

## Hochdrucktechnik in der Chemie II

### Probleme der Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik in der BASF\*

Von LUDWIG RAICHLÉ

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein

Fast genau vor fünfzig Jahren wurde die erste Hochdruckproduktionsanlage, das Ammoniakwerk Oppau, von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen in Betrieb genommen. Der denkwürdige Tag des 9. September 1913 bedeutet nicht nur ein industrielles Ereignis, sondern auch die Krönung der jahrelangen mühseligen Forschungen und Versuchsarbeiten unserer Chemiker und Ingenieure durch die Erschließung des gänzlich neuartigen Gebietes der Hochdrucktechnik. Die neue Hochdruckverfahrenstechnik ermöglichte es, jeden Reaktionsvorgang, ebenso wie bisher im Reagenzglas, nunmehr auch unter Druckbedingungen zu untersuchen, und führte zu einer großartigen Befruchtung der chemischen Forschung. In kurzer Folge entstanden große chemische Synthesen wie die Methanol- und Harnstoff-erzeugung, die Druckhydrierung von Kohle, Teeren und Ölen, die Oxosynthese und eine Reihe von weiteren Hochdruckhydrierungen und Hochdruckcarbonylierungen.

#### Versuchstechnik

Die Hochdrucktechnik im Versuchsbetrieb ist heute erheblich weiter entwickelt. Man beherrscht viel höhere Drücke, und die Beschleunigung der Reaktionen und die Ausbeuten der Verfahren sind durch verfahrenstechnische Maßnahmen wesentlich gesteigert worden. Abb. 1 zeigt einen Autoklaven für Drücke bis zu 15 000 at und Abb. 2 eine apparative Weiterentwicklung unter Ausnutzung verfahrenstechnischer Maßnahmen. In diesem

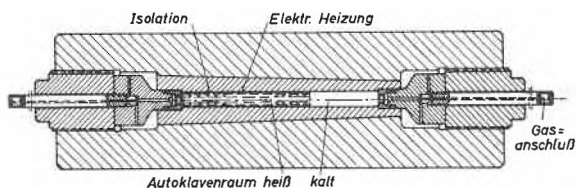


Abb. 1. Autoklav für Drücke bis 15 000 at

Autoklaven laufen die chemischen Umsetzungen in dünnen, turbulenten Filmen ab. Bewegliche Einbauten sorgen für praktisch gleiche Verweilzeiten aller Reaktionsteilnehmer, wodurch die Ausbeute unter Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen verbessert wird.

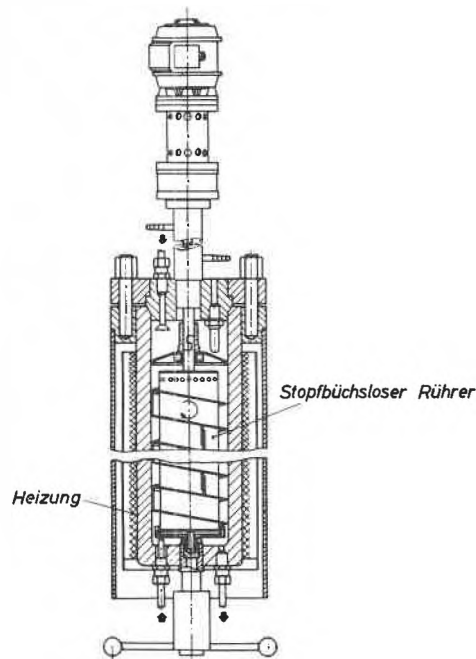


Abb. 2. Heliodyn-Hochdruck-Dünnschichtreaktor (System Techemos-Hibernia)

#### Technische Hochdruckapparaturen

Tritt man aus dem engeren Bereich der Laboratoriumstechnik hinaus in die Weite des industriellen Geschehens, so begegnet man hier vor allem Problemen, die mit der Kapazitätsausweitung, höherem Druck, höherer Temperatur, verschärfter Korrosion und der automatischen Steuerung der Prozesse zusammenhängen.

Die Weiterentwicklung des Schierenbeck-Wickelfahrens der BASF, bei dem auf ein Kernrohr profilierte Bänder aufgeschrunpft werden, hat dazu geführt, daß

\* Vortrag, gehalten auf dem Symposium «Hochdrucktechnik in der Chemie», veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 25./26. Oktober 1963 in Zürich.

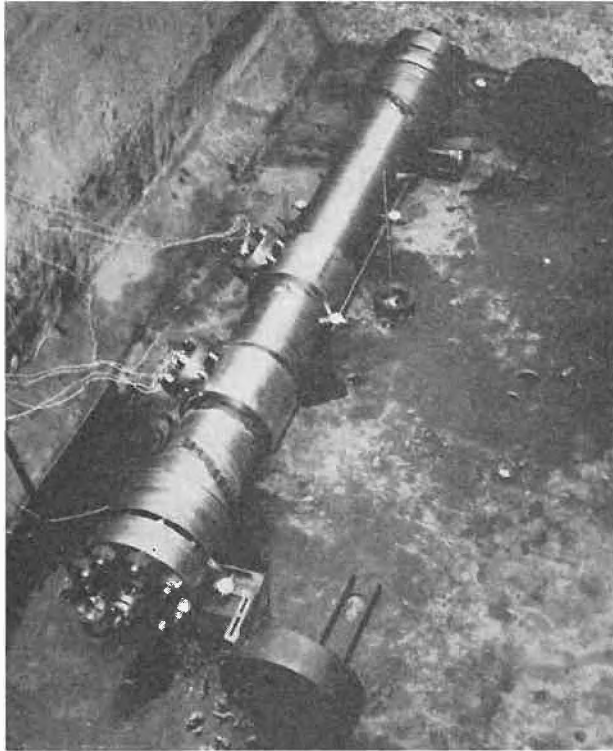


Abb. 3. Hochdruckwickelbehälter mit seitlichen Anschlüssen bei der Druckprobe

man damit alle Anforderungen der modernen Hochdrucksynthesen beim Bau von Hochdruckgefäßen hinsichtlich Abmessung und Druck erfüllen kann. Diese Mehrlagenbehälterkonstruktion ergibt im Gegensatz zum Vollwandkörper mit seinen komplizierten Spannungsverhältnissen eine günstige und rechnerisch eindeutige Spannungsverteilung. Die schmalen und verhältnismäßig dünnen Wickelbänder ermöglichen sehr große Druckgefäßwandstärken von weit besserer Homogenität. In den Hochdruckwerkstätten der BASF werden nach diesem Verfahren Hochdruckgefäße bis etwa 2000 mm  $\varnothing$  und 20 m Länge hergestellt. Auch die Anbringung von seitlichen Bohrungen mit größerem Durchmesser als die Wickelbandbreite macht keine Schwierigkeiten mehr.

