

III. Benzolgewinnung und Benzolverarbeitung.

A. Allgemeines.

1. Die Entwicklung der Benzolerzeugung.

Der Erste, der Benzol in Händen hatte, war Faraday, der im Jahre 1825 eine Flüssigkeit fand, die sich aus verdichtetem Leuchtgas abgeschieden hatte. Es war nur eine ganz geringe Menge von etwa 3 g, die bei dem damaligen Stand der organischen Chemie noch nicht auf ihren Aufbau untersucht werden konnte. Denselben Stoff fand später Mitscherlich bei der Destillation von Benzoesäure, welche aus Benzoeharz mit Hilfe von gebranntem Kalk gewonnen wurde. Dieser stellte darauf die Bruttoformel des Benzols mit C_6H_6 fest. Lange Jahre vergingen wiederum, bis schließlich Kéculé auch den Aufbau klarlegte und damit einen Arbeitsplan schuf, welcher für alle nachfolgenden Verbindungen, die sich aus dem Benzol aufbauen, maßgebend blieb¹⁾ 2).

Mit der Entdeckung des Anilins im Jahre 1856 wurde der Bedarf an Benzol zur Herstellung von Farbstoffen rasch größer, so daß der bei der Steinkohlenverarbeitung anfallende Teer mit dem darin enthaltenen Leichtöl zur Benzolerzeugung herangezogen wurde. Es waren nicht nur das Benzol, C_6H_6 , sondern auch noch weitere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie das Toluol, $C_6H_5CH_3$, und das Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$, welche aus der Steinkohle gewonnen werden konnten. Im nachfolgenden ist unter »Benzol« eine Mischung von etwa 50% Benzol, 20% Toluol und 30% Xylol zu verstehen³⁾.

Der Befund, daß auch das Steinkohlengas etwa 1% Benzol auf die Kohle gesehen, enthält, gab Veranlassung zu Versuchen, das Benzol aus dem Steinkohlengas zu gewinnen. Ein dementsprechendes englisches Patent vom Jahre 1869 ging davon aus, hochsiedende Teeröle zur Aufnahme des dampfförmigen Benzols aus dem Gas zu verwenden. In Deutschland kam es erst 1887 auf der Zeche Kaiserstuhl in Dortmund zur Anwendung dieses Verfahrens. Auch die anderen Zechen schlossen allmählich ihren Nebenproduktengewinnungsanlagen Benzolfabriken an,

1) H. Wolter, Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 778.

2) F. Rosendahl, Motorenbenzol. Verlag Ferdinand Enke 1936, S. 5 ff.

3) H. Brückner und H. Gruber, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 897.

während die Gaswerke mit einer Ausnahme (Königsberg) vor dem Jahre 1915 ihr Benzol im Gas beließen. Der Grund hierfür lag in der Gasverwendung. Bis zum Anfang dieses Jahrhunderts war nämlich das Gas in der Hauptsache Licht- und nicht Wärmeenergiespender. Die ersten Brenner zur Lichterzeugung mit »Leuchtgas« waren sogenannte Schwalbenschwanzbrenner, bei welchen das Gas ohne Erstluft verbrannt wurde. Je mehr Kohlenwasserstoffe nun in einem solchen Gas vorhanden waren, um so helleuchtender war auch die Brennflamme. Das Benzol war deshalb eine willkommene Beimischung, welche bei der Verbrennung durch Ausscheiden von glühendem Kohlenstoff ein helleuchtendes Flammenbild ergab. Diese Eigenschaft wird übrigens heute verwendet, um den »Durchbruch« des Benzols in den Aktivkohlefiltern nachzuweisen (s. unten).

Die Erfindung des Glühstrumpfes durch Auer von Welsbach brachte insofern eine Änderung, als es von da ab auf die Flammentemperatur und nicht auf die selbstleuchtenden Eigenschaften des Gases ankam. Das Benzol wurde sogar als störend empfunden, da sich in dem Glühstrumpf Kohlenstoffabscheidungen unliebsam bemerkbar machten. Die Entwicklung war also folgende:

Zunächst wurde das Gas mit möglichst viel Benzol versehen, d. h. es wurden zum Teil außer der von Beginn an vorhandenen Benzolmenge noch weiteres Benzol oder ähnliche Kohlenwasserstoffe durch Karburierung zugegeben. Nach Einführung des Auerstrumpfes unterließ man die Zugabe von Benzol und entleuchtete die Flamme durch Einführung des Bunsenbrenners mit Hilfe von Primärluft.

Die Weiterentwicklung der Benzolgewinnung wurde durch das Bedürfnis der Wehrtechnik im Kriege beeinflusst. Von 1915 ab wurden in den größeren Gaswerken von den Kriegsministerien Entölungsanlagen errichtet, mit Hilfe derer neben dem Benzol das für die Sprengstofftechnik wichtige Toluol gewonnen wurde. Etwa im gleichen Zeitpunkt dieser Entwicklung wurde das Steinkohlengas, welches bis dahin so abgegeben wurde, wie es bei der Entgasung anfiel, mit Wassergas versetzt, wodurch der Heizwert auf etwa 4300 bis 4200 gesenkt wurde. Die Zugabe von Wassergas erhöhte die Flammentemperatur, dies zeigte sich wiederum in einem günstigen Einfluß auf die Lichtwirkung bei Verwendung von Glühstrümpfen. Nach Beendigung des Krieges hatten die meisten Gaswerke die Benzolerzeugung wieder verlassen, so daß 1925 über 40 Werke mit Benzolerzeugungsanlagen die Benzolgewinnung nicht mehr ausübten¹⁾. Im Gegensatz zu Deutschland war die Entwicklung der Benzolindustrie in England stark aufstrebend²⁾, obwohl dort die Verhältnisse nicht viel anders lagen als bei uns. Die Ursache kann nur darin zu suchen sein, daß die Gesichtspunkte bei den Überlegungen über die Wirtschaft-

¹⁾ Rundfrage des DVGW, Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 15.

²⁾ W. Irwin, Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 648.

lichkeit der Benzolgewinnung andere waren¹⁾). So wurde u. a. die Benzolgewinnung als eine ausgesprochene Kriegsmaßnahme aufgefaßt, welche — da in der Notzeit durchgeführt — Rücksichten auf Wirtschaftlichkeit nicht nehmen konnte.

