

**Zeitschrift:** Schweizerische Bauzeitung  
**Herausgeber:** Verlags-AG der akademischen technischen Vereine  
**Band:** 80 (1962)  
**Heft:** 40

**Artikel:** Zum Problem der Chlorverflüssigung  
**Autor:** Ostertag, A.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-66239>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 02.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Zum Problem der Chlorverflüssigung

621.593

Von A. Ostertag, dipl. Ing., Zürich

Die Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Chlorsalzlösungen ist an die Verfügbarkeit billiger hydroelektrischer Energie gebunden. Da diese Voraussetzung in unserem Lande in befriedigender Masse erfüllt ist, kommt der Chlorerzeugung in ihm eine beachtliche Bedeutung zu. Der Verflüssigungsvorgang findet heute meist bei tiefen Temperaturen statt, so dass sich eine interessante Kombination von Problemen des Chemieingenieurwesens und der Kältetechnik ergibt. Die dabei massgebenden Gesichtspunkte dürften sich auch auf andere verwandte Verfahren sinngemäss übertragen lassen.

### 1. Die Aufgabenstellung

Bei der Elektrolyse von NaCl- oder KCl-Lösung fällt das Chlorgas angenähert unter Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur an und ist mit wenig Fremdgasen (hauptsächlich  $H_2$ ,  $CO_2$  und Luft) vermischt. Die Aufgabe besteht im Auskondensieren eines möglichst grossen Teils der Chlor-komponente durch Wärmeentzug bei tiefen Temperaturen. Obwohl es sich um verhältnismässig kleine Fremdgasbeimischungen handelt, unterscheidet sich der Vorgang doch grundlegend von dem der Verflüssigung eines reinen Gases. Während diese bekanntlich bei konstanter Temperatur (von z. B.  $-35^\circ C$  bei rd. 1 ata oder von  $+20^\circ C$  bei rd. 7 ata) vor sich geht, verändern sich bei jenem die Zustandsgrössen der Chlorkomponente im Gas (Konzentration, Partialdruck, spezifisches Gewicht, Verflüssigungstemperatur, Enthalpie) mit fortschreitender Kondensation in weitem Bereich. Das wirkt sich auf die Konstruktion der Apparatur aus: Damit die gewünschte Wirkung mit geringstem Aufwand zustande komme, müssen sich diese Veränderungen in einer *stetigen Folge*, also im Zuge einer im wesentlichen *geordneten Strömung* und damit an *verschiedenen Orten* vollziehen. Das Gas muss einen *bestimmten Weg* durchlaufen, der ihm durch die Konstruktion anzuweisen ist.

Die Gesichtspunkte, die bei Entwurf, Ausführung und Betrieb im Vordergrund stehen, sind Betriebssicherheit und Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage. Von den Hilfsbetrieben, zu denen auch die Kälteanlage gehört, erwartet man, dass sie störungsfrei arbeiten, möglichst wenig Wartung beanspruchen und keine Betriebsunterbrüche verursachen, weil sich diese wie bei den meisten verfahrenstechnischen Betrieben aufs Ganze besonders nachteilig auswirken. Diesen Erfordernissen gegenüber tritt die Rücksicht auf geringen Raumbedarf und Baustoffaufwand sowie auf niedrigen Verbrauch an elektrischer Energie zurück; dieser ist im Verhältnis zu dem der Elektrolyse ohnehin gering. Man strebt also möglichst grosse Einfachheit und Uebersichtlichkeit an und vermeidet Prozessabläufe, Maschinen und Apparaturen, die zu Störungen Anlass geben könnten.

### 2. Gebräuchliche Verfahren

Am einfachsten erscheint die Verflüssigung und Unterkühlung des Chlors unter höherem Druck durch Wärmeabgabe an verfügbares Kühlwasser in einem Gegenstromapparat. Man erreicht so allerdings nicht die wünschbare Ausbeute (worunter das Verhältnis der auskondensierten zur im Rohgas enthaltenen Chlormenge verstanden sei). Das beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit und ist nur vertretbar, wo sich das Restgas anderweitig verwerten lässt. Beispielsweise ist bei einem Gesamtdruck von 9 ata und einem Fremdgasgehalt im Rohgas von 4 Volumprozenten eine Ausbeute von nur 86% erreichbar, wenn es gelingt, den Prozess bis auf eine Endtemperatur des Gemisches von  $20^\circ C$

durchzuführen. Demgegenüber wird aber meist eine Ausbeute von 98% und mehr gefordert.