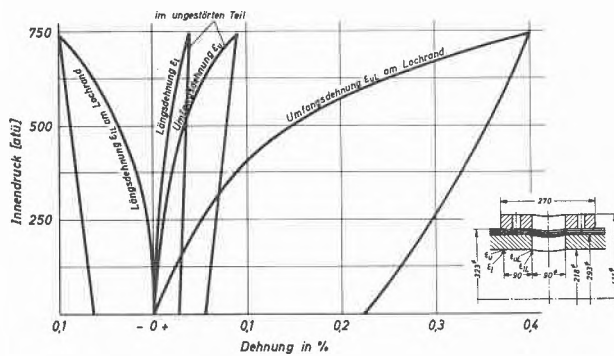


Abb. 4. Umfangs- und Längsdehnungen an der Kernrohrinnenwand eines Wickelmantels mit seitlichen Bohrungen

Abb. 3 zeigt einen Mantel von 218 mm lichter Weite und 323 mm Außendurchmesser während der Druckprobe mit Öl. Nach seiner Fertigstellung wurden an ihm zwei seitliche Bohrungen von 90 mm  $\varnothing$  angebracht. Zu diesem Zweck wurden um die Bohrungen herum lagenweise die vorher verschweißten Wickelbandstücke herausgenommen und durch ungefähr quadratische Bleche ersetzt, welche nacheinander mit den verbliebenen Wickelbandstücken verschweißt wurden. Im Bereich der Bohrungen wurde ein zweiteiliger Ring von 270 mm Breite und 411 mm Außendurchmesser aufgeschumpft.

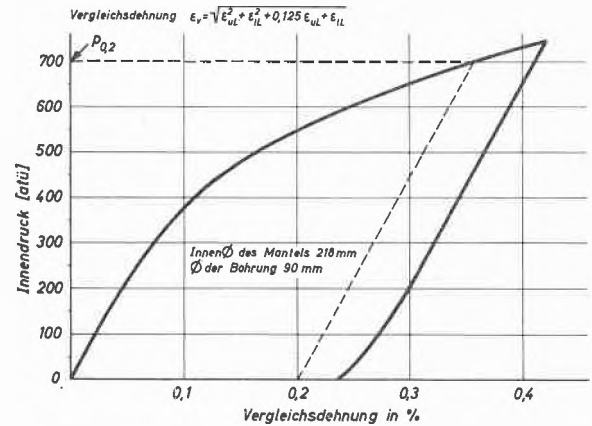


Abb. 5. Vergleichsdehnung am Lochrand einer Wickelmantelbohrung

Abb. 4 zeigt die mit elektrischen Dehnungsmeßstreifen in Umfang- und Längsrichtung am Lochrand und an der störungsfreien Innenwand gemessenen Dehnungen in Abhängigkeit vom Innendruck. In Abb. 5 ist über dem Druck die aus den gemessenen Dehnungen nach der Gestaltänderungsenergiehypothese errechnete Vergleichsdehnung für den Lochrand aufgetragen. Man sieht, daß ein Innendruck von 700 at zu einer bleibenden Dehnung von 0,2 % führt. Danach beträgt der zulässige Betriebsdruck bei Zugrundelegung einer 1,6fachen Sicherheit 436 at, dies entspricht 75 % des für das bohrungsfreie Rohr zulässigen Betriebsdruckes von 582 at.

### Hohe Temperaturen

Neben der Beherrschung des Druckes stellte auch die Tendenz zur Anwendung höherer Temperaturen, z. B. bei der Ölydrierung, besondere Anforderungen an die Werkstoffe. So wurden für die Aufheizung der Ölrückstände auf etwa 560° bei 700 at Wasserstoffdruck, zusammen mit den Stahlwerken, 16/13-CrNi-Stähle und 13prozentige Cr-Stähle entwickelt, die sich über Betriebszeiten von 60000 bis 70000 Stunden bestens bewährten. Nach diesen Zeiten ausgebaute Rohre waren in einwandfreiem Zustand. Ihr Wanddickenverlust durch chemischen Angriff betrug 0,1 bis 0,2 mm/Jahr, das ist etwa der zehnte Teil des Abtrages, der früher unter den gleichen Bedingungen an 3prozentigem Cr-Stahl fest-

gestellt worden war. Die Kerbschlagzähigkeit hatte sich während der genannten Betriebszeit praktisch nicht verändert.

### Maßnahmen gegen Korrosion

Zu der Beherrschung von Druck und Temperatur kam als weiteres wichtiges Problem, das viel Forschungs- und Versuchsarbeit notwendig machte, die Korrosion durch die Reaktionsteilnehmer hinzu.

Während man bei der Ammoniak- und Methanolsynthese und später bei der Kohle- und Ölhdyrierung gelernt hatte, mit Wasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Chlor, Kohleasche und Sand fertig zu werden, traten in den letzten Jahren neue Korrosionsprobleme auf, z. B. bei der Hochdrucksynthese von hochaggressiven Säuren, wie der Propion-, Terephthal- und Essigsäure. Bei diesen Synthesen genühten die bisher angewendeten Auskleidungs- und Plattierungswerkstoffe, wie Aluminium, Kupfer, Messing und CrNi-Stähle, nicht mehr. Man war gezwungen, auf andere Schutzwerkstoffe, wie Tantal, Zirkon, Titan, überzugehen oder auf die geringe Eisenanteile enthaltenden Legierungen aus Ni, Mo, Cr und W vom Typ Hastelloy B und C und schließlich sogar auf die Edelmetalle Silber, Platin und deren Legierungen.