Die entöhlenden Gaswerke standen angeblich auf Grund ihrer Erfahrungen auf dem Standpunkt, daß die Entöhlung, sobald Interessen der Allgemeinheit nicht mehr in Frage kommen, wieder aufgegeben werden müßte, und zwar ganz abgesehen von allgemeinen lästigen Begleiterscheinungen, z. B. Entleuchtung sowie Rostbildung in den Zuleitungen, aus rein wirtschaftlichen Gründen und lieber heute als morgen. Wir führen diese Ansichten auf, weil wir, wie im folgenden gezeigt wird, heute auf dem gegenteiligen Standpunkt stehen.

Der Treibstoffbedarf ist in Deutschland seit der Machtergreifung durch den Nationalsozialismus außerordentlich stark beeinflusst worden. Der Aufschwung, welchen der Kraftverkehr und die Kraftwagenindustrie in den Jahren 1933 bis heute genommen haben, erfordert Anspannung aller Kräfte, um die Steigerung des Treibstoffbedarfes zu erreichen²⁾. Die Verbrauchszahlen für Treibstoff sind in Deutschland im Vergleich zu anderen Ländern, obwohl hier seit 1933 eine bedeutende Steigerung eingetreten ist, noch recht gering. 1935 betrug der Treibstoffverbrauch je Kopf der Bevölkerung in Deutschland rd. 52 l, während auf Frankreich für das Jahr 1934 85 l, auf England 144 l und auf die Vereinigten Staaten 609 l je Kopf der Bevölkerung entfallen. Bei einer ähnlichen Entwicklung, wie sie in Deutschland erwartet werden darf, muß auch der einheimischen Treibstoffgewinnung größte Beachtung geschenkt werden. Die Gewinnung von Benzol betrug im Jahre 1933 für die Gaswerke 20000 t. 1936 ist dieser Wert auf rd. 39000 t³⁾ gestiegen. Da der Kohlenverbrauch im Jahre 1935 6,5 Millionen t betrug und davon ungefähr 90%, also etwa 5,6 Millionen t, in großen und mittleren Gaswerken zur Entgasung gebracht worden sind, muß hier noch eine weitere Steigerung der Benzolgewinnung durchführbar sein. Als Mindestmenge können rund etwa 45000 t Benzol angenommen werden. Dabei ist davon abgesehen worden, daß die Gaswerke durch Koksfahrt zwecks verstärkter Deckung des Koksbedarfes einen noch höheren Kohlendurchsatz erreichen können.

2. Die Wirtschaftlichkeit der Benzolgewinnung.

Die Berechnung des Selbstkostenpreises des Benzols bewegte lange Zeit die Fachwelt, wobei vielfach von irrigen Voraussetzungen ausgegangen wurde. Es war falsch, den Verkaufspreis des Gases zu unterlegen,

¹⁾ W. Bertelsmann, Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 1.

²⁾ Vortrag Schumacher, Frankfurt a. M. Sitzung des Teerausschusses am 16. 2. 37.

³⁾ Lingens, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 361.

und es war ebenso abwegig, von einem entgangenen Gewinn für die Mehrerzeugung an benzolhaltigem Mischgas zu sprechen. Wenn die Möglichkeit besteht, mehr Gas zu erzeugen, so ist dabei noch lange nicht die Möglichkeit vorhanden, mehr Gas zu verkaufen. Man darf deshalb auch von entgangenem Gewinn durch Mehrerzeugung von benzolhaltigem Mischgas nicht sprechen¹⁾.

Es sei zunächst von der nationalwirtschaftlichen Bedeutung der Treibstoffgewinnung und damit der Notwendigkeit der Benzolerzeugung im eigenen Lande abgesehen und im nachfolgenden nur die werks- bzw. volkswirtschaftliche Seite der Benzolgewinnung in Erwägung gezogen. Dabei geht man vorteilhaft davon aus, daß man das Benzol als höchstwertigen Bestandteil des Gases für sich betrachtet und aus diesem Benzol ein Mischgas herstellt, wobei so viel Wassergas zugegeben wird, daß z. B. der in Deutschland geforderte Normheizwert von 4200 kcal entsteht. Ein Teil des Stadtgases besteht dann aus einer Benzol-Wassergas-Mischung von 4200 kcal. Wird das Benzol aus dem Gas entnommen, so muß an Stelle dieses Benzol-Wassergas-Anteiles ein anderes Gas erzeugt werden, das diesen Anteil ersetzt. Entsprechend der üblichen Herstellungsart für Stadtgas wird man diesen Anteil durch eine Mischung von Steinkohlengas mit Wassergas ersetzen. Man muß also jeden m³ Mischgas, den man früher aus Benzol erzeugt hat, durch 1 m³ eines Mischgases ersetzen, der aus entbenzoliertem Steinkohlengas und Wassergas besteht. Da die Kosten für die Herstellung von Steinkohlengas sowohl wie für Wassergas bekannt sind, können diese in eine solche Rechnung eingesetzt werden. Die Rechnungsgrundlage²⁾ läßt sich wie folgt darstellen:

$$\text{entnommene Benzolmenge} \times \text{Benzolpreis} + \text{Wassergasmenge} \times \text{Wassergaspreis} = \text{entbenzolierte Steinkohlengasmenge} \times \text{Steinkohlengaspreis} + \text{Wassergasmenge} \times \text{Wassergaspreis}.$$

Die rechte und linke Seite dieser Gleichung ergibt ein Mischgas von — wie hier angenommen sein soll — 4200 kcal/m³. Einzig und allein der Preis für das Benzol ist hier nicht bekannt. Da dieser nach den vorangehenden Ausführungen gesucht wird, kann er mit Hilfe dieser Berechnung unter Einsatz der Bekannten erhalten werden.

Für das Benzol als Mischung der Benzolhomologen kann ein »Molekular-Gewicht« von 89 eingesetzt werden³⁾. Der Heizwert beträgt

¹⁾ R. Geipert, Gas- und Wasserfach 68 (1925), S. 90.

²⁾ R. Mezger, Gas- und Wasserfach 76 (1933), S. 776.