Was die Durchführung dieses Verfahrens ausserdem erschwert, ist die Kompression des Rohgases. Chlor wirkt bei Temperaturen über etwa  $80^\circ C$  auf Metalle stark aggressiv. Zur Schmierung der gleitenden Teile (Kolbenringe, Kolben, Dichtungselemente von Stopfbüchsen) eignet sich nur Schwefelsäure. Bei kaltem Kühlwasser kann man mit einstufigen Kompressoren auskommen, sofern diese langsam laufen und gut gekühlt sind. Sie erfordern jedoch eine sehr sorgfältige Wartung. Meist wird jedoch mehrstufig komprimiert. Einen wesentlichen Fortschritt bedeuten Trockenläuferkompressoren, da sie keiner Schmierung bedürfen.

Will man eine Kompressionsendtemperatur von  $80^\circ C$  nicht überschreiten, und gelingt es, das Gas am Eintritt jeder Stufe auf  $20^\circ C$  zu kühlen, so sind drei Stufen erforderlich, um von 1 ata auf 9 ata zu kommen (Linienzug  $A_1 B_1 A_2 B_2 A_3 B_3$  im  $i, \lg p$ -Diagramm für Chlor<sup>1)</sup> in Bild 1; die Zustandspunkte beziehen sich auf die Chlorkomponente, geben also die Partialdrücke des Chlors wieder). Vorteilhaft ist das Vorkühlen und Zwischenkühlen durch Einspritzen von flüssigem Chlor bis auf die jeweilige Satt-dampf-temperatur, wobei man mit zweistufiger Kompression auskommt und nur mässige Endtemperaturen erhält (Linienzug  $A_1 A'_1 B'_1 A'_2 B'_2$ ). Es wird also ein teilweiser Kälteprozess mit Chlor als Kältemittel durchgeführt [3].

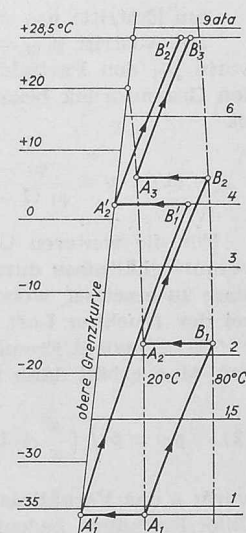
Wo eine hohe Ausbeute erzielt und das Problem der Chlorverdichtung auf höhere Drücke umgangen werden soll, arbeitet man mit mässigen Drücken (1,5 bis 2,5 atü) und tiefen Temperaturen, was besondere Kühlanlagen erfordert. Zur Rohgaskompression haben ventillosse Flüssigkeitsring-Kompressoren mit Schwefelsäure als Sperr- und Kühlflüssigkeit weite Verbreitung gefunden. Sie sind einfach in Konstruktion und Bedienung, arbeiten betriebssicher, ihre Kühlwirkung ist gut. Vielfach steht aber auch das «drucklose Verfahren» in Gebrauch, bei dem ein Gebläse das Gas aus der Elektrolyse absaugt und unter etwa 0,1 atü dem Chlorkondensator zuführt.

Früher war indirekte Kühlung mit  $CaCl_2$ -Lösung allgemein üblich, wobei normale mehrstufige Ammoniak-Kälteanlagen verwendet wurden. Direkte Ammoniakverdampfung wäre wegen Explosionsgefahr bei etwaiger Undichtheit unzulässig. Bei eutektischer Lösung ist es möglich, die Sole bis nahe an den Erstarrungspunkt ( $-55^\circ C$ ) zu kühlen und so selbst mit dem drucklosen Verfahren eine befriedigende Ausbeute zu erzielen. Seit der Einführung von Frigenen als Kältemittel wird direkte Verdampfung von R 12 oder R 22<sup>2)</sup> vorgezogen, weil sich auf diese Weise einfache

1) Aufgestellt von L. Ziegler im Kältetechn. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe 1949, veröffentlicht in «Chem.-Ing.-Technik» 22 (1950), Nr. 11.

2) Neuerdings werden die Frigene mit R bezeichnet und nicht mehr mit F wie bisher.

Bild 1. Zwei- und dreistufige Verdichtung von Chlorgas im  $i, \lg p$ -Diagramm



Anlagen mit hoher Ausbeute ergeben. Diese Stoffe verhalten sich gegenüber Chlor und den beigemischten Fremdgasen neutral.