Diese Werkstoffe in der Hochdrucktechnik anzuwenden, machte erhebliche Schwierigkeiten, vor allem infolge der teilweise unzureichenden Festigkeitseigenschaften und der von den üblichen Stählen stark abweichenden Wärmeausdehnung. Heute verfügt man in der BASF über Reaktoren bis 1000 mm Innendurchmesser und 12 m Länge für 325 at Innendruck, die durch silberplattierte Futterrohre und silberplattierte Deckelfutter geschützt sind. Durch besondere Plattierungsverfahren wurde erreicht, daß sich das Silber trotz der doppelt so großen Wärmeausdehnung von den üblichen Baustählen nicht abhebt oder löst. Zu diesen allmählich entwickelten Verfahren des Oberflächenschutzes zählen die Lot-, Walz-, Schmelz-, Preß- und Hammerplattierung. Für die Ausrüstung von Hochdruckapparaturen mit Silberauflagen werden sämtliche angeführten Verfahren angewendet, in manchen Fällen sogar an der gleichen Apparatur. An der Deckelabdichtung und an Ventilsitzen verwendet man legierte Silberarten verschiedener Härte, um ein Fressen zu vermeiden.

### Wärmeausdehnung der Auskleidungsmaterialien

Auch wenn die Auskleidung von Hochdruckreaktoren mit hochwarmfesten Stählen, wie z. B. den Hastelloy-Typen B und C, erfolgt, die in ihrer chemischen Beständigkeit und mechanischen Festigkeit zwischen den austenitischen Cr-Ni-Stählen und den Sondermetallen Tantal und Titan liegen, muß mit höherer Wärmeausdehnung gegenüber Normalstahl gerechnet werden. Man begegnet ihr durch geeignete Konstruktionen und setzt die Reaktoren aus mehreren kurzen Rohrelementen zu-

sammen. Leider weisen die Hastelloy-Legierungen eine spezielle Korrosionsanfälligkeit der Korngrenzen auf, die besonders an Schweißübergangszonen zum schnellen Versagen der Auskleidungen führte. Nach langwierigen Versuchen wurde eine verbesserte Legierung gefunden, die bei 1150°C wärmebehandelt wird, keine Wasserabschreckung erfordert und bis zu Wanddicken von 10 mm ohne Wärmenachbehandlung geschweißt werden kann.

Von entgegengesetzter Art sind die Probleme bei Auskleidungswerkstoffen mit geringerer Wärmedehnung wie Tantal mit einer Ausdehnungszahl von nur  $6,5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , etwa gleich der Hälfte des entsprechenden Wertes für Stahl. Durch eine zweckmäßig konstruierte Dehnungssicke konnte diese Schwierigkeit überwunden werden. Der Neigung des Tantals, Gase wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  aufzunehmen und dadurch zu verspröden, wurde durch Weichglühen in einem von Heraeus gebauten Spezialofen unter Hochvakuum begegnet. Um der unterschiedlichen Ausdehnung Herr zu werden, suchte man auch nach einem Werkstoff für den Hochdruckmantel mit einer dem Tantal nahekommenden Wärmeausdehnung und fand dabei einen Stahl mit 42% Ni-Gehalt als geeignet. Zurzeit ist man noch auf lose Auskleidungen angewiesen, da es noch nicht möglich ist, tantalplattierte Stähle zu verschweißen. Durch die Explosionsplattierung und auch das Auftragen von Sondermetallen nach dem Plasmaverfahren ergeben sich jedoch neue Aspekte. Nach dem ersten Verfahren wurden für die BASF Stähle mit Tantal, Titan und Molybdän von Dupont in den USA plattiert, sie sind zurzeit in Erprobung. Der Vorteil dieser Plattierungsart liegt sowohl in der Ausschaltung des weit abweichenden Ausdehnungskoeffizienten als auch in dem erreichbaren besseren Wärmeübergang. Das Plasmaverfahren, bei dem man vor allem mit weniger Material auskommt, ist besonders geeignet zum Auftragen von hochschmelzenden, verschleißfesten Metallen, deren Oxyden, Carbiden und Nitriden, auf Plunger, Wellenschonbüchsen und Ventilkappen. Aber auch für

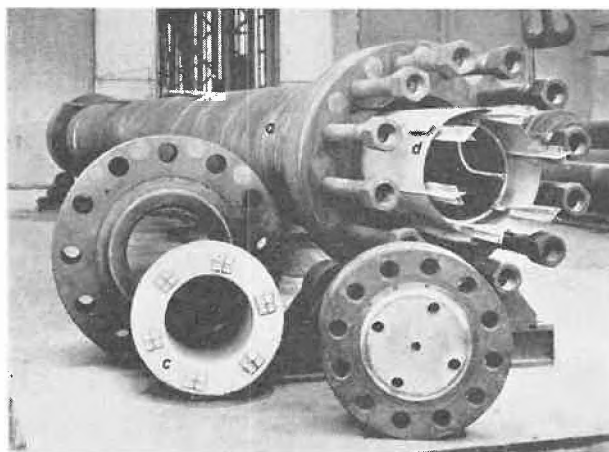


Abb. 6. Hochdruckreaktor (a), Futterrohr (b) und Deckelfutter (c) silberplattiert, Umlenkrohr (d) Silber massiv

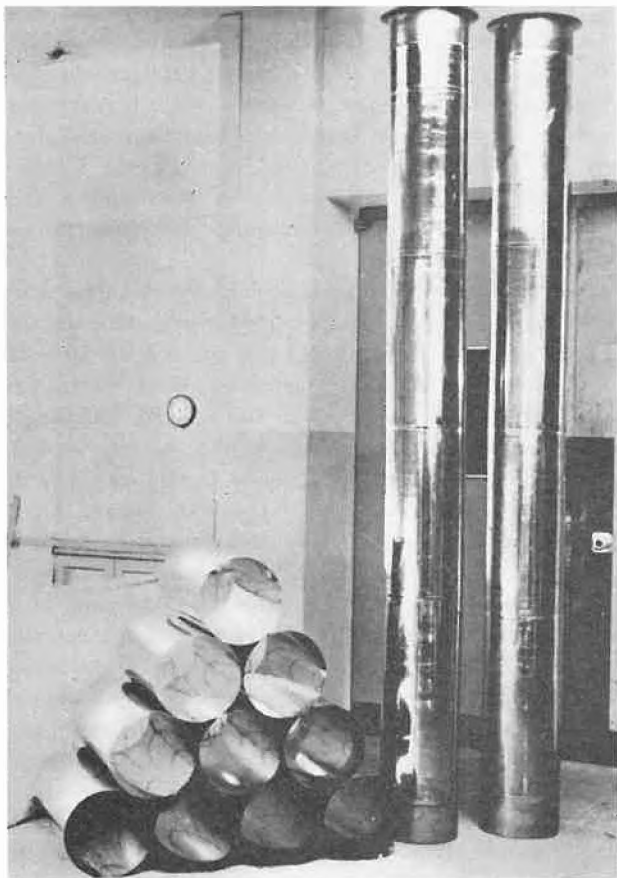


Abb. 7. Tantalauskleidungsrohre (1 mm Wandstärke)

die Auftragung von poredichten homogenen Silberschichten ist dieses Verfahren von Bedeutung. In den Produktionsanlagen der BASF sind versuchsweise solche Ausführungen in Anwendung; sie haben sich teilweise sehr gut bewährt.