³⁾ »Molekular-Gewicht« kann für eine Mischung streng wissenschaftlich genommen nicht angegeben werden. Im allgemeinen wurde bisher für das Benzol das tatsächliche Molekulargewicht mit 78 eingesetzt. Da jedoch außer Benzol auch Toluol und Xylol vorhanden sind, so müssen diese mitberücksichtigt werden, was im vorliegenden Fall geschehen ist.

10065 kcal/kg und 38200 kcal/Nm³ Benzoldampf. Die nachfolgende Berechnung wurde mit Hilfe der Mischungsregel durchgeführt¹⁾.

Zunächst soll festgestellt werden, wieviel Benzoldampf und Wassergas notwendig sind, um 1 Nm³ Mischgas von 4200 kcal zu erzeugen (1). Weiter muß ermittelt werden, wieviel Steinkohlengas und Wassergas nötig ist, um ebenfalls wieder 1 Nm³ Mischgas des gleichen Heizwertes zu erhalten (2).

$$\begin{array}{r}
 1. \quad 38200 \left\{ \begin{array}{l} 4200 \\ 2700 \end{array} \right. \begin{array}{l} 1500 = 0,04 \text{ Nm}^3 \text{ Benzoldampf} \\ 34000 = 0,96 \text{ Nm}^3 \text{ Wassergas} \\ \hline 35500 = 1,00 \text{ Nm}^3 \text{ Mischgas.} \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 2. \quad 4900 \left\{ \begin{array}{l} 4200 \\ 2700 \end{array} \right. \begin{array}{l} 1500 = 0,68 \text{ Nm}^3 \text{ Steinkohlengas entbenz.} \\ 700 = 0,32 \text{ Nm}^3 \text{ Wassergas} \\ \hline 2200 = 1,00 \text{ Nm}^3 \text{ Mischgas.} \end{array}
 \end{array}$$

Es ergibt sich nach obigem folgende Gleichung:

$$\begin{aligned}
 0,04 \cdot x + 0,96 \cdot b &= 0,68 \cdot a + 0,32 \cdot b \\
 x &= \frac{0,68 \cdot a - 0,64 \cdot b}{0,04}
 \end{aligned}$$

Darin sind: a) = die Herstellungskosten für Steinkohlengas je Nm³,
 b = die Herstellungskosten für Wassergas je Nm³,
 x = die Kosten für das Benzol.

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich bei Bekanntsein der Herstellungskosten für Wassergas und Steinkohlengas die Einsatzkosten für das Benzol errechnen. In vielen Fällen werden die Herstellungskosten für das Wassergas, für den m³ betrachtet, niedriger sein wie die des Steinkohlengases. Das Ergebnis wird dann negativ, so daß sich die Entnahme von Benzol aus dem Steinkohlengas sogar ohne Berücksichtigung eines Gewinnes nach der Aufarbeitung zu Rohbenzol oder Motorenbenzol auf die Gaserzeugung verbilligend auswirkt. Sind z. B. die Herstellungskosten

für das Wassergas a = 1,769 Pf.,
 für das Steinkohlengas b . . . = 2,117 Pf.,

so ergibt sich nach Einsatz in die obige Gleichung — 3,48 Pf.

3. Kohlenaufwand, Koks- und Stadtgasanfall bei Benzolentnahme aus dem Gas.

Da aus 1 m³ Steinkohlengas durchschnittlich 28 g Benzol entnommen werden können, so entsprechen diese etwa 0,007 m³ Benzoldampf

¹⁾ Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln. 41.—45. Aufl. S. 131.

welche mit Wassergas gemischt $0,175 \text{ m}^3$ Mischgas von 4200 kcal ergeben.
An entbenzoliertem Steinkohlengas verbleiben:

$$1,000 - 0,007 = 0,993 \text{ m}^3.$$

Aus diesen können $1,455 \text{ m}^3$ Mischgas von 4200 kcal hergestellt werden.
Man erhält demnach aus 1 m^3 nicht entbenzoliertem Steinkohlengas:

$$1,455 + 0,175 = 1,630 \text{ m}^3$$

nicht entbenzoliertes Mischgas von 4200 kcal.

Da, wie bereits oben erwähnt, die Gaserzeugung sich nach dem Verbrauch richtet, so muß die hergestellte Mischgasmenge im einen wie im anderen Fall gleich groß sein. Auf $1,630 \text{ m}^3$ Mischgas kommen $0,175 \text{ m}^3$ eines Mischgases aus Benzol und Wassergas; auf 1 m^3 Mischgas sind das $0,107 \text{ m}^3$, d. h. es müssen bei Benzolentnahme rd. 11% mehr Kohle durchgesetzt werden.

Bei der Nichtentbenzolierung sei die Ausbeute an Steinkohlengas je t Kohle 300 m^3 . Der anfallende Koks betrage in diesem Fall 700 kg. Sollen insgesamt 1000 m^3 Gas erzeugt werden, so würde sich bei der Belassung von Benzol im Gas (Steinkohlengasheizwert 5180 kcal) folgendes Bild ergeben:

$$\begin{array}{r} 5180 \diagdown \\ 4200 \diagup \\ 2700 \diagdown \end{array} \begin{array}{l} 1500 = 605 \text{ m}^3 \text{ Stg nicht entbenzoliert} \\ 980 = 395 \text{ m}^3 \text{ Wg} \\ \hline 2480 = 1000 \text{ m}^3. \end{array}$$

Es müssen demnach 605 m^3 Steinkohlengas aus 2020 kg Steinkohle und 395 m^3 Wassergas aus 237 kg Koks erzeugt werden. Zur Herstellung derselben Gasmenge, jedoch bei Benzolentnahme, werden benötigt¹⁾:

$$\begin{array}{l} 682 \text{ m}^3 \text{ Stg aus 2290 kg Steinkohle,} \\ 318 \text{ m}^3 \text{ Wg aus 191 kg Koks.} \end{array}$$

Die Mehrkoksmenge, welche

1. durch die Mehrentgasung der Kohle und
2. durch die Wenigervergasung von Koks

entsteht, ist nachfolgend berechnet:

a) ohne Benzolentnahme:

$$\begin{array}{l} 1. \text{ Koks aus Kohle: } 70\% \text{ aus } 2020 \text{ kg } 1415 \text{ kg} \\ 2. \text{ Koks zu Wassergas: } 395 \cdot 0,6 \dots \underline{237 \text{ kg}} \\ \text{Verfügbare Koksmenge} \dots \dots \dots \underline{1178 \text{ kg}} \end{array}$$

b) mit Benzolentnahme:

$$\begin{array}{l} 1. \text{ Koks aus Kohle: } 70\% \text{ aus } 2290 \text{ kg } 1605 \text{ kg} \\ 2. \text{ Koks zu Wassergas: } 318 \cdot 0,6 \dots \underline{191 \text{ kg}} \\ \text{Verfügbare Koksmenge} \dots \dots \dots \underline{1414 \text{ kg}} \end{array}$$

¹⁾ Vgl. auch S. 113, Mischungsrechnung (2).