### 3. Chlorseitige Zustandsänderungen und Wärmeumsätze

Die Richtlinien, die beim Entwurf von Chlor Kondensatoren mit Kühlung durch Kältemittelverdampfung zu befolgen sind, ergeben sich aus den Vorgängen auf der Chlor- und auf der Kältemittelseite. Massgebend sind einerseits die Temperaturdifferenzen zwischen Chlor und Kältemittel an den verschiedenen Stellen der Uebertragungsflächen und andererseits die örtlichen Wärmeübergangszahlen. Der Untersuchung wird ein vertikales Rohrbündel mit verdampfendem R 12 im Mantelraum und kondensierendem Chlor in den Rohren zugrunde gelegt, wobei das Rohgas unten in die Rohre eintritt, das Kondensat als dünner Film längs der inneren Rohrwand nach unten abfließt und das Restgas oben abströmt. Diese Bauart, die vor etwa 25 Jahren entwickelt und seither wesentlich verbessert wurde, zeichnet sich durch grosse Einfachheit aus, weshalb sie weite Verbreitung fand. Sie wurde hier gewählt, weil sich an ihr die massgebenden Prozessabläufe besonders deutlich verfolgen lassen.

Es wird vorerst angenommen, das eintretende Rohgas kühle sich in einer ersten kurzen Teilstrecke auf seine Sättigungstemperatur ab, worauf sich dann in den folgenden Teilstrecken Chlor auskondensiert und demzufolge sein Partialdruck und seine Sättigungstemperatur mit zunehmender Höhe kleiner werden. Der Zustand des Chlorgases im einzelnen Rohr soll sich also von unten nach oben stetig längs der oberen Grenzkurve verändern, und zwar so, dass innerhalb der einzelnen Querschnitte angenähert gleiche Zustände herrschen. Es wird später zu prüfen sein, inwiefern diese Annahme vom wirklichen Verhalten abweicht und wie sich diese Abweichungen auf die Prozessführung auswirken.

Der chlorseitige Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Rohrhöhe ist bei der getroffenen Annahme durch den jeweiligen Partialdruck  $p_{Cl}$  gegeben. Wo nur nach den Zuständen am Eintritt und am Austritt und nach der Ausbeute gefragt wird, ist es zweckmässig, von den Volumverhältnissen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  (Chlorvolumen zu Gesamtvolumen) auszugehen, die bei der Gasanalyse unmittelbar gemessen werden [2]. Da sich die Drücke wie die Volumina verhalten, ergibt sich

$$\text{am Eintritt: } p_{Cl1} = \varphi_1 p;$$

$$\text{am Austritt } p_{Cl2} = \varphi_2 p,$$

worin  $p_{Cl}$  den Partialdruck des Chlors und  $p$  den Gesamtdruck bezeichnen. Die Ausbeute  $y$  ist

$$(1) \quad y = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1(1 - \varphi_2)} = \frac{1 - \varphi_2/\varphi_1}{1 - \varphi_2}$$

Für die weiteren Untersuchungen sind die Volumverhältnisse durch die Gewichtsverhältnisse zu ersetzen, wobei es vorteilhaft ist, wie bei der feuchten Luft mit der Verhältniszahl  $x$  (Chlorgewicht/Fremdgasgewicht) zu rechnen. Man erhält dann für den Partialdruck

$$(2) \quad p_{Cl} = p \left/ \left( \frac{\mu}{x} + 1 \right) \right.$$

worin  $\mu$  das Verhältnis der Molekulargewichte Chlor/Fremdgas bedeutet: Für  $x$  gilt

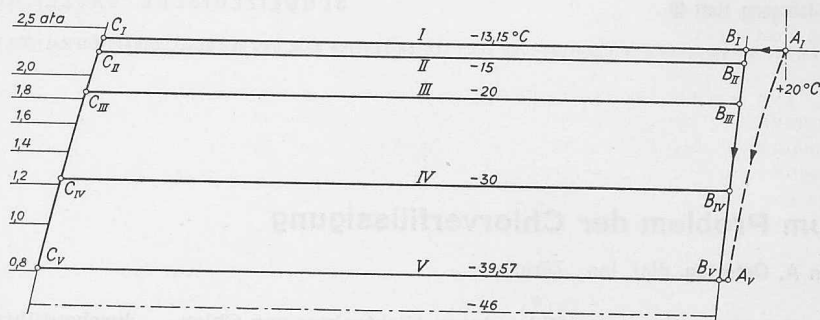


Bild 2. Zustandsänderungen bei der Verflüssigung von Chlor unter einem Gesamtdruck von 2,5 ata im  $i, \lg p$ -Diagramm

Tabelle 1. Betriebsdaten von Chlorverflüssigungsanlagen für 10 t/Tag bei verschiedenen Gemischdrücken. Fremdgasbeimischung 4 Volumprozent, Ausbeute 98 %, Kältemittel R 12, einfaches, vertikales Rohrbündel von 1,6 m Gesamthöhe

Prozess		a	b	c	
Gemischdruck	ata	3,5	2,5	1,1	
entspr. Verflüssigungstemperatur	$^\circ\text{C}$	-2,28	-12,03	-32,8	
Teildruck des $\text{Cl}_2$	am Anfang	3,360	2,400	1,056	
	am Ende	1,133	0,810	0,358	
Sättigungstemperatur	am Anfang	$^\circ\text{C}$ - 3,50	-13,15	-33,7	
	am Ende	$^\circ\text{C}$ -32,14	-39,57	-55,8	
Kältebedarf für 417 kg/h	Kühlung	kcal/h	1 564	2 064	3 194
	Kondensation	kcal/h	29 134	29 833	30 531
	Total, netto	kcal/h	30 698	31 897	33 725
	brutto geschätzt	kcal/h	35 000	37 000	40 000
R 12	Verdampfungs-Temp.	$^\circ\text{C}$	-38,0	-46,0	-62,0
	angen. Füllungshöhe	m	1,0	1,0	0,9
	Temp. am Grund	$^\circ\text{C}$	-33,4	-40,4	-52,8
Kälte-Kompressor	eff. Ansaugvolumen	$\text{m}^3/\text{h}$	280	435	1135
	Leistungsbedarf <sup>1)</sup>	PS	33	38	61

<sup>1)</sup> an der Welle bei Verflüssigung + 25 $^\circ\text{C}$  und Unterkühlung auf + 20 $^\circ\text{C}$

Tabelle 2a. Zustandsgrößen bei der Verflüssigung von Chlor unter den in Tabelle 1, Prozess b, angegebenen Bedingungen

	I	II	III	IV	V
Gastemperatur $^\circ\text{C}$	-13,15	-15	-20	-30	-39,57
Teildruck $p_{Cl}$ ata	2,400	2,237	1,852	1,236	0,810
Chlorgehalt $x$	89,5	31,5	10,57	3,62	1,79
Chlorgewicht $G_{Cl}$ kg/h	425,5	149,7	50,2	17,2	8,52
Gasvolumen $\text{m}^3/\text{h}$	53,2	19,86	7,92	3,94	2,88
Geschwindigkeit $c$ m/s	0,116	0,0437	0,0173	0,0086	0,0063
spez. Gewicht $\gamma$ $\text{kg}/\text{m}^3$	8,10	7,80	6,93	5,58	4,53

Tabelle 2b. Wärmeumsätze beim Prozess b nach Tabelle 2a in kcal/h

Abschnitt	Vorkühlg.	I-II	II-III	III-IV	IV-V	
Kühlung	Chlor	1690	95	90	60	20
	Fremdgas	60	3	9	18	17
Kondensation	—	19 800	7085	2340	610	
Total	$Q$	1750	19 898	7184	2418	647
Verhältnis	$Q/Q_t$ <sup>1)</sup>	0,0549	0,6235	0,2255	0,0758	0,0203

<sup>1)</sup>  $Q_t = 31 897$  kcal/h = die Summe aller Beträge  $Q$

am Eintritt  $x_1 = \mu \frac{\varphi_1}{1 - \varphi_1}$ ; am Austritt  $x_2 = x_1(1 - y)$

Die Verhältniszahl  $\mu$  ergibt sich aus der Analyse der Fremdgase. Oft werden diese der Luft gleichgesetzt. Für eine genauere Untersuchung ist es aber notwendig, die wirkliche Zusammensetzung zugrunde zu legen. Diese lässt sich aus der Entstehung der Fremdgase ableiten. Zum grösseren Teil rühren sie von einer bei der Elektrolyse nicht völlig vermeidbaren Zersetzung von Wasser her, wobei sich Wasserstoff und Sauerstoff bilden und sich der Sauerstoff grösstenteils mit dem Kohlenstoff der Anode zu  $\text{CO}_2$  verbindet. Ausserdem tritt durch Undichtheiten etwas Luft hinzu. Man sucht diese Störeinflüsse möglichst einzudämmen. Je nachdem wie das gelingt, ändern sich Menge und Zusammensetzung des Fremdgasgemisches. Bei neuen, besonders gut durchgebildeten Elektrolyseuren konnte die Reinheit des Rohgases auf 98 und mehr Volumprozent gesteigert werden. In den nachfolgenden Untersuchungen wird mit einer Beimischung von 4 Volumprozent und mit einer Zusammensetzung von 0,5 Volumteilen Wasserstoff, 0,25 Volumteilen Kohlendioxyd und 0,25 Volumteilen Luft gerechnet, was ein scheinbares Molekulargewicht von 19, eine Verhältniszahl  $\mu = 3,73$  und eine spez. Wärme der Fremdgase von  $0,38 \text{ kcal/kg}^\circ \text{C}$  ergibt, also Zahlen, die von denen der Luft beträchtlich abweichen.

Unter diesen Annahmen ist am Eintritt  $x_1 = 89,5$  und bei einer Ausbeute von  $y = 0,98$  am Austritt  $x_2 = 0,02 \cdot x_1 = 1,79$ . Bei einem Gesamtdruck von 2,5 ata ergibt sich aus (2) am Eintritt  $p_{Cl1} = 2,400 \text{ ata}$ ; am Austritt  $p_{Cl2} = 0,810 \text{ ata}$ . Die entsprechenden Verflüssigungstemperaturen sind: am Eintritt  $t_1 = -13^\circ \text{C}$ ; am Austritt  $t_2 = -39,57^\circ \text{C}$ .

Der Prozessverlauf ist im  $i, \lg p$ -Diagramm, Bild 2, eingezeichnet, das sich wiederum auf die Chlorkomponente bezieht und deren Partialdrücke zeigt. Dabei wurde angenommen, das Rohgas trete mit 2,5 ata und  $+20^\circ \text{C}$  (Zustand  $A_1$ ) in das Rohrbündel unten ein, das Kondensat fliesse unten im Zustand  $C_V$  ab, und das Restgas verlasse das Rohrbündel oben im Zustand  $B_V$ . Gemäss Annahme soll sich das Gas in einer kurzen Teilstrecke von  $A_1$  nach  $B_1$  abkühlen, worauf dann die Kondensation entsprechend der Horizontalen I einsetzt. Der Chlorgaszustand im Rohr verändert sich über  $B_{II}$ ,  $B_{III}$ ,  $B_{IV}$  bis  $B_V$  am Austritt. Der kalte Kondensatfilm der oberen Rohrteile (Zustände  $C_V$  bis  $C_{III}$ ) mischt sich mit stets grösseren Mengen von wärmerem Kondensat, das sich in den unteren Rohrteilen bildet. Zugleich steht er im Wärmeaustausch mit der kälteren Rohrrinnenfläche, so dass es zulässig erscheint, in erster Annäherung mit einer über die ganze Rohrhöhe konstanten Filmtemperatur entsprechend Punkt  $C_V$  zu rechnen.

Unter diesen Annahmen lassen sich nun auch die Kälteleistungen ermitteln, die zum Abkühlen von Chlor- und Fremdgas, sowie zum Kondensieren und Unterkühlen des Kondensates bis  $C_V$  für einen bestimmten Chlordurchsatz erforderlich sind. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Zahlen für drei verschiedene Gesamtdrucke zusammengestellt, wobei eine Tagesleistung von 10 Tonnen auskondensiertem Chlor (417 kg/h) zugrunde gelegt wurde.

Der Einfluss der Fremdgasbeimischung auf die Ausbeute, bzw. auf die Führung des Kälteprozesses ist beträcht-

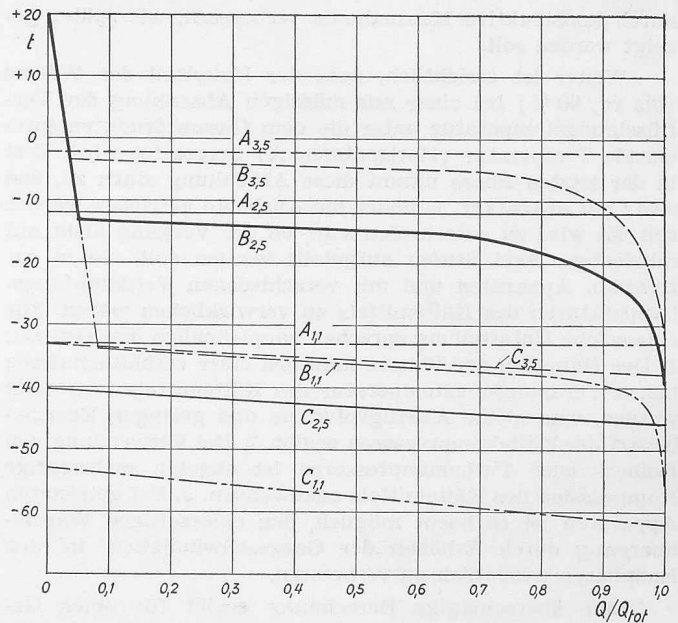


Bild 3. Temperaturverlauf bei der Chlorverflüssigung in einem vertikalen Rohrbündel in Abhängigkeit der verhältnismässigen Wärmeumsätze. A dem Gesamtdruck entsprechende Verflüssigungstemperatur. B Tatsächliche Verflüssigungstemperatur des Chlorgases. C Temperatur des verdampfenden R 12. Die Indices geben die Gesamtdrucke an

lich. So beginnt z. B. bei einem Gesamtdruck von 2,5 ata und einer Beimischung von 8 % die Verflüssigung bei  $-14,5^\circ \text{C}$  und sie müsste bis  $-50,7^\circ \text{C}$  weitergeführt werden, um auf 98 % Ausbeute zu kommen. Die Kälteanlage müsste also mit einer wesentlich tieferen Verdampfungstemperatur arbeiten als bei 4 % Beimischung, und ausserdem wäre der für die gleiche Chlorkondensatmenge erforderliche theoretische Kältebedarf um rd. 3,5 % grösser.

#### 4. Chlorseitiger Prozessverlauf in Abhängigkeit von den Wärmeumsätzen

Ausser den Vorgängen am Anfang und am Ende des chlorseitigen Prozesses sind nun auch jene in den Zwischenstadien zu untersuchen. Um die Zustände und die Wärmeumsätze zu ermitteln, wählt man zweckmässigerweise geeignete Zwischentemperaturen (Linien II, III, IV in Bild 2) und erhält aus den zugehörigen Partialdrücken  $p_{Cl}$  nach der Gleichung

$$(3) \quad x = \frac{\mu}{p/p_{Cl} - 1}$$

den jeweiligen Chlorgehalt des Gemisches sowie die innerhalb der gewählten Temperaturintervalle auskondensierten Chlormengen. Aus ihnen lassen sich wiederum die Wärmemengen bestimmen, die im betreffenden Abschnitt für das Abkühlen des Gasgemisches sowie für das Kondensieren und das Unterkühlen des Kondensates erforderlich sind. Die Tabellen 2a und 2b geben die entsprechenden Zahlen für den Prozess bei einem Gesamtdruck von 2,5 ata, und Bild 3 zeigt den Temperaturverlauf, bei welchem die Verflüssigung stattfindet, in Abhängigkeit von den verhältnismässigen Wärmeumsätzen für die drei, in Tabelle 1 angegebenen Fälle (Kurven B).

Was zunächst auffällt, sind die sehr kleinen Gasgeschwindigkeiten und deren starke Abnahme mit zunehmendem Prozessfortschritt. Die Strömung ist, abgesehen von Wirbeln in der Anlaufstrecke, über die ganze Rohrhöhe laminar ( $Re = 2100$  am Eintritt und rd. 70 am Austritt). Diese Geschwindigkeiten sind durch die vorgeschriebene Ausbeute, die Grösse der Fremdgasbeimischung und die Flächenbelastungen bestimmt. Naturgemäss ergeben sie vor allem in den Endphasen geringe chlorseitige Wärmeübergänge. Diese lassen sich nur

Tabelle 2c. Mittlere Wärmeübergangszahlen in den einzelnen Abschnitten

		I-II <sup>1)</sup>	II-III	III-IV	IV-V
gewählte Bündelhöhe	m	0,6	0,3	0,22	0,18
mittl. Temp. differenz	$^\circ \text{C}$	28,5	28,0	21,0	11,6
Durchg.zahl <sup>2)</sup> $k$	$\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ \text{C}$	59,3	43,4	26,4	15,5
Uebergangs- zahlen <sup>2)</sup> } $\alpha_{Cl}$	$\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ \text{C}$	400	330	250	180
	$\alpha_{R12}$	$\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ \text{C}$	69,5	50,0	29,5

1) Die Vorkühlung (1750 kcal/h) wird zum Abschnitt I—II hinzugezählt

2) Die  $k$ - und  $\alpha$ -Werte beziehen sich auf die innere Rohroberfläche eines Bündels mit 240 Rohren von 33 mm äusserem und 26 mm innerem Durchmesser

durch konstruktive Massnahmen verbessern, wie später gezeigt werden soll.

Weiter ist ersichtlich, dass der Hauptteil der Wärme (bis rd. 90 %) bei einer nur mässigen Absenkung der Verflüssigungstemperatur unter die dem Gesamtdruck entsprechende Temperatur (Horizontalen A) umgesetzt wird. Erst in der letzten Phase nimmt diese Absenkung stark zu, und zwar um so stärker, je höher die Ausbeute getrieben werden soll. Es wird zu entscheiden sein, ob der Vorgang nicht auf mindestens zwei Stufen aufgeteilt werden soll, die in getrennten Apparaten und mit verschiedenen Verdampfungstemperaturen des Kältemittels zu verwirklichen wären. Für eine solche Unterteilung sprechen hauptsächlich drei Gründe: 1. Der Hauptteil der Wärme kann bei einer verhältnismässig hohen Verdampfungstemperatur des Kältemittels umgesetzt werden, was kleine Absaugvolumina und geringen Energiebedarf der Kältekompressoren ergibt. 2. Bei Verwendung von Kolben- oder Turbokompressoren ist ohnehin mehrstufige Kompression des Kältemittels anzuhängen. 3. Bei getrennten Apparaten ist es leicht möglich, den chlorseitigen Wärmeübergang durch Erhöhen der Gasgeschwindigkeit in den Endphasen wesentlich zu verbessern.

Eine überschlägige Berechnung ergibt für einen Gesamtdruck von 2,5 ata und R12 als Kältemittel bei einer Tagesproduktion von 10 t und ein- bzw. zweistufiger Prozessführung die in Tabelle 3 zusammengestellten Zahlen. Dabei wurde angenommen, die erste Kondensationsstufe werde bis zu einer Endtemperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  in einem ersten Rohrbündelapparat verwirklicht, in dessen Mantelraum R12 bei  $-26^{\circ}\text{C}$  verdampfe, während das Chlorkondensat mit  $-20^{\circ}\text{C}$  abflüsse und das Gas oben ebenfalls mit  $-20^{\circ}\text{C}$  austrete. Dieser Apparat müsste wegen den viel kleineren Temperaturdifferenzen allerdings um etwa 50 % grösser gebaut werden als der Kondensator des einstufigen Prozesses, und es käme noch der Apparat für die zweite Kondensationsstufe hinzu. Bei diesem werden mit Vorteil mehrere Rohrgruppen mit abnehmenden Rohrzahlen hintereinander geschaltet, in denen das Gas mit genügender Geschwindigkeit strömt, so dass sich mit Sicherheit eine turbulente Strömung und damit ein guter Wärmeübergang einstellt. Diese Apparate sind aber nicht sehr gross (wirksame Oberfläche für die obere Stufe rd.  $45\text{ m}^2$ , für die untere rd.  $5\text{ m}^2$ ), so dass die zusätzlichen Kosten für die Vergrösserung nur einen Bruchteil der bei der Maschinenanlage zu erzielenden Einsparungen ausmachen. Das R12, das im Mantelraum der unteren Stufe bei  $-46^{\circ}\text{C}$  verdampft, wird von einem kleinen Hilfskompressor, der nur für eine geringe Druckdifferenz gebaut sein kann, in den Mantelraum des Apparates für  $-26^{\circ}\text{C}$  gefördert. Diesem entnimmt man auch die R12-Flüssigkeit zum Speisen der unteren Stufe.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ist die Verkleinerung der effektiven Ansaugvolumina der Kältekompressoren bei zweistufiger Prozessführung beträchtlich, besonders wenn berücksichtigt wird, dass beim einstufigen Prozess das Kältemittel in der Regel auch zweistufig verdichtet werden muss. Offensichtlich wäre der Kältefachmann nicht im Zweifel,

welches Verfahren er wählen würde, um so weniger, als auch an Antriebsleistung und Betriebsmittelkosten gespart werden könnte. Nun werden aber Anlagen mit zweistufiger Prozessführung nur selten, hauptsächlich nur dort verwendet, wo eine hohe Ausbeute erzielt werden muss [2]. Demgegenüber halten die Verfahreningenieure meist die Einfachheit des einstufigen Verfahrens für wichtiger als die Vorteile des zweistufigen.

### 5. Die Führung des Kältemittel-Verdampfungsvorgangs

Grundsätzlich bestehen bei vertikalen Rohrbündelapparaten hierfür zwei Möglichkeiten, nämlich entweder das Verdampfen einer ruhenden Füllung, die den Mantelraum bis auf eine gewisse Höhe (60 bis 65 % der Bündelhöhe) ausfüllt, oder das Berieseln der wirksamen Oberflächen mit flüssigem Kältemittel. In beiden Fällen wird der kältemittelseitige Wärmeübergang hauptsächlich durch die Flächenbelastung bestimmt, also weitgehend durch das jeweiligen wirk-same Temperaturgefälle und den chlorseitigen Uebergang. Die Flächenbelastungen liegen beim einfachen vertikalen Rohrbündel in den ersten Prozessphasen zwischen etwa 1000 und 2000 kcal/m<sup>2</sup>h; in den Endphasen fallen sie bis unter 200 kcal/m<sup>2</sup>h. Dementsprechend ist für verdampfendes R12 mit Uebergangszahlen von etwa 400 bis 180 kcal/m<sup>2</sup>h<sup>3</sup> zu rechnen<sup>3)</sup>. Die chlorseitigen Uebergangszahlen sind, wie noch zu zeigen sein wird, beträchtlich kleiner, weshalb sie den Durchgang hauptsächlich bestimmen. Soll dieser verbessert werden, so sind Massnahmen auf der Chlorseite zu treffen, und zwar vor allem in den Endphasen. Dagegen ist von einer Berieselung mit Kältemittel keine wesentliche Verbesserung zu erwarten.

Nun bietet aber die Berieselung anderweitige Vorteile. Bei ihr wird das Rohrbündel auf der ganzen wirksamen Höhe gleichmässig benetzt. Dabei muss ein Teil am oberen Ende für die Flüssigkeitsabscheidung unberieselt bleiben. Die Grenze zwischen berieseltem und unberieseltem Teil lässt sich genau festlegen. Dadurch ist es bei zweckmässiger Anordnung und Gestaltung der Absaugstutzen für den Kältemitteldampf möglich, einerseits eine sichere Abscheidung zu erzielen und andererseits mit dem Dampf soviel Oelschaum abzusaugen, dass sich in der R12-Flüssigkeit nicht unzulässig viel Oel anreichert. Weiter ist die geringe Kältemittelfüllung vorteilhaft sowie der Umstand, dass sich eine Siedepunkterhöhung infolge statischer Druckhöhe nicht einstellt. Demgegenüber bedeutet die Berieselung eine Komplikation (Umwälzpumpe!), die man gerne vermeidet. Ueberdies bereitet ein vollständiges Benetzen der wirksamen Rohroberflächen mit genügend Flüssigkeit einige Schwierigkeiten, die durch die Anwesenheit von Oel anscheinend noch vergrössert werden.

Bei ruhender Füllung ist die Füllhöhe sorgfältig so einzustellen, dass bei allen Betriebsbedingungen die Abscheidung sichergestellt ist, zugleich aber der Oelschaum in genügendem Masse abgesaugt wird. Auch hier sind Anordnung und Form der Absaugstutzen von grossem Einfluss. — Bei ruhender Füllung erhöht sich die Verdampfungstemperatur wegen des statischen Druckes mit zunehmender Tiefe. Tabelle 1 gibt hierüber Auskunft. (Ein Siedeverzug infolge Oelanreicherung blieb dabei unberücksichtigt.) In Bild 3 sind die entsprechenden Temperaturlinien C eingetragen. Wie ersichtlich werden die mittleren Temperaturdifferenzen kleiner als bei Berieselungsverdampfung. Der Unterschied ist bei tiefen Verdampfungstemperaturen, wie sie beim drucklosen Verfahren vorkommen, beträchtlich. Er lässt sich jedoch durch Vergrössern der Uebertragungsflächen ohne Schwierigkeiten ausgleichen. Anderweitige Nachteile bestehen nicht. Die Siedepunkterhöhung ist nur bei jenen Sonderkonstruktionen zu beachten, bei denen einzelne Rohrgruppen zur Durchführung der Schlussphase die Zonen mit höheren Verdampfungstemperaturen durchlaufen.

Schluss folgt

Tabelle 3. Vergleich des zweistufigen Verfahrens mit dem einstufigen

Stufe		I	II	einstufig
Chlor-temperatur	Anfang °C	-13,5	-20	-13,5
	Ende °C	-20	-39,5	-39,5
Chlorkondensat	kg/h	374	43	417
Kältebedarf netto	kcal/h	26 777	3065	31 900
	brutto kcal/h	30 000	3700	37 000
R 12	Verd.-Temperatur °C	-26	-46	-46
	Menge kg/h	1160	100	1365
Kälte-kompr.	eff. Ansaugvol. m <sup>3</sup> /h	160	32	435
	Leistungsbed. rd. PS	22,5	1,0	38

Beim zweistufigen Verfahren wird in die untere Stufe R12 aus der oberen ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) eingespritzt und der vom Booster abgesogene Dampf in den Verdampfer der oberen Stufe gefördert.

3) [1] Bd. III, S. 432 bis 440, insbesondere Abb. 350