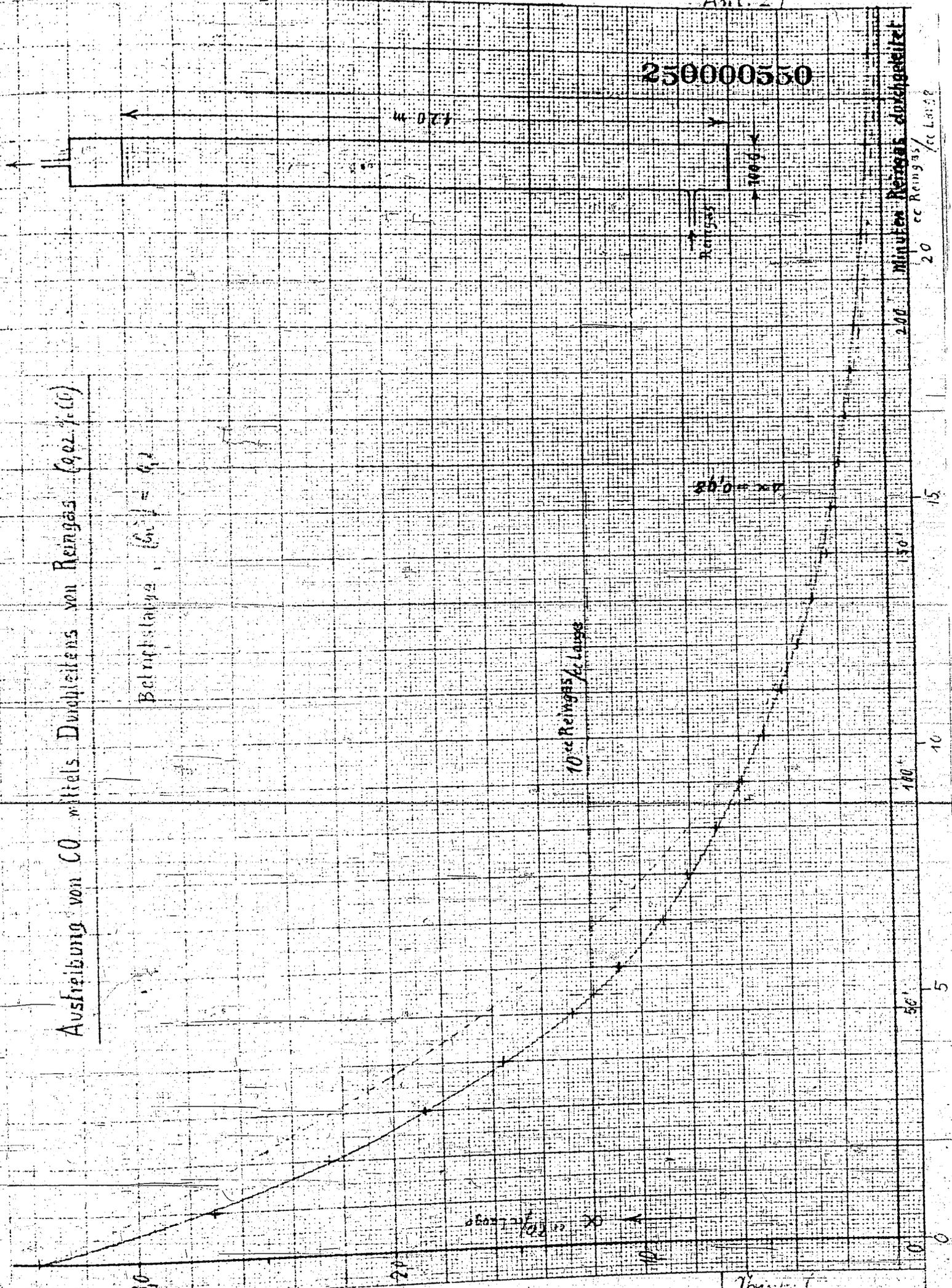
beim Stehen in abgeschlossener, mit Arbeitslösung gefülltem Gefäß



Ausfreibung von CO mittels Durchleitens von Reingas (0,2 l/l)