Es fallen demnach 20% mehr Koks an, wenn dem Gas das Benzol entzogen wird.

Diese Überlegungen wurden deshalb so ausführlich dargelegt, weil sie für die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Benzolentnahme ausschlaggebend sind. Das Ergebnis dürfte für die meisten Werke günstig ausfallen. In einigen Sonderfällen würde sogar schon die Herausnahme aus dem Steinkohlengas ohne weitere Aufarbeitung zu Motorenbenzol wirtschaftlich sein, weil die Herstellung von Stadtgas dadurch verbilligt wird. Es lassen sich noch andere Berechnungsweisen aufführen, die die Wirtschaftlichkeit der Benzolgewinnung begründen. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die diesbezügliche Literatur^{1) 2)}.

4. Beeinflussung der Benzolausbeute bei der Entgasung.

a) Begriff.

Der Gehalt und die Zusammensetzung des Benzols im Steinkohlengas ist weitgehend von der Kohle und den Entgasungsbedingungen abhängig. Je mehr flüchtige Anteile in einer Kohle vorhanden sind, um so mehr werden auch Benzolkohlenwasserstoffe gewonnen werden können. Der Einfluß der Entgasungszeit zeigt sich in der Ausbeute an Benzol, wobei der Aufenthalt der Gase in der Kammer eine bedeutende Rolle spielt. Über die Vorgänge bei der Entgasung ist an anderer Stelle ausführlich berichtet, so daß hier nur die für die Benzolherzeugung wichtigen Einzelheiten näher betrachtet werden sollen.

Bei verhältnismäßig langen Ausstehzeiten ist die Bildung von Kohlenwasserstoffen größer, da die Kammertemperaturen die als Höchstwert für die Benzolgewinnung erkannte Höhe von 850° nicht bedeutend überschreiten. Bei den höheren Temperaturen dagegen zersetzen sich die bereits gebildeten Kohlenwasserstoffe an den heißen Kammerwänden, wobei sich Graphit abscheidet und außerdem die Naphthalinsynthese einsetzt. Bei niederen Kammertemperaturen und namentlich bei den Vertikalöfen³⁾ findet man einen verhältnismäßig hohen Anteil an Paraffin Kohlenwasserstoffen nach Art des Benzins.

Die Ofentemperaturen haben aber nicht nur auf die Menge, sondern auch auf die Zusammensetzung des Benzols Einfluß. Man findet z. B. bei langen Garungszeiten, daß der Toluolgehalt bis auf die doppelte Höhe ansteigt gegenüber den Bedingungen bei kurzer Ausstehzeit. Der Grund hierfür liegt darin, daß der Abbau des Toluols bei höherer Ofentemperatur stärker ist als der des Benzols. Bei 800° beträgt der Verlust

¹⁾ Deneke, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 6.

²⁾ H. Kemmer und G. Bauer, Gas- und Wasserfach 73 (1930), S. 511.

³⁾ H. Hollings, The Economics of Benzole Extraction in the Gas Industry. Weltkraftkonferenz-Bericht Nr. 77, Berlin 1930.

an ursprünglich vorhandenem Toluol schon etwa 12%¹⁾. Da die meisten Kokereiöfen mit verhältnismäßig kurzer Ausstehtzeit fahren und damit hochoverhitzte Gassammelräume besitzen, ist hier die Gefahr der Zersetzung und damit Verringerung der gebildeten Benzoldämpfe nicht unbedeutend. Man hat deshalb nach Verfahren gesucht, die trotz der ungünstigen Bedingungen in der Kammer eine erhöhte Benzolausbeute ermöglichen sollen.

b) Das Stillsche Verfahren.

Beim Stillschen Verfahren²⁾ werden die sich bildenden Gase, die den größten Teil der Kohlenwasserstoffe enthalten, durch die Teerhaft nach innen abgesaugt und in einer besonderen Vorlage gesammelt. Zu diesem Zweck werden kurz nach dem Füllen des Ofens von der Ofendecke aus etwa 10 senkrechte Löcher in den Kohlekuchen eingestoßen. Diese Löcher werden mit Abzugsröhren, die etwa 300 mm tief in die Kohle hineinreichen, versehen. Eine Sammelleitung verbindet alle diese Rohre für das Innengas und führt sie zu einer besonderen Vorlage. Die »Außengase«, die den normalen oberen Abzugskanal des Ofens durchziehen, gelangen in die auch sonst vorhandene Vorlage. Durch entsprechenden Unterdruck auf die Vorlage für die Innengase kann hier ein großer Teil des Gesamtgases unter Schonung der Kohlenwasserstoffe als »Innengas« abgesaugt werden. Die Benzolausbeute soll sich dabei um 30 bis 40% steigern. Aus denselben Gründen, wie wir das bei den Vertikalöfen beobachten können, wird hierbei ein Teil der gebildeten Kohlenwasserstoffe paraffinartiger Natur sein.

c) Das Goldschmidtsche Verfahren.