Einige Bilder (Abb. 6, 7, 8, 9) zeigen Ausführungsbeispiele von Reaktoren mit den erwähnten Auskleidungsmaterialien. Abb.10 zeigt die homogene Bindung von Titan und Molybdän bei Explosionsplattierung.

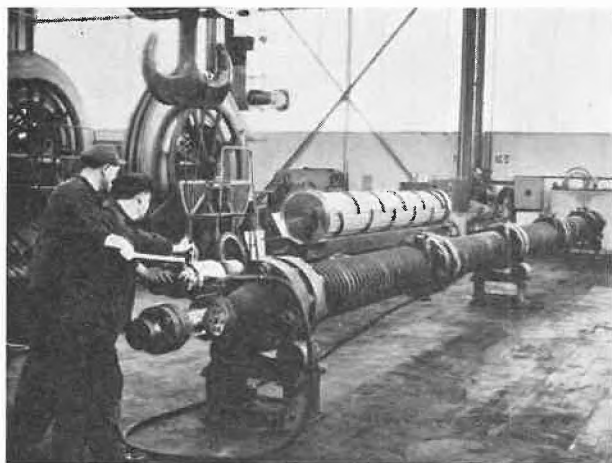


Abb. 8. Hochdruckreaktor mit Tantaluskleidung

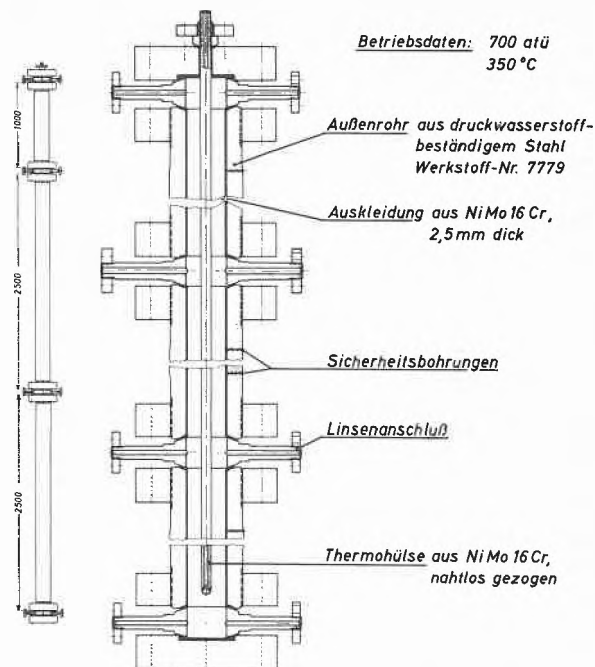


Abb. 9. HD-Reaktionsofen NW 90 mit Hastelloy C ausgekleidet

**Aus der Entwicklung der Hochdruckverfahrenstechnik**

Nach diesen Beispielen aus der Fertigungstechnik nun ein Blick auf die verfahrenstechnische Entwicklung der Hochdrucksynthesen. Bei ihnen ist die energetische Ausnutzung der Reaktionswärme von ausschlaggebender Bedeutung. Bekanntlich wird bei der Bildung

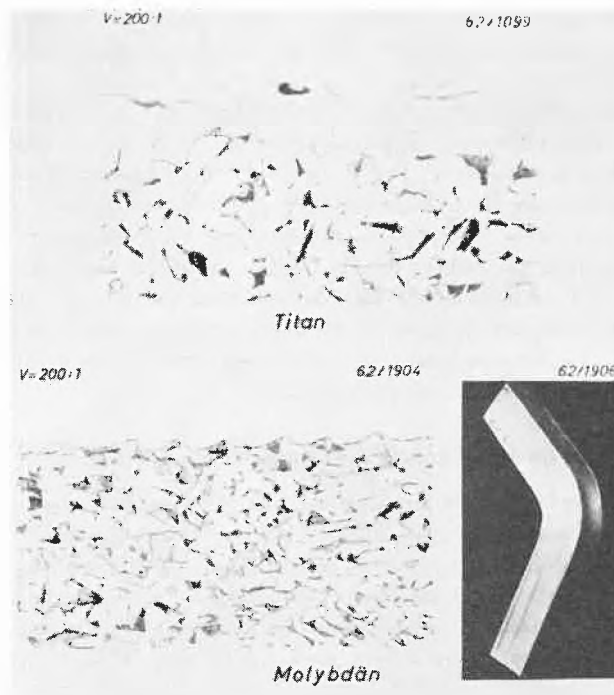


Abb. 10. Titan bzw. Molybdän nach dem Explosionsverfahren aufplattiert

von 1 kg Ammoniak die beachtliche Wärmemenge von 765 kcal je kg  $NH_3$  frei, d. i. theoretisch die Wärmemenge zur Erzeugung von etwa 1 kg Mitteldruckdampf. Nach dem Verfahren von FAUSER sind eine Reihe gut ausgereifter Anlagen mit Dampferzeugung und Energiegewinnung in Betrieb. Abb.11 zeigt ein Schema des Fauser-Verfahrens. Aus ihm ist u. a. zu ersehen, daß neben dem Syntheserohgas ein zusätzlicher Wärmeaustauscher angeordnet ist, der dazu dient, ein kleines  $\Delta t$  im Wärmeaustausch und damit eine höhere spezifische Dampfausbeute zu erreichen. FAUSER gibt als spezifische Leistung 0,825 t Dampf je t  $NH_3$  an. Die Chemical Construction USA gibt für einen etwas anders gebauten Dampföfen 0,975 t Dampf je t  $NH_3$  an. Das ist die höchste Auswertung der Reaktionswärme, die in energiearmen Ländern oder in kleineren Anlagen ohne eigenes Kraftwerk bei Dampferzeugung zur Energiegewinnung in Mitteldruckturbinen erwartet werden kann.