Betriebslage, $(\text{G}_1) = 0,2$

10 cc Reingas / cc Laug

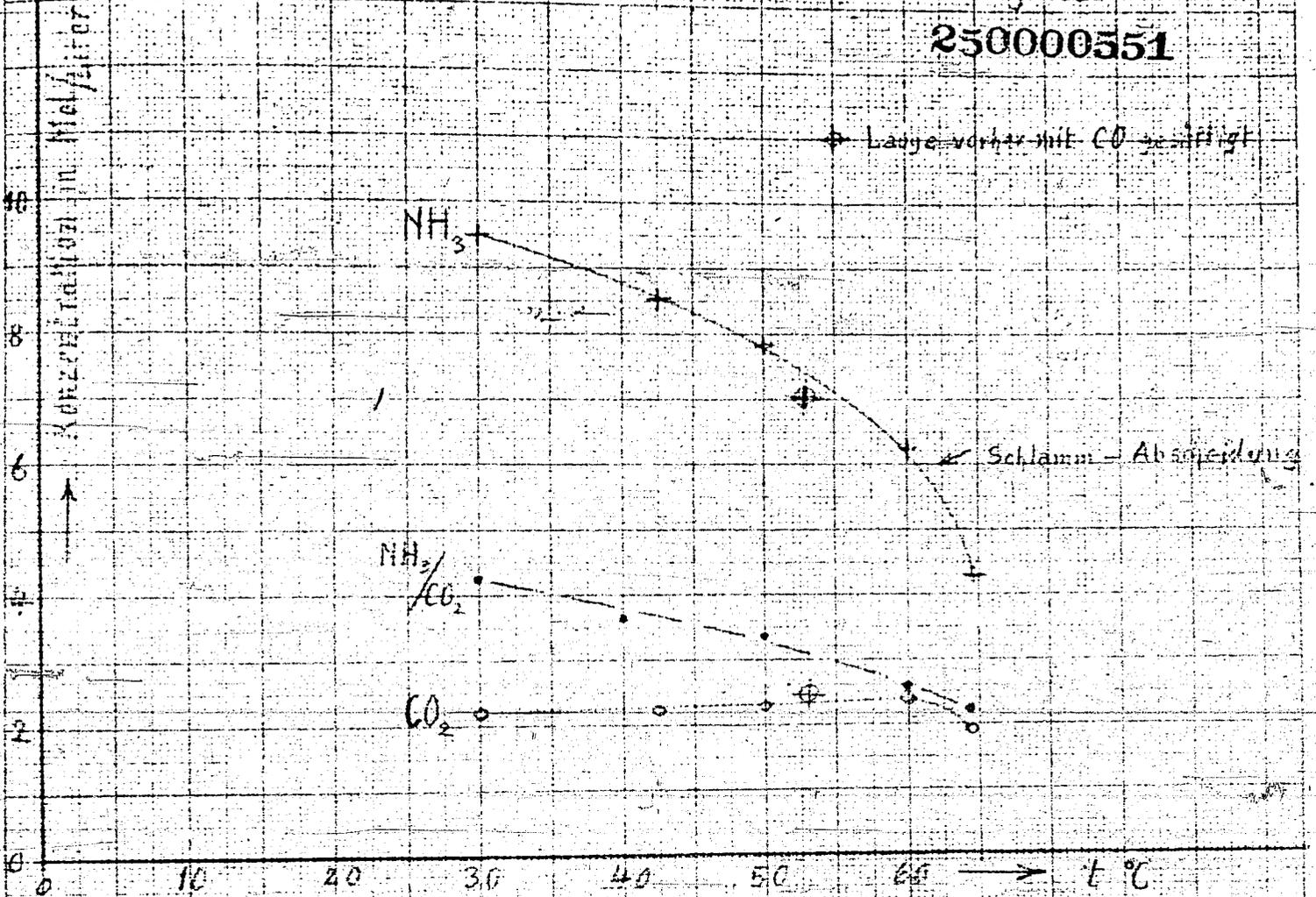


... Aktiengesellschaft, ...

Thurgau 16.2.37

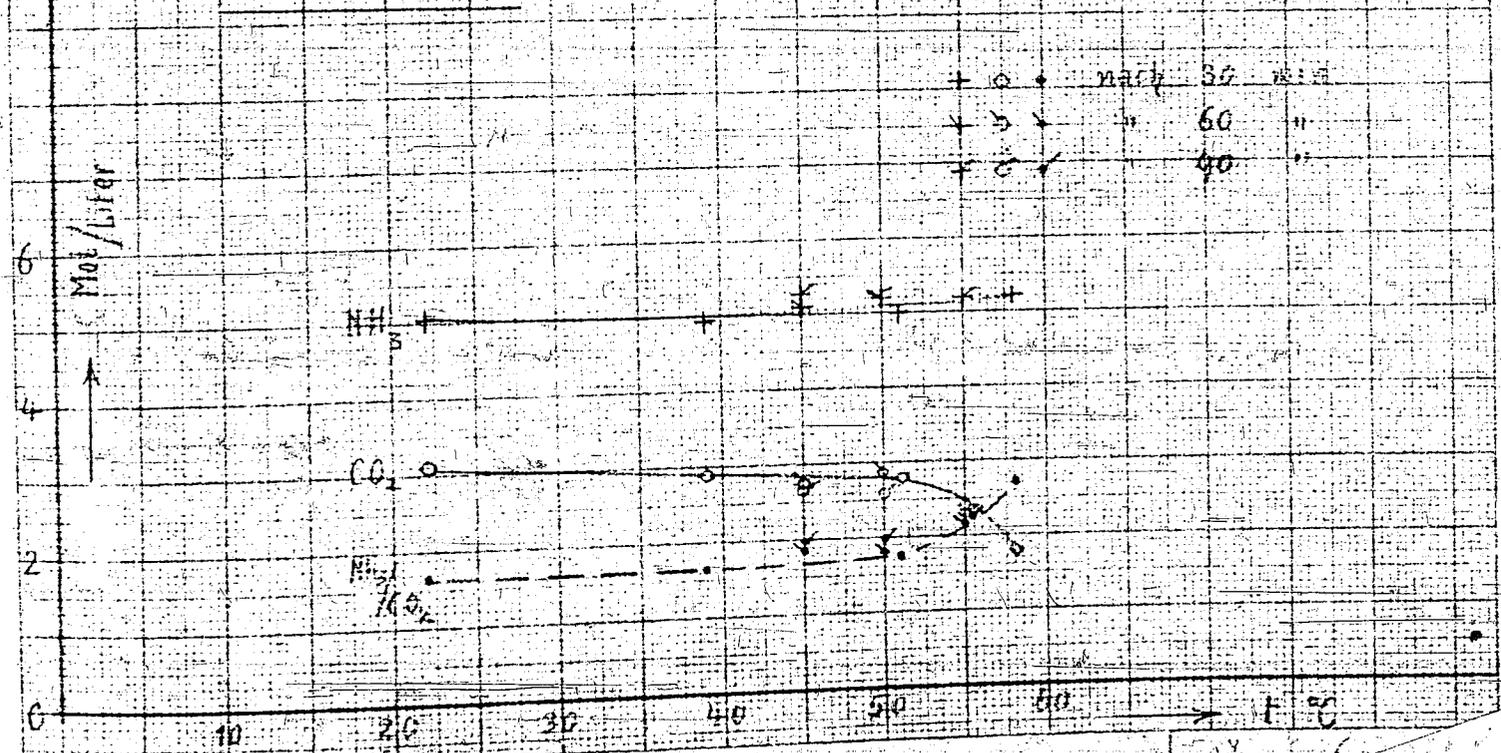
Lauge mit viel NH_3 (1,45 | 9,55 | 2,22) 30 min auf $t^\circ\text{C}$ erwärmt
 bei 160 mm Hg abs.

250000551



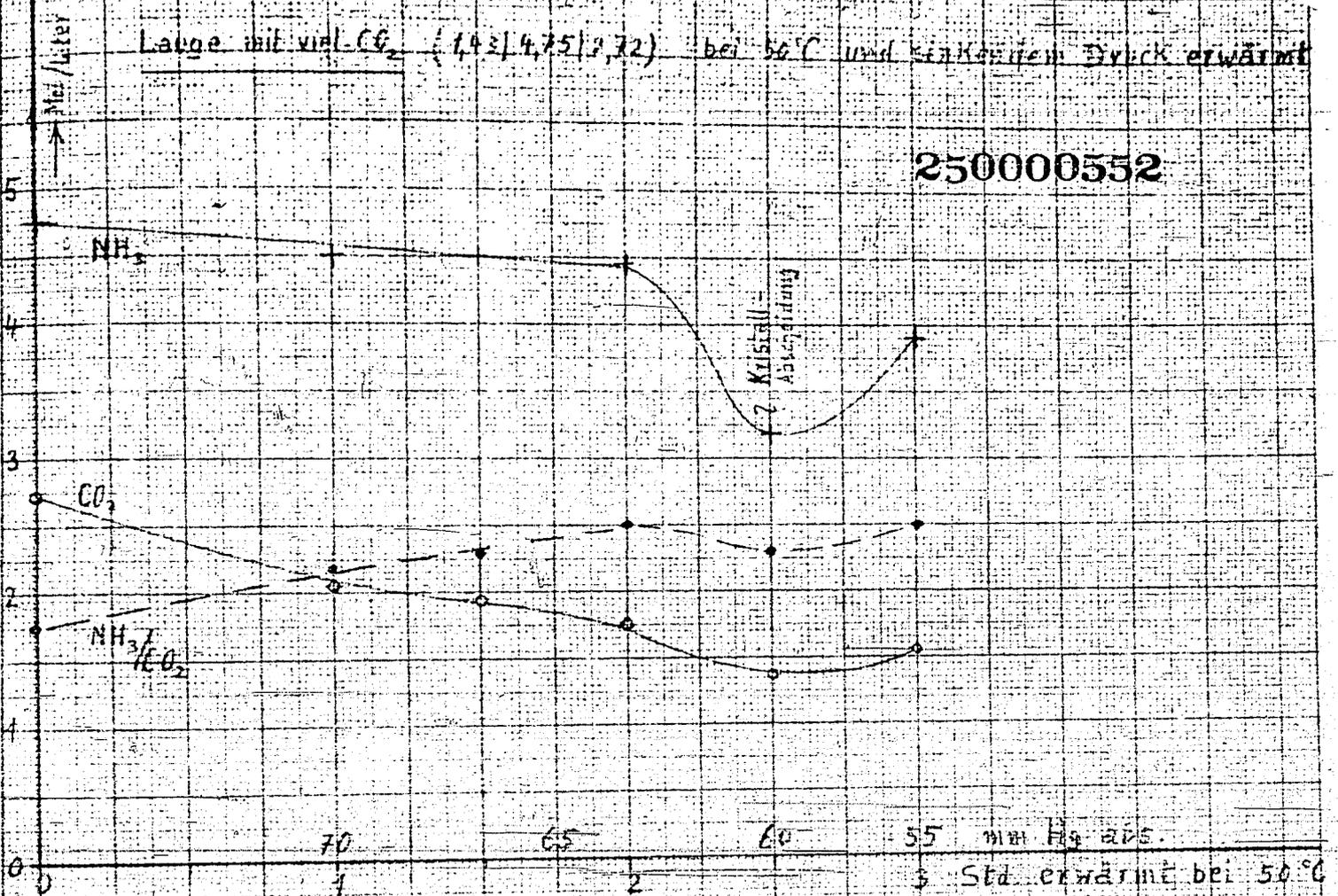
Lauge mit viel CO_2 (1,60 | 5,07 | 3,3) auf $t^\circ\text{C}$ erwärmt bei 160 mm Hg abs.

+ o + nach 30 min
 + x + " 60 "
 + o + " 90 "



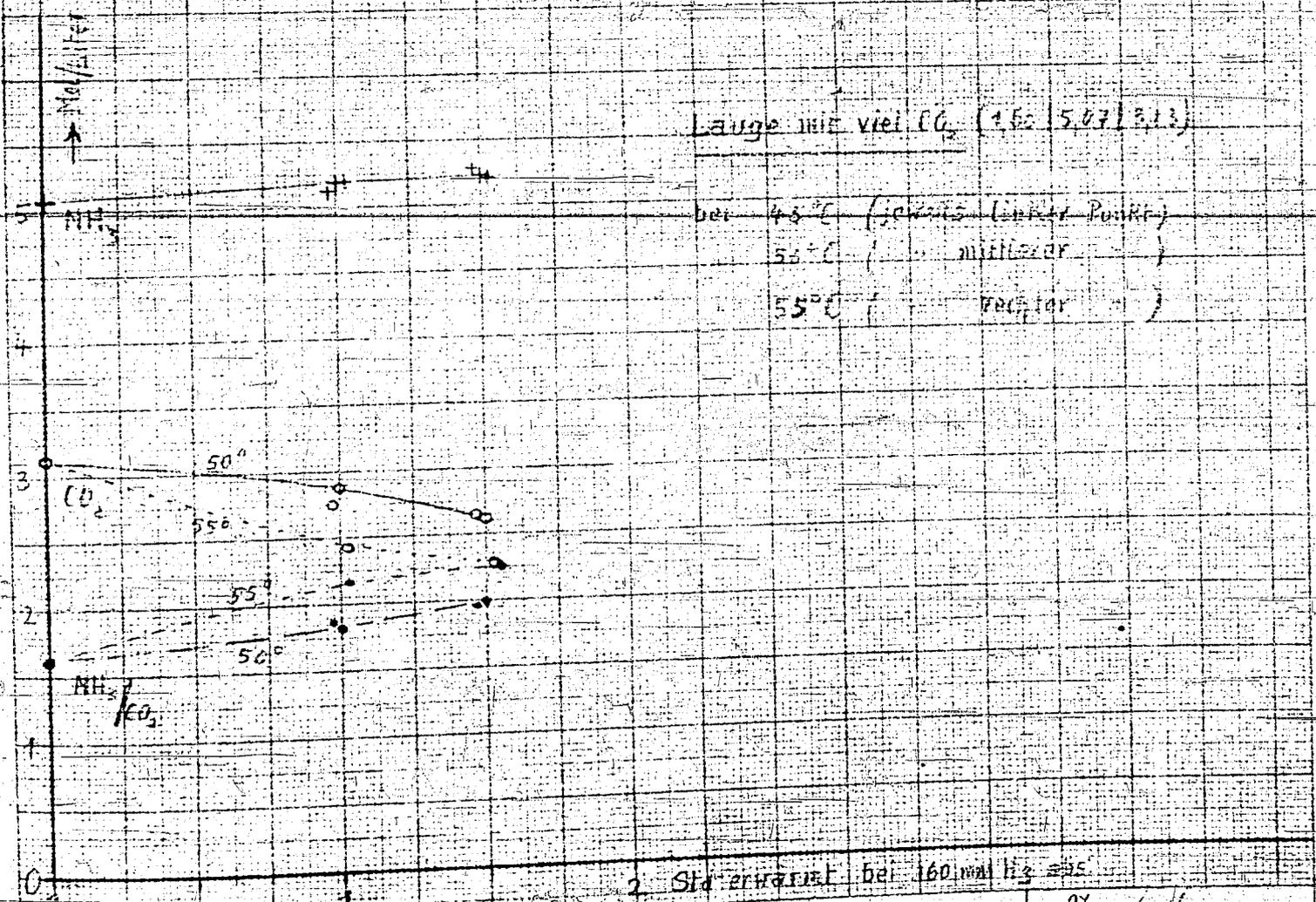
Lauge mit viel CO_2 (1,43 | 4,75 | 2,72) bei 50°C und konstantem Druck erwärmt

250000552

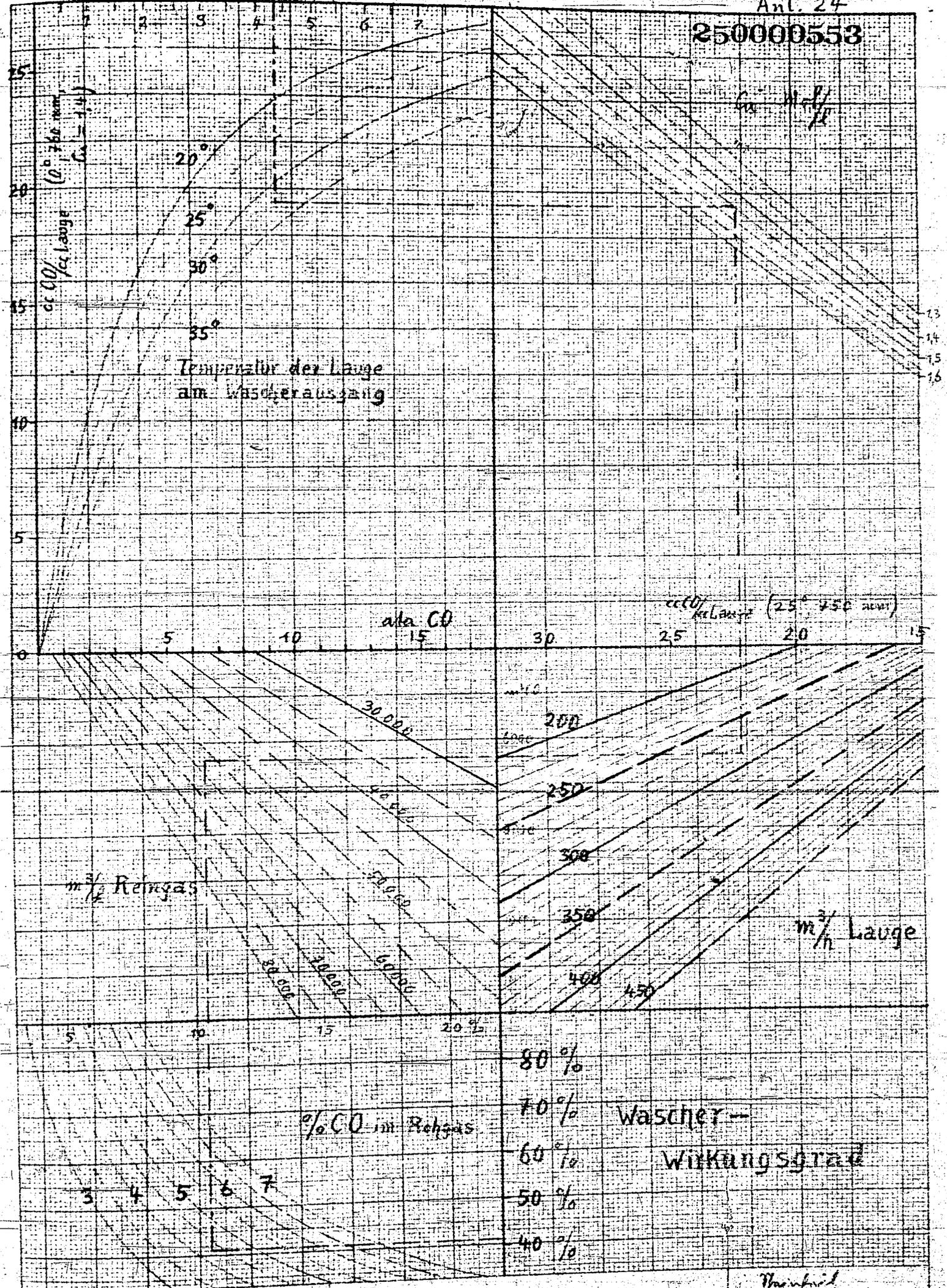


Lauge mit viel CO_2 (1,52 | 5,07 | 3,13)

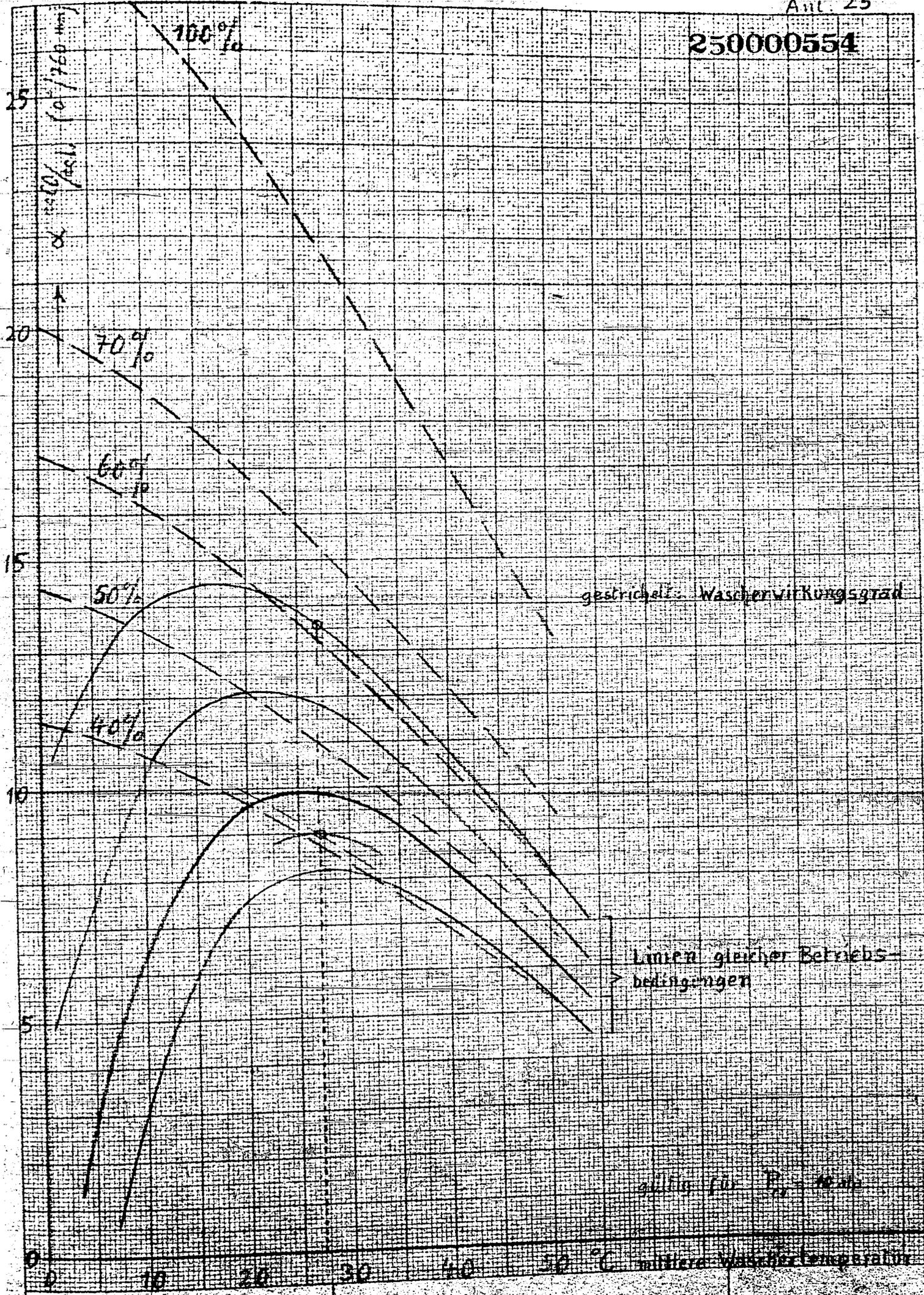
bei 45°C (geringerer Linker Punkt)
 50°C (mittlerer)
 55°C (rechter)



250000553



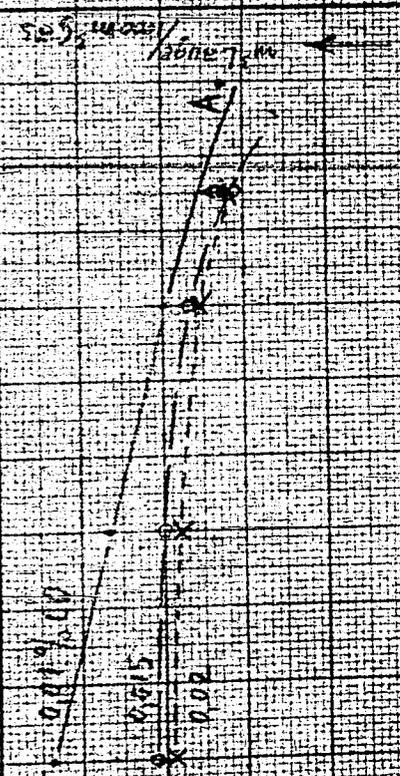
250000554



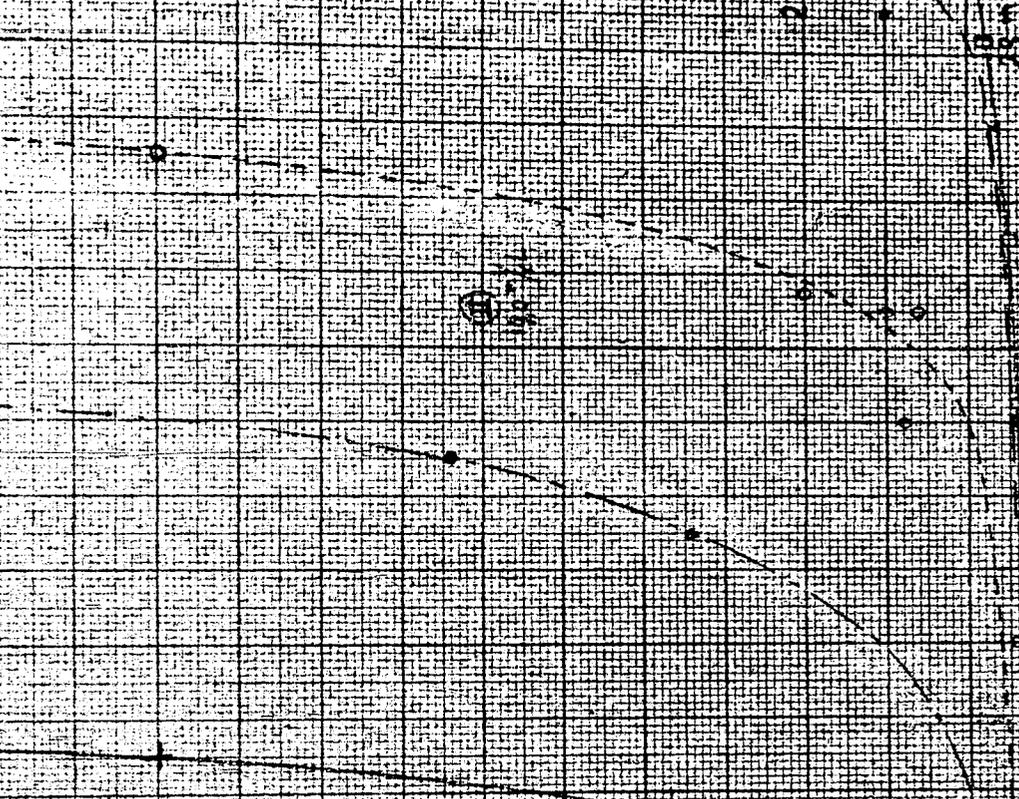
250000555

Wäscher 6 (500) bei verschiedener Belastung

2 Entspannungsmaschinen 375 5000 Drehmin im Betrieb
Entspannung der Länge 0,1500 m
über die Entspannmasch. 6. 10. 27
500/600 im Ruhesds.



14 m/min
17 m/min
20 m/min

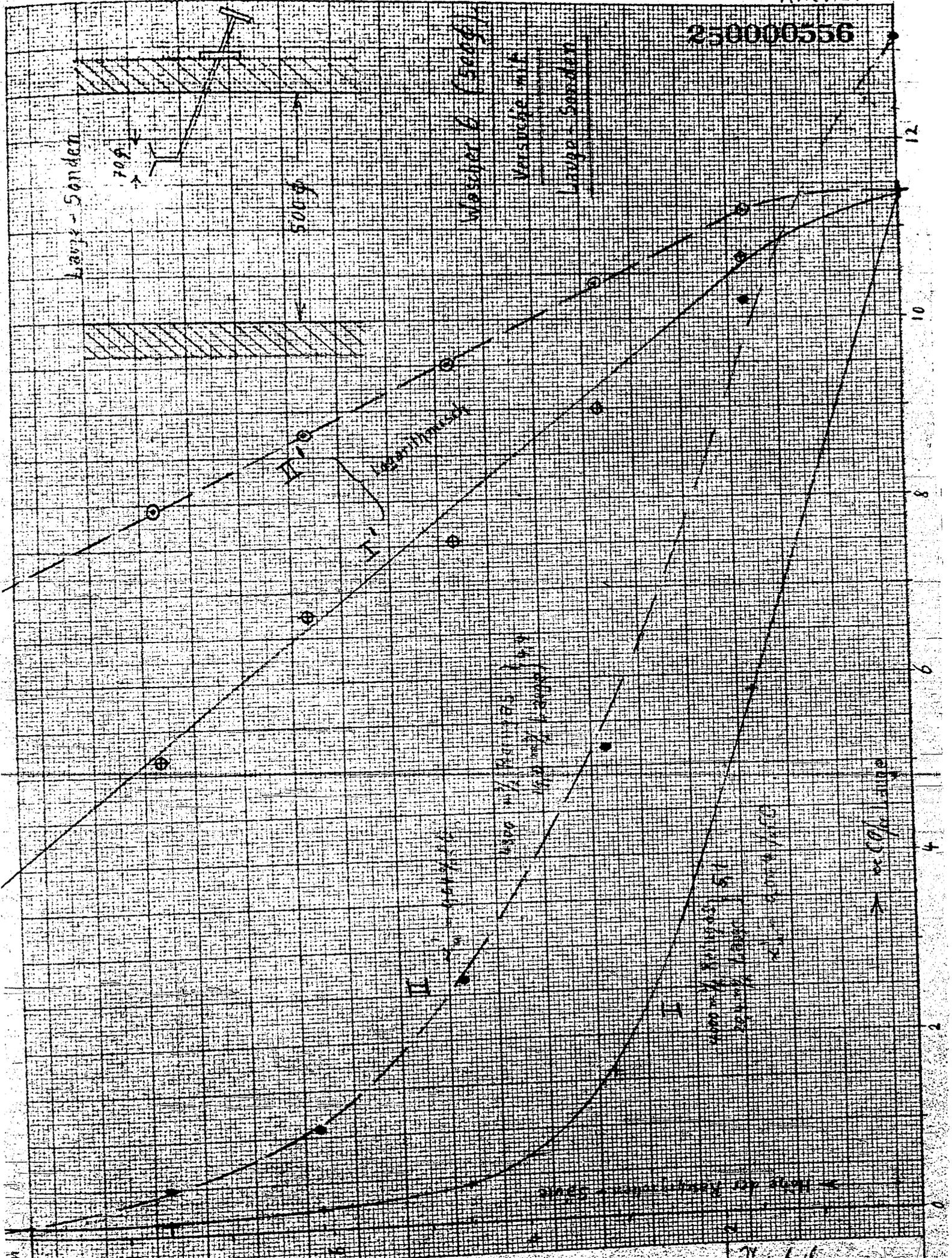


m/min

m/min

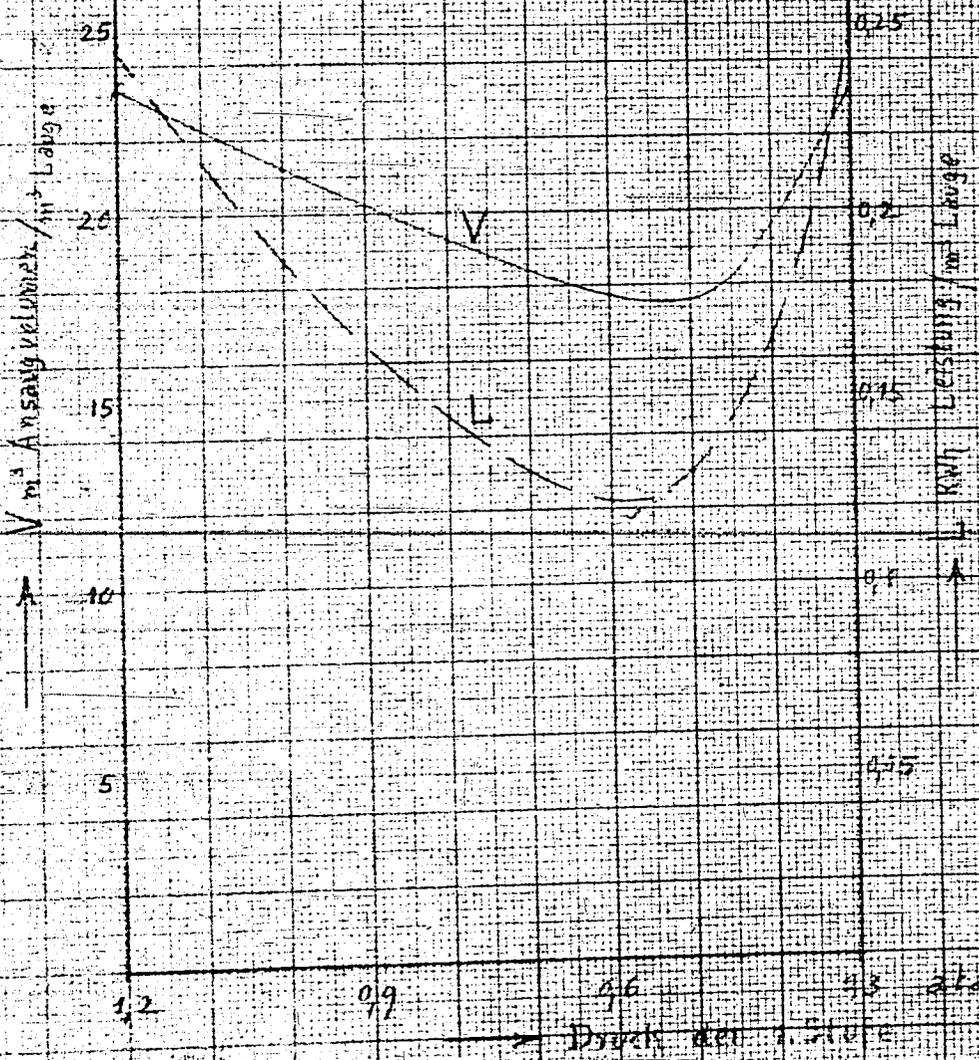
Handwritten signature and date: 2.10.27

25000556



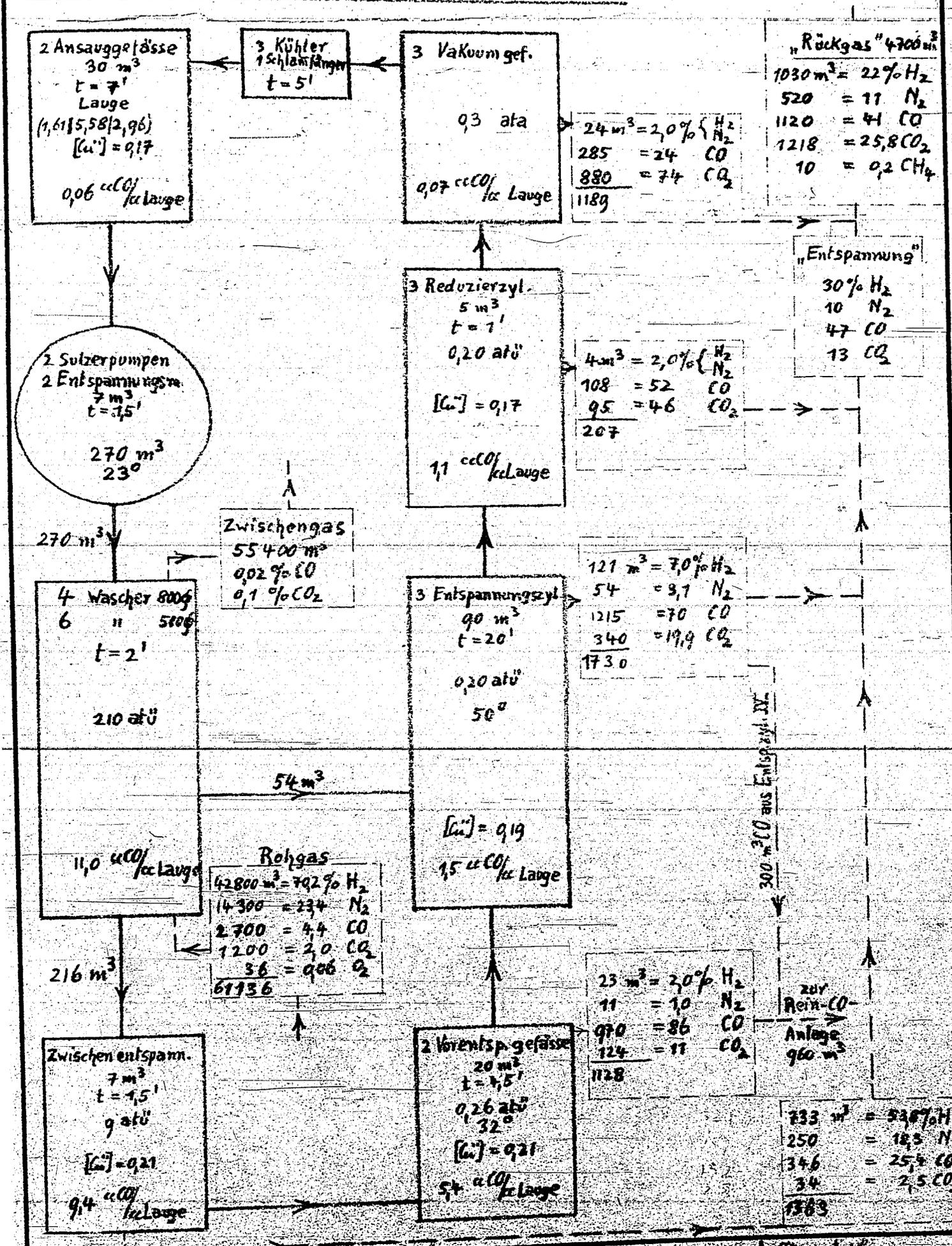
250000557

Absaugung in 2 Stufen



Gemessene Betriebswerte der Wasserstoffreinigung (22.-12.637)

zum Kontakt wasserstoff



230000559

Berechnete Werte für die Wasserstoffreinigung