Ein anderer Weg wird von Goldschmidt³⁾ vorgeschlagen. Dieser geht von der Erkenntnis aus, daß die Gase, welche sich nahe dem Steigrohr aus der Kohle entbinden, infolge ihres kurzen Weges zum kühleren Steigrohr eine größere Benzolmenge enthalten wie die, welche von den Steigrohren weiter entfernten Stelle der Ofenkammer kommen und über die ganze Kammerlänge Gelegenheit hatten, mit den glühenden Kammerwänden in Berührung zu kommen. Wenn dem gesamten Gas jedoch die Möglichkeit gegeben wird, sofort in kühlere Zonen abzufließen, so werden sich keine Zersetzungserscheinungen mehr zeigen können. Man hat zu diesem Zweck einen besonderen Gasabfuhrkanal geschaffen, der, da er über der Beheizung liegt, auch keine übermäßig hohen Temperaturen annehmen kann. Dieser Kanal nimmt auf seiner ganzen Länge die aus dem Kokskuchen ausströmenden Gase auf und führt sie dem Steigrohr zu. Damit die Gase auch wirklich den gewünscht-

¹⁾ L. Nettlebusch und A. Jenkner, Glückauf **70** (1934), S. 1167.

²⁾ DRP. Anm. St. 730; F.P. 707568; E.P. 351872.

³⁾ Öl und Kohle **2** (1934), S. 56; A. Thau, Brennstoff-Chemie **15** (1934), S. 41.

ten Weg durch den Deckenkanal über die ganze Ausdehnung des Koks-kuchens nehmen, sind die Durchbrechungen, die das Gas zu dem Decken-kanal führen, ihrer Größe nach abgestuft (Abb. 27). Die Abstufung ist

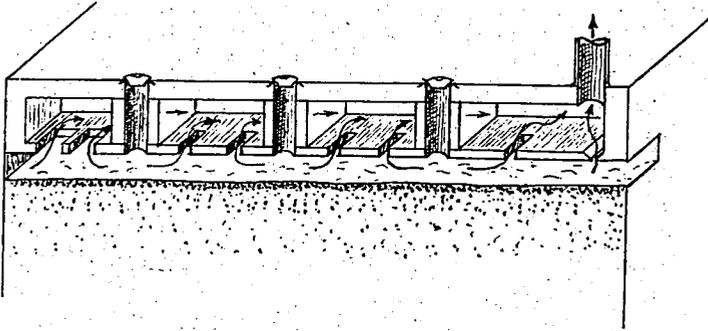


Abb. 27. Deckenkanal nach Goldschmidt.

derart, daß an der dem Steigrohr abgewandten Seite die Öffnungen am größten sind und in Richtung auf das Steigrohr zu schmaler werden¹⁾. Die Benzol ausbeuten sollen dabei 10 bis 12% höher werden als ohne den Deckenkanal. Bei einer Ausbeute von 8 kg Rohbenzol je t Kohle steigt

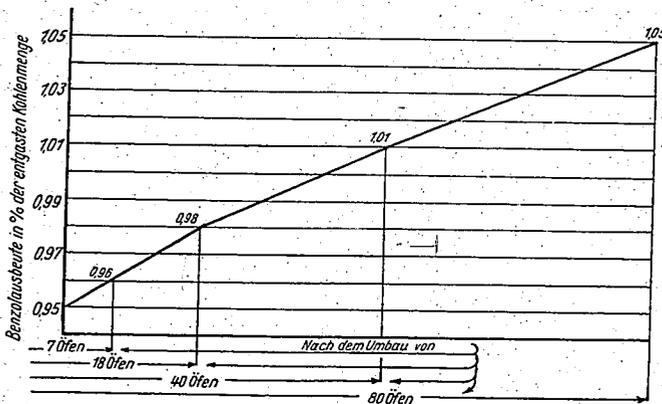


Abb. 28. Steigerung des Benzol ausbringens durch Einbau von Deckenkanälen.

demnach dieser Wert auf 8,8 kg. Wird ein Preis von 0,25 RM. je kg Rohbenzol angenommen, so erhöhen sich die Einnahmen um etwa 0,20 RM. Bei entsprechenden Jahresdurchsätzen an Trockenkohle bei neuzeitlichen Kokereien können dabei Mehreinnahmen bis zu 100000.— RM. erwartet

¹⁾ A. Thau, Brennstoff-Chemie 15 (1934), S. 43.

werden: Die Kosten für die Einrichtung des Goldschmidt-Verfahrens werden mit 500,— bis 600,— RM. je Ofenkammer angegeben, wovon etwa 180,— RM. auf Löhne entfallen. Selbstverständlich lassen sich diese Kosten verringern, wenn schon bei neu zu erbauenden Koksöfen der Gaskanal mit eingebaut wird. Die Abb. 28 zeigt die Steigerung der Benzolausbeute, die bei allmählichem Umbau von insgesamt 80 Öfen erreicht worden ist. In ähnlicher Weise bewirkt das Stöter-Tilmann-Verfahren eine Steigerung der Benzolausbeute¹⁾.

Der Einbau von Deckenkanälen verfolgt also den Zweck, die Destillationsgase möglichst rasch aus der heißen Zone herauszubringen, um eine Zerstörung der Kohlenwasserstoffe zu vermeiden. Im Gegensatz zu dieser Ansicht wurde festgestellt, daß durch Kracken der Destillationsgase eine Steigerung des Benzolausbringens erreicht werden kann²⁾. Laboratoriumsversuche zeigten nämlich, daß eine Steigerung des Benzolausbringens bei zusätzlicher Krackung der Destillationsgase möglich ist und daß die höchsten Benzolausbeuten bei Temperaturen von 800 bis 850° erhalten werden können. Die Steigerung der Benzolausbeute beträgt etwa 15%, während die Teerausbeute um etwa 8% zurückgeht. Die verwendete Kohle war eine Kokskohle mit 22,3% flüchtigen Anteilen.

d) Das Otto-Verfahren.

Ein weiteres, von Otto ausgearbeitetes Verfahren³⁾ beruht darauf, daß mehrere Ofenkammern während der Entgasung der Kohle untereinander in Verbindung stehen. Infolge der allgemein üblichen Überschneidung der Ausstehzeiten der Öfen wird ein Teil der Kammern in dem ersten Entgasungsabschnitt, ein weiterer Teil in dem letzten Zeitabschnitt stehen. Das Steinkohlengas, das in den letzten Stunden sich aus der Kohle entwickelt, wird in dem oberen Teil der Kammern besonders ungünstige Bedingungen vorfinden, da die freie Oberfläche der Seitenwände durch das geringer werdende Volumen des zusammensitzenden Kokses größer wird. Die in der ersten Zeit der Entgasung stehenden Kammern dagegen bringen einen großen Teil Wasserdampf mit sich und sind außerdem ihrer Menge nach sehr groß. Sie haben deshalb eine verhältnismäßig geringe Berührungszeit mit einer noch kleineren heißen Decken- und Wandfläche. Werden diese Gase aus der ersten Entgasungsperiode über eine Kammer geleitet, welche in der letzten Periode der Ausstehzeit sich befindet, so wird dort eine weitgehende Kühlung der Kammerwände eintreten. Dadurch ist einer Zerstörung der Kohlenwasserstoffe aus den Gasen der Kammer der letzten Periode an den heißen Wänden ein Riegel vorgeschoben.

¹⁾ W. Busch, A. Colin und H. Schmitz, Glückauf 63 (1933), S. 490.

²⁾ L. Nettlebusch und A. Jenkner, Glückauf 7a, (1934), S. 1165.

³⁾ Eigene Versuche.

Zur Durchführung dieser Versuche ist es notwendig, daß außer der Normalvorlage eine weitere Gasauffangvorrichtung vorhanden ist. Da wir dieses letztere Verfahren praktisch ausgeprobt haben, soll an Hand von Abb. 29 eine nähere Beschreibung unter Angabe der Ergebnisse erfolgen.

Bei 12stündiger Ausstehzeit sei der Ofen 27 in der 8. Stunde seiner Gasungszeit. Der Ofen 28 sei frisch gefüllt worden. Die dort freiwerdenden Gase werden über die Vorlage B nach dem Ofen 27 geleitet, wobei eine entsprechende Drosselung des Ofens 28 nach der Vorlage A nur einem kleinen Teil des Steinkohlengases den Übergang nach dort erlaubt.

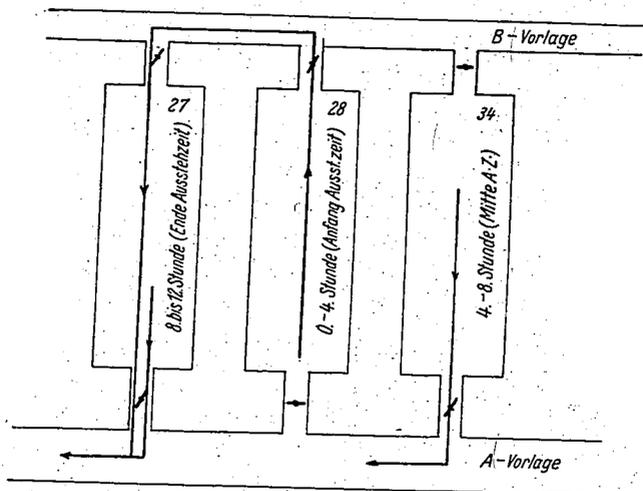


Abb. 29. Gasabführung über 2 Vorlagen zwecks Steigerung der Benzol ausbeute.

Die Hauptmenge der Gase durchwandert den Ofen 27 und gelangt nach der Vorlage A. Dasselbe Verfahren wird dann auf die Öfen 28 und 34 angewandt, sobald der erstere in das letzte Viertel seiner Ausstehzeit hineinkommt. Die Wirkung auf die Temperatur im Gassammelraum ist in der Abb. 30 aufgezeichnet, wobei die außerordentliche Kühlwirkung durch die gestrichelten Kurven gegenüber der ausgezogenen die nachstehend aufgeführte Benzolsteigerung erklärlich macht.

Die erwähnte Mehrausbeute an Benzol ergibt sich aus dem Befund des Benzolgehaltes beim Normalbetrieb und bei der Kühlung der Kammer durch Überleiten von Fremdgas. Es wurden bei Normalbetrieb 26,08 g je Nm³, beim Betrieb mit der sog. B-Vorlage 29,32 g/Nm³ festgestellt. Der Mehrgehalt beträgt 3,24 g/Nm³ und entspricht einer Mehrausbeute von 12,4%. Auf diese Weise wurde bis etwa 15% mehr Benzol gefunden. Die Ausbeutesteigerung ist jedoch nicht bei jeder Kohle

gleich. Dabei scheint jener bituminöse Anteil der Kohle mit ausschlaggebend zu sein, welcher auch die Koksqualität maßgeblich beeinflusst. Es wurde nämlich gefunden, daß die Kohlen, die einen guten Koks geben, für dieses Otto-Verfahren besonders geeignet sind, da dort die

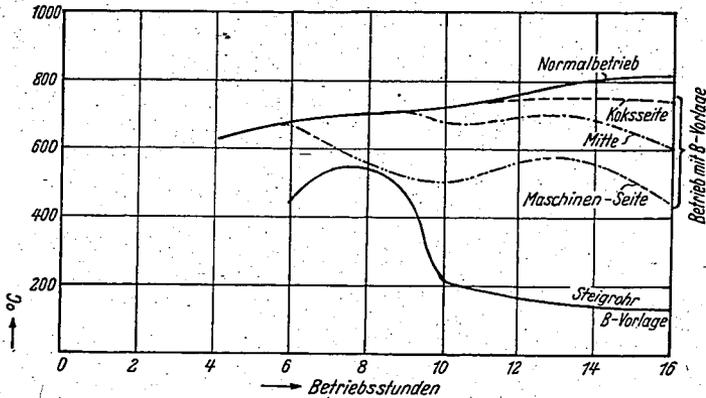


Abb. 30. Erniedrigung der Ofentemperaturen beim Betrieb mit 2 Vorlagen.

höchste Benzolausbeute nachgewiesen werden konnte. Nach dem oben Gesagten wird auch die Beschaffenheit des Benzols, d. h. seine Zusammensetzung, sich gegenüber dem auf die normale Weise erzeugten Benzol unterscheiden. Es ist nach den obigen Ausführungen zu erwarten, daß die Toluolmenge ebenfalls größer wird.

e) Beurteilung dieser Verfahren.

Die Ergebnisse, welche durch die Beeinflussung der Benzolausbeute bei der Verkokung erhalten worden sind, werden sehr verschieden beurteilt. Der Grund hierfür läßt sich vielleicht in der verschiedenartigen Kohle, die zur Verarbeitung gelangt, finden. Bei einer Kokskohle mit 18,2% flüchtigen Bestandteilen wurden z. B. bei der Deckenabsaugung keine wesentlichen Unterschiede gegenüber der Normalabsaugung gefunden¹⁾. Bei Versuchen mit Innenabsaugung hat sich im Gegensatz hierzu ein bedeutendes Mehrausbringen an Benzolvorprodukt ermitteln lassen. Diese beobachteten Abweichungen können ihren Grund in besonderen Betriebsbedingungen und, wie schon gesagt, in der Beschaffenheit der Kokskohle haben. Wir weisen ganz besonders darauf hin, daß erst der Versuch über die Vor- und Nachteile dieser oder jener Methode entscheidet. Es ist daher bedenklich, Einzelergebnisse, welche unter besonderen Betriebsbedingungen zu Erfolgen führen, ohne gründliche Prüfung auf andere Betriebe zu übernehmen.

¹⁾ W. Litterscheidt und W. Reerink, Glückauf 71 (1935), S. 461.

5. Praktische Durchführung der Herausnahme des Benzols aus dem Gas.

Im Gegensatz zu der ursprünglichen Entwicklung der Benzolgewinnung werden heute die größten Benzolmengen aus dem Gas und nicht mehr aus dem Teer entnommen. Aus der Steinkohle kann insgesamt 1% ihres Gewichtes an Benzol erzeugt werden. Es finden sich dann etwa 6 bis 8% der Gesamtbenzolmenge im Teer und 92 bis 94%, d. h. die überwiegende Menge, im Steinkohlengas. Als Waschmittel wurden schon frühzeitig Teeröle von mittel- bis hochsiedender Fraktionszusammensetzung verwendet. Dieses Verfahren hat sich so gut bewährt, daß auch heute noch die größte Benzolmenge aus dem Gas mit Hilfe von Teeröl entnommen wird. Auch die Tiefkühlung unter gleichzeitiger Gasverdichtung führt zur Ausscheidung der Kohlenwasserstoffe. In manchen Fällen wird auch dieses Verfahren in der Praxis angewandt. In England wird vielfach an Stelle von Teeröl Mineralöl zur Herausnahme des Benzols verwendet. Auch in Deutschland machen einige Werke von diesem vorteilhaften Waschverfahren Gebrauch. Die Anwendung von Karbölölen und Kresolölen wurde in Frankreich empfohlen und durchgeführt¹⁾. Es soll dort festgestellt worden sein, daß die Aufnahmefähigkeit des Kresols für Benzol die doppelte bis dreifache ist. Diese Angabe wird jedoch durch neuere Untersuchungen widerlegt²⁾. Als weiteres Waschmittel sei noch das Tetralin genannt, das zweifellos infolge seines niederen Molekulargewichtes Vorteile bieten wird. Andererseits hat das Tetralin einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck, wodurch namentlich bei höheren Temperaturen ein wirtschaftlich untragbarer Verlust durch Übergang der Tetralindämpfe in das Gas eintritt.

Neuerdings werden außer flüssigen Waschmitteln auch feste Stoffe zur Anwendung gebracht. Entsprechend den Vorgängen bei der Gewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln, namentlich in der Gummiaufarbeitung, kommt hierfür die Aktivkohle und das Silikagel in Frage. Hauptsächlich die Aktivkohle setzt sich im sog. Benzorbonverfahren immer mehr durch. Dies hat seinen Grund in dem verhältnismäßig hohen Aufnahmevermögen der Aktivkohle für Benzol, die im Gegensatz zu Silikagel höher ist. Wir beschreiben im nachfolgenden das Waschölverfahren mit der Unterteilung in Teeröl, Mineralöl, Braunkohlenteeröl und das Aktivkohleverfahren. Da die Verwendung von Silikagel keine grundsätzlichen Besonderheiten gegenüber dem Aktivkohleverfahren besitzt, soll dieses im Zusammenhang an den betreffenden Stellen miterwähnt werden. Die Benzolgewinnung durch Tiefkühlung hat bis jetzt nur in Kokereien Anwendung gefunden, wo sie durchaus befriedigend arbeitet. Wir werden auch auf dieses Verfahren kurz eingehen, da in besonderen Fällen auch in Gaswerken von der Benzolgewinnung durch Auskühlung Gebrauch gemacht werden kann.

¹⁾ F.P. 502957; Zerbe, Brennstoff-Chemie 3 (1922), S. 106.

²⁾ K. Bunte und E. Frei, Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 273.

B. Die Gewinnung des Benzols mit Hilfe von Waschölen.

1. Die verwendbaren Waschölsorten.

Die hier in Betracht kommenden Öle sind das Teeröl, das Mineralöl nach Art des Gasöles und das Braunkohlenteeröl.

2. Benzolaufnahme in Waschölen.

Die Aufnahme des Benzols in den Waschölen ist ein rein physikalischer Vorgang. Es handelt sich also um keine chemische Bindung des Benzols an das Öl¹⁾ 2). Dies ist für die theoretische Beurteilung der Aufnahmefähigkeit von Benzol in Waschölen bedeutungsvoll. Durch Bestimmung des Dampfdruckes von Benzol im Waschöl hat man feststellen können, daß zwischen dem Benzol im Gas und dem Benzol im Waschöl bei bestimmter Temperatur Gleichgewicht vorhanden ist. Diese Gleichgewichtsbedingungen sind im Absorptionsgesetz von Henry-Dalton ausgedrückt. Nach diesem Gesetz löst sich ein Gas in einem Lösungsmittel so lange, bis der Dampfdruck des Gases aus der Lösung gleich dessen Teildruck in der Gasphase ist. Diese Gesetzmäßigkeit erleichtert, wie wir sehen werden, die Beurteilung der Aufnahmefähigkeit von Benzol in Waschöl außerordentlich. Sie ist jedoch nicht allein ausschlaggebend, da noch andere physikalische Eigenschaften des Öles auf die technische Durchführung des Waschölverfahrens mitbestimmend sind.

Die Ermittlung derartiger Dampfdrucke kann nach 2 Methoden, nämlich der dynamischen und der statischen erfolgen. Für die Wahl dieser oder jener Methode ist von Bedeutung, wie groß die zu erwartenden Drucke sind. Bei einer nicht allzu kleinen, an der Quecksilbersäule noch ablesbaren Druckänderung ist die statische Methode die einfachere. Dies trifft für den vorliegenden Fall zu. Durch eine vorteilhafte Anordnung eignet sich für diese Dampfdruckbestimmungen besonders der Bremer-Frohweinsche Tensimeter, bei welchem der jeweils vorhandene Dampfdruck mit einer danebenliegenden Quecksilbersäule, die den Luftdruck anzeigt, in Vergleich gezogen wird³⁾.

Da der Lösungsvorgang von Benzol im Waschöl dem Henry-Dalton'schen Gesetz folgt, so kann das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Gasraum nach der von Planck angegebenen Formel berechnet werden. Diese sog. Plancksche Formel sagt aus, daß bei einer bestimmten Temperatur der Dampfdruck eines gelösten Stoffes p_1 gleich ist dem im Verhältnis der molaren Konzentration c_1 verkleinerten Dampfdruck p_0 eines reinen Stoffes (Benzol) bei dieser Temperatur. Es ist also

$$p_1 = c_1 \cdot p_0$$

¹⁾ Still, Glückauf 52 (1916), S. 805.

²⁾ K. Bunte und E. Frei, Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 273.

³⁾ H. Brückner und H. Gruber, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 897.

worin p_1 der gesuchte Partialdruck des Stoffes a (Benzol),
 c_1 die molekulare Konzentration des Stoffes a (d. h. das Ver-
 hältnis der molaren Anteile des Stoffes a

$$\frac{\% \text{ Gehalt } a}{\text{Molekulargew. } a}$$

zu den molaren Anteilen des Stoffes b (Waschöl)

$$\frac{\% \text{ Gehalt } b}{\text{Molekulargew. } b}) \text{ und}$$

p_0 der Dampfdruck des reinen Stoffes a bei der betreffenden
 Temperatur

ist.

$$p_1 = c_1 \cdot p_0$$

$$p_1 = \frac{Z_0 \cdot m_1}{m_0 \cdot Z_1} \cdot p_0 \quad \dots \quad (1)$$

worin $Z_0 = \% \text{ Benzol,}$

$Z_1 = \% \text{ Waschöl,}$

$m_0 = \text{Molekulargewicht »Benzol«,}$

$m_1 = \text{Molekulargewicht Waschöl,}$

$p_0 = \text{Dampfdruck des »Benzols« bei } t^{\circ}$

bedeuten.

Zur Umrechnung von Druck auf g/Nm^3 dient folgende Gleichung:

$$g = \frac{16,03 \cdot p_1 \cdot m_0}{(273 + t)} \quad \dots \quad (2)$$

Die wirklichen Dampfdrucke des Benzols aus dem Waschöl liegen
 im ganzen etwas höher als diese nach der obigen Gleichung errechnet
 werden können^{1) 2)}. Diese

Teildruckerhöhung gegenüber
 der Berechnung³⁾ läßt sich
 aus Abb. 31 ersehen. Mit
 Hilfe dieser Kurve kann aus
 den errechneten Werten der
 praktisch erreichbare Dampf-
 druck des Benzols aus dem

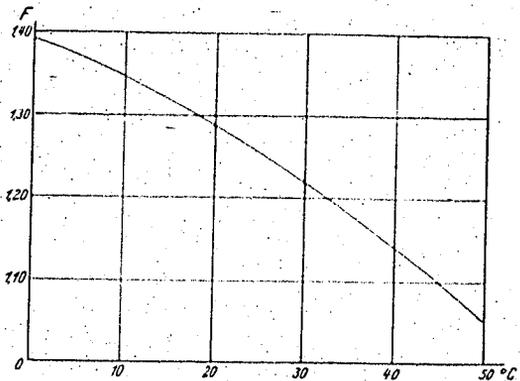


Abb. 31. Teildruckerhöhung des Benzols im Waschöl
 in Abhängigkeit von der Temperatur.

¹⁾ K. Bunte und E. Frei,
 Gas- und Wasserfach 65 (1922),
 S. 273.

²⁾ W. Litterscheidt, Glück-
 auf 60 (1933), S. 4129.

³⁾ Ermittelt aus den Ergeb-
 nissen von K. Bunte und E.
 Frei, s. o.

Waschöl bei den verschiedenen Waschöltemperaturen und dem in Betracht kommenden Molekulargewicht für das Waschöl wie für das ausgewaschene Benzol bestimmt werden. Die im Schrifttum angegebenen Werte sind insofern zu berichtigen, als wohl das mittlere Molekulargewicht des Waschöls richtig angegeben wird, aber für das Benzol vielfach das Molekulargewicht des reinen Benzols in Ansatz gekommen ist.

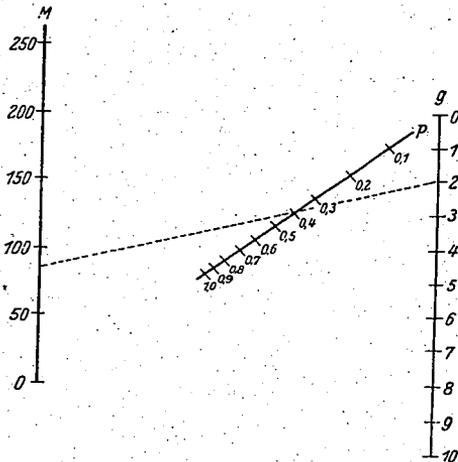


Abb. 32. Ermittlung der Benzolmenge/Nm³.

Zur Auswertung der Beziehungen zwischen Molekulargewicht, Teildruck und Dampfgehalt kann man sich vorteilhaft graphischer Methoden bedienen¹⁾. In Abb. 32 ist ein derartiges Nomogramm dargestellt, das nach der Gleichung

$$g = 44,6 \cdot \frac{M \cdot p}{760 - p}$$

aufgebaut ist.

Darin bedeuten:

M = das Molekulargewicht des Dampfes, also z. B. »Benzol« = 89,

p = Teildruck des Dampfes in Torr,

g = Dampfmenge in g/Nm³.

Durch ein Beispiel soll die Berechnungsweise erläutert sein:

Beträgt der Partialdruck von Benzoldampf 0,4 Torr (p), das Molekulargewicht 89, dann verbindet man in Abb. 6 den Punkt 89 auf der M -Geraden mit dem Punkt 0,4 auf der p -Geraden und verlängert bis zum Schnitt mit der