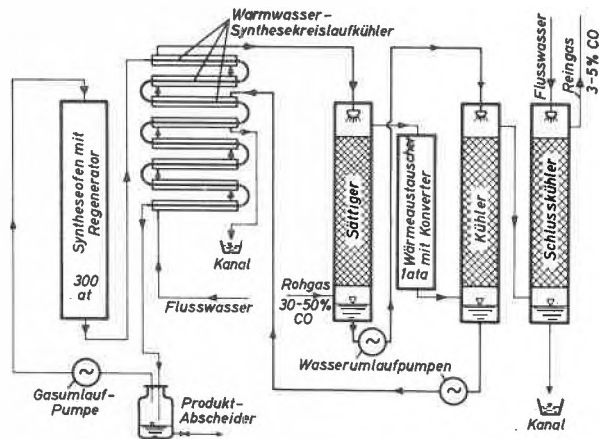


Abb.12. Verbundwirtschaft zwischen Hochdrucksynthese und Niederdruckkonvertierung

In Abb.12 war die  $NH_3$ -Abscheidung in der einfachen Form einer Wasserkühlung der Kreislaufgase dargestellt worden. Tatsächlich erfolgt die Kondensation in einer Tiefkühlanlage, in der ein Teil des flüssig anfallenden Ammoniaks verdampft. Diese bei der in der BASF angewandten Druck-Normstufe von 325 at notwendige Einrichtung erfordert in jeder Hochdruckkammer zusätzlich einen Kälteregenerator und einen Verdampfer. Spätere Entwicklungen, auch im Ausland, gehen dahin, den Synthesedruck über 400 at zu erhöhen, was durch die Ausarbeitung von Leitungen, Formstücken und Armaturen für eine Druckstufe ND 500 vorbereitet worden ist. Die Vorteile der Druckerhöhung liegen im Fortfall der Tiefkühlanlagen, in der Steigerung des Ofenumsatzes und im Anfall der gesamten  $NH_3$ -Erzeugung in flüssiger Form. Der höhere Verdichtungsdruck erfordert zwar eine Mehrarbeit von etwa 10 %, die aber gegenüber anderen energetischen Vorteilen, z. B. geringerer Umwälzgasmenge und Einsparung der Rückkompression des im Tiefkühler verdampften Ammoniaks, keine Erhöhung der spezifischen Kosten verursacht.

Hinsichtlich ihrer Verfahrensgestaltung sind die Synthesen der BASF heute so vollkommen ausgereift, daß wirtschaftliche Verbesserungen von der Verfahrenstechnik her kaum noch zu erwarten sein dürften. Jedoch lassen sich durch eine umfassende Steuerung der Syntheseprozesse noch beachtliche Steigerungen ihrer Produktivität und Produktqualität erreichen. Die BASF hat deshalb gemeinsam mit der Thompson-Ramo-Wooldridge Computers Comp. als erstes europäisches Chemiewerk einen großtechnischen Hochdruckprozeß, die Oxo-Synthese, optimiert. In diesem Verfahren werden aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 300 at und 140 bis 180°C mittels Kobaltkatalysatoren isomere Butyraldehyde und Butanole erzeugt. Hierbei ist der Digitalrechner vom Typ RW 300 direkt an die Produktionsanlage angeschlossen. Er ist in Abb.13 auf der linken Seite, hinter Glas aufgestellt, zu erkennen. Der Computer umfaßt laufend die gemessenen Zustände aller Rohprodukte und des chemischen Prozeßablaufes.

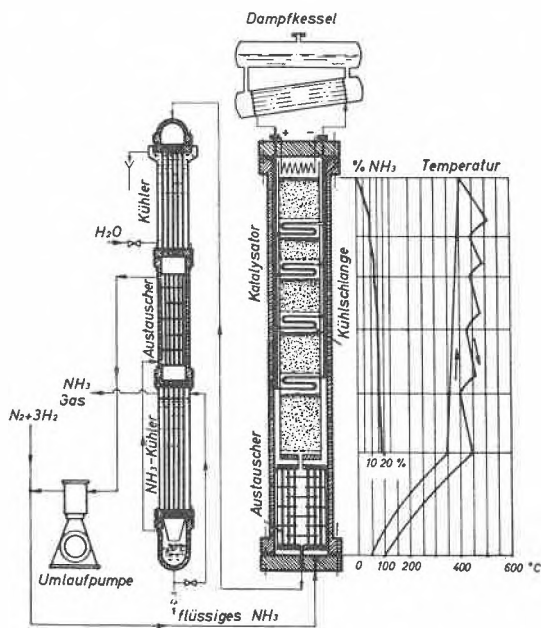


Abb.11. Ammoniak-Syntheserohgas mit Dampferzeugung nach FAUSER

In den vorhandenen Großanlagen würde eine Umstellung auf Dampferzeugung aus Gründen der Anlagekosten unzweckmäßig sein. Hier geht man einen wesentlich einfacheren Weg, indem man die beachtlichen Mengen «chemischen» Dampfes zur Konvertierung der CO-haltigen Generatorgase aus den Syntheserohgasen bezieht. Bei den zumeist noch üblichen Niederdruckkonvertierungen kann in einfacher Weise warmes Kühlwasser benutzt werden, um den notwendigen Dampf in das Syntheserohgas einzusättigen. Abb.12 zeigt ein solches Verbundverfahren zwischen Hochdrucksynthese und Niederdruckkonvertierung. Dadurch kann die gesamte erforderliche Dampfmenge über den Verdunstungsvorgang aus der Hochdrucksynthese entnommen werden.



Abb. 13. Prozeßrechner in der Schaltwarte der Oxosyntheseanlage

Unter Berücksichtigung der Preise errechnet er hieraus in wenigen Minuten die wirtschaftlich günstigste Betriebsweise und stellt danach auch selbständig die notwendigen Regelschritte an der Betriebsanlage ein. Außerdem werden noch für die allgemeine Betriebskontrolle stündlich und täglich Mengenbilanzen von der Maschine abgegeben. Die Wirtschaftlichkeit der Oxosynthese konnte mittels des Prozeßrechners gegenüber der konventionellen Regelung erheblich gesteigert werden. Eine Einsparung an Personal ist dagegen nicht mehr möglich, da die Anzahl der Bedienungsleute einer Hochdruckanlage aus Sicherheitsgründen eine gewisse Mindestzahl nicht unterschreiten darf.

#### Verfahrenstechnik und Apparatur der Hochdruckpolymerisation von Äthylen

Eine Sonderstellung unter den großtechnisch durchgeführten Hochdruckprozessen nimmt die Polymerisation des Äthylens ein. Zwar liegt der Druck hier mit bis zu 2500 at nur um zwei Kompressionsstufen über

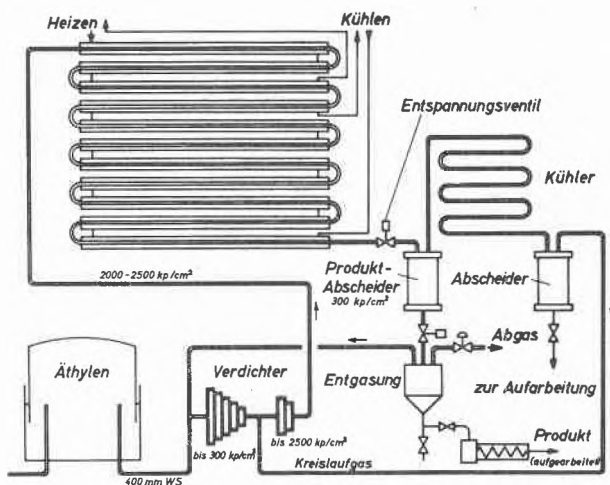


Abb. 14. Fließschema einer BASF-Polyäthylenanlage

dem der Ammoniaksynthese, und die Temperaturen bewegen sich im harmlosen Bereich unter 300°C, aber doch mußten beim Vorstoß in dieses Neuland alle Beteiligten wesentlich dazulernen. Abb. 14 zeigt ein Schema der Anlage. Die Polymerisation geschieht in einer Rohrschlange, bei der die Oberfläche der Rohre ausreicht, die Polymerisationswärme von etwa 1000 WE/kg Polyäthylen an Druckwasser abzugeben, soweit sie nicht in den Aufheizvorgang eingeht. Bei den großen Durchsätzen der modernen Anlagen – allein die BASF-Anlage in Wesseling erzeugt 10000 t/Monat – ist die Wirtschaftlichkeit der Druckerzeugung von erheblicher Bedeutung. Drei Verfahren bieten sich an und werden benutzt:

1. Pumpen von verflüssigtem Äthylen mit anschließender Verdampfung,
2. Kompression mit hydraulischen Drucksteigern und
3. Kompression in mechanisch angetriebenen Verdichtern.

Während thermodynamisch keine großen Unterschiede in der je kg Äthylen aufzuwendenden Arbeit liegen können, treten solche doch auf in den praktisch aufzuwendenden Kosten für Investition, Energiebedarf und Instandhaltung. Die unterschiedliche Bedeutung, die diese Kostenfaktoren in den einzelnen Ländern haben, wird deshalb auch zu verschiedenen Ansichten über die optimale Arbeitsweise führen. In der BASF wurde der mehrstufigen Verdichtung der Vorzug gegeben. Die Unterteilung in Vorkompression bis 300 at und Kreislaufkompression bis 2500 at führt zu verhältnismäßig einfachen Konstruktionen der Höchstdruckverdichter. Abb. 15 zeigt einen Schnitt durch eine solche zweistufige Maschine. Jede Stufe hat zwei Zylinder, die einander in einem gemeinsamen «Schiff» gegenüberliegen, um das Triebwerk vom Ansaugedruck zu entlasten. Die Ähnlichkeit der Höchstdruckstufe mit einer Flüssigkeitspreßpumpe ist unverkennbar, der hauptsächliche Unterschied besteht in der sorgfältigeren Vermeidung schädlicher Räume.

Beim Entwurf der Rohrleitungen sind neue Gesichtspunkte zu beachten, die vor allem mit der Beherrschung mechanischer Schwingungen zusammenhängen. Der

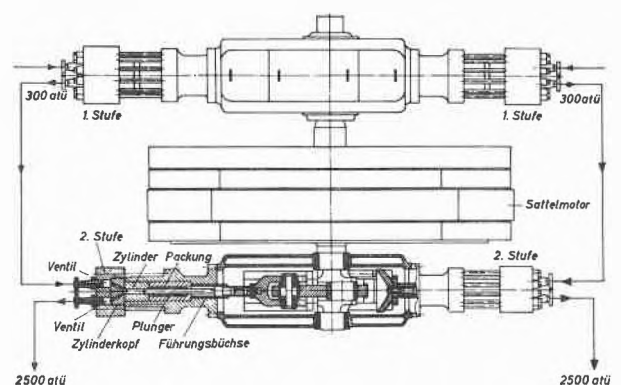


Abb. 15. Höchstdruckverdichter (M. F. Esslingen) bis 2500 at

hohe Volumenpreis der Anlageteile und die geringe Kompressibilität des stark vom idealen Verhalten abweichenden Gases machen einen Windkesseneffekt zur Schwingungsdämpfung fast unmöglich. Die Kolbenbewegungen der Kompressoren und die zum Verfahren gehörenden, nach Frequenz und Amplitude geregelten Druckänderungen von mehreren 100 at übertragen sich in bisher ungewohntem Maß auf das Rohrsystem und führen zu periodischen Formänderungen des gesamten Rohrtraktes. Es muß so konstruiert werden, daß diese Formänderungen an allen Stellen mit genügender Sicherheit im elastischen Bereich bleiben. Die Rohre sind vergütet oder autofrettiert. Sie können deshalb nicht an der Baustelle geschweißt und auch – schon ihrer großen Wandstärken ( $D_a/D_i = 2,2$  bis  $2,5$ ) wegen – nicht nachträglich gebogen werden.

Abb. 16 zeigt einen Blick von oben auf das Kernstück der Anlage, das in einer Betonkammer untergebrachte Polymerisationssystem. Die Rohrbögen haben aufgeschweißte Wassermäntel, während die geraden Rohre sich in Stopfbüchsen verschieben können. Über die zweckmäßige Beheizung von Flanschen und Armaturen wurden viele Studien angestellt. Besser als wärmeleitende Stampfmassen haben sich Heizkörbe aus dampfführenden Rohren bewährt.

Die starke Temperatur- und Druckabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit erfordert eine genaue

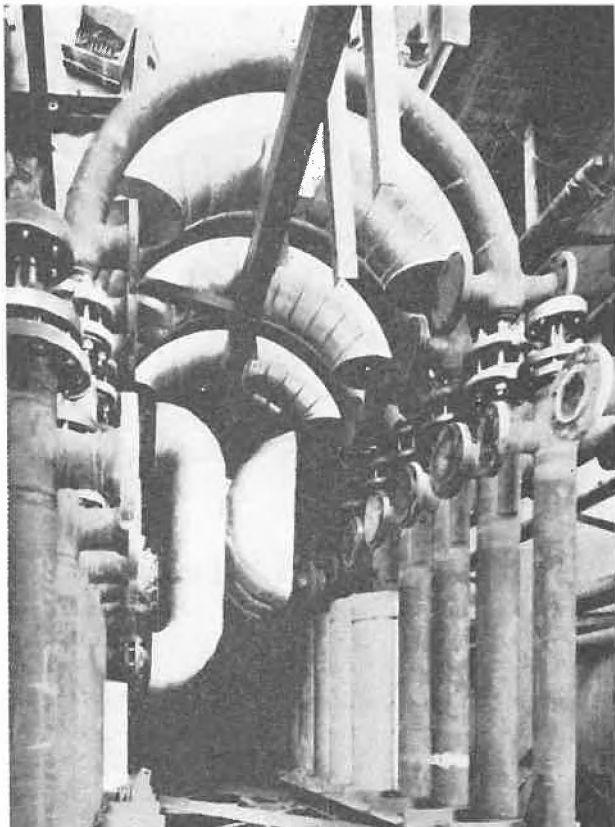


Abb. 16. Polymerisationssystem (Blick von oben)

und schnelle Erfassung aller produktseitigen Temperaturänderungen. Abb. 17 zeigt einen Entwicklungsschritt, mit dem die Zeitkonstante der Temperaturfühler durch Verringerung ihrer Wärmekapazität, -leitung und -strahlung auf einen Bruchteil des alten Wertes verkürzt wurde, ohne die Festigkeit der Temperaturfühler zu beeinträchtigen.

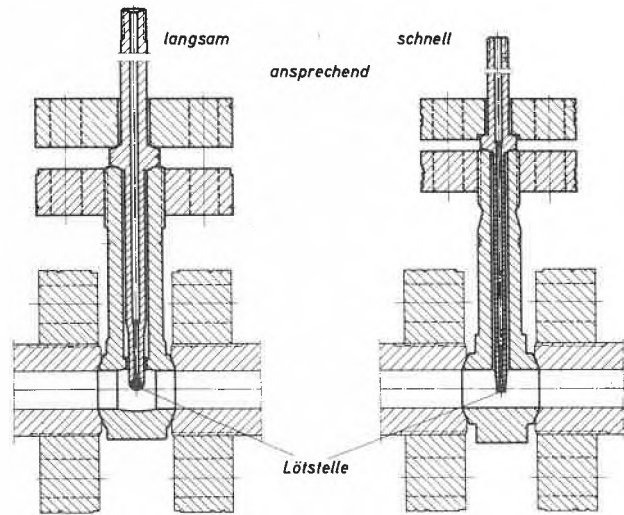


Abb. 17. Entwicklung schnell ansprechender Temperaturfühler

Zur Volumenmessung pulsierender Druckgasströme – ein altes Meßproblem – wurde ein Turbinen-Mengenmesser entwickelt. Abb. 18 zeigt einen schematischen Querschnitt durch das Meßgerät, Abb. 19 eine Registrierkurve, die bei der Registrierung der Ausgangsspannung des Frequenzmessers erhalten wurde. Die kleinen Amplituden rühren von den Kompressionsstößen her, die großen Spitzen von den obenerwähnten geregelten Druckänderungen. Das Meßrad vermag diesen Druckgasstößen hinreichend genau zu folgen und ergibt ein Maß für das zwischen zwei vorgegebenen Zeitpunkten durchgeströmte Gasvolumen.

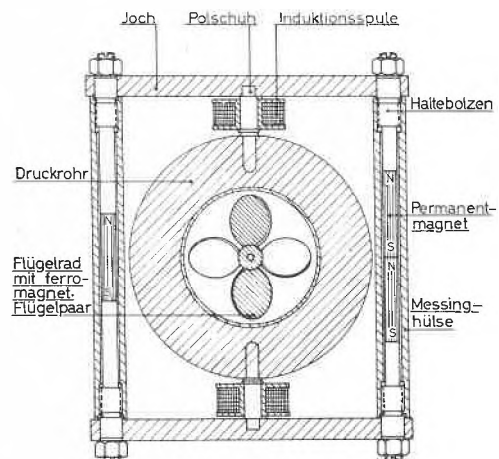


Abb. 18. Turbinen-Mengenmesser ND 2500, Querschnitt schematisch

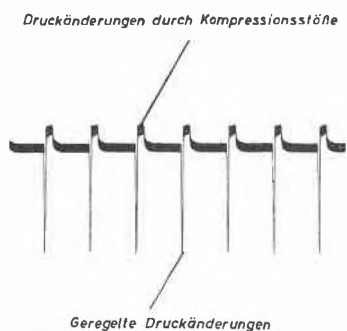


Abb. 19. Turbinen-Mengenmesser, Registrierkurve bei 1600 at

Abgesehen von kleineren Schmierölabscheidern der Kompressoren enthält die höchste Druckstufe des Polyäthylenverfahrens keine Druckbehälter. Abb. 20 zeigt einen Hochdruckabscheider für bereits auf 1500 at entspanntes Gas. Als Besonderheit ist hier die an die äußerste Bandage des Wickelbehälters angebaute Heizschlange zu erwähnen. Es gehört zu den Vorteilen des Wickelbehälters, daß sich solche Heizschlangen bis zu den höchsten Dampfdrücken ohne Gefahr von Schweißrissen oder Schädigung des Wandmaterials aufbringen lassen.

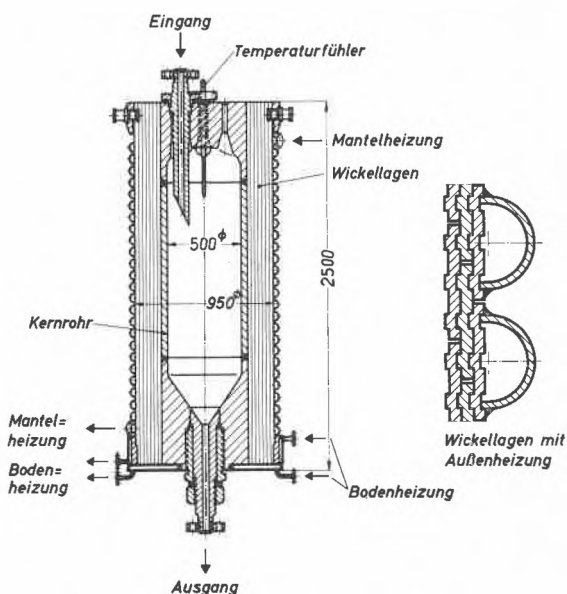


Abb. 20. Heizbarer Hochdruckabscheider für 1500 at

Behälter für höchste Drücke finden sich als Hilfseinrichtung nur in den Abpreßanlagen, mit denen die einzelnen Anlagenteile der Polyäthylenapparatur unter 1,3-fachem Betriebsdruck geprüft werden. Hier werden Behälter für eine allerdings ruhende Beanspruchung bis 4000 at verwendet. Da die BASF diese Behälter listenmäßig an ihre Kunden verkauft, umfaßt die eigene Prüfanlage der BASF auch einen Wickelbehälter für 6000 at, dessen Berstdruck nach Rechnung noch über 8000 at liegt. Ein Schnittbild dieses Behälters zeigt Abb. 21.

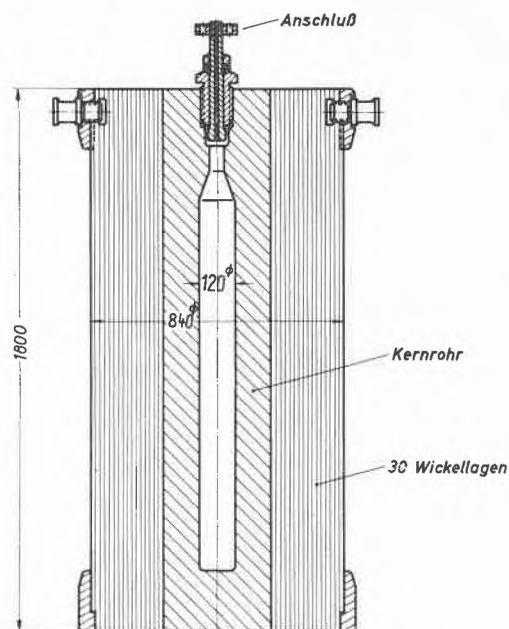


Abb. 21. Wickelbehälter der Abpreßanlage für 6000 at

#### Verfahren für Acetylendruckreaktionen

Auch die Acetylendruckreaktionen nehmen eine Sonderstellung in der Hochdrucktechnik ein. Bis zu den grundlegenden Arbeiten von W. REPPE galt das Acetylen als Verbindung, deren Umsetzung unter Druck wegen der großen Zerfallstendenz im komprimierten Zustand ausgeschlossen war. Die Art des Zerfalles kann sich je nach den gegebenen Bedingungen in Form einer harmlosen Verpuffung, einer Explosion oder einer gewaltigen Detonation abspielen. In den beiden ersten Fällen betragen die Enddrücke etwa das Zehnfache des Ausgangsdruckes; bei einer Detonation dagegen tritt eine Drucksteigerung um das 50- bis 100fache auf, die apparativ nicht mehr zu beherrschen ist. Das Auftreten von Detonationen konnte in größeren Räumen durch Anordnung von Raschig-Ringen, in den Rohrleitungen von 25 mm Durchmesser aufwärts durch Ausfüllen des Querschnittes mit dünnwandigen Rohren kleineren Durchmessers vermieden werden. Durch die Beschränkung eventueller Zersetzungen auf den Explosionsbereich konnte man so die Acetylenreaktionen in Apparaturen, die für das 10fache des verwendeten Druckes ausgelegt sind und im Druckbereich von 300 at liegen, technisch beherrschen.

Um eventuell auftretende Explosionswellen an der weiteren Fortpflanzung – besonders entgegen der Strömungsrichtung des Gases – zu hindern, wurde ein Rückschlagventil nach dem Prinzip des Fahrradventils gebaut (Abb. 22). Durch einen Gummischlauch aus einer besonders entwickelten Gummimischung werden plötzlich auftretende Druckstöße aufgefangen und abgebremst. Ein Rückschlagen von Explosionswellen in das zuströmende Acetylen und gegebenenfalls in den Acetylenvorratsbehälter wird dadurch verhindert.



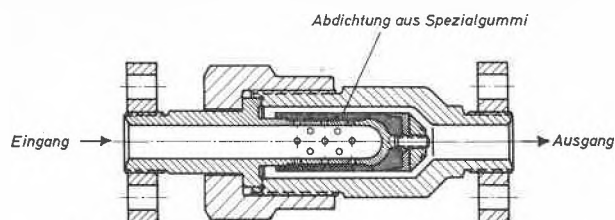


Abb. 22. Rückschlagventil für Acetylendruckleitungen

Weitere Fortschritte brachte die Untersuchung der Zündgrenzdrücke bei Verdünnung des Acetylen mit anderen Gasen, wie  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_4$ . Ein Gemisch aus 20 % Acetylen und 80 %  $\text{CO}$  ist z. B. auch bei 100 at nicht mehr zündbar. Umgekehrt hat die Berührung von komprimiertem Acetylen mit trockenem Kupferacetylid eine Erhöhung der Explosionsgefahr zur Folge. Aus diesem Grunde dürfen die mit Acetylen in Berührung kommenden Apparaturteile kein Kupfer enthalten.

Die neueste Entwicklung ist die sogenannte «hydraulische Fahrweise», bei der die Reaktionsöfen vollständig mit Flüssigkeit angefüllt sind und das Auftreten größerer Gasräume überhaupt vermieden wird, so daß sich Zersetzungen nicht mehr fortpflanzen können. Mit diesen Erkenntnissen und Entwicklungen hat die Acetylen-Druckchemie nicht nur Wege zu neuen Synthesen eröffnet, sondern auch die Technologie der Hochdruckgasreaktionen ganz allgemein bereichert.

Der hier gegebene Überblick läßt erkennen, daß die bei der Weiterentwicklung der Hochdrucktechnik gestellten Aufgaben sich etwas in die Breite verlagert haben und heute mehr die Kleinarbeit betreffen, die mit technischen Verbesserungen und größerer Wirtschaftlichkeit der Prozesse zu tun hat. Darüber läßt sich allerdings jeweils nur in längeren Zeitabständen, nach Zeitspannen der Bewährung, berichten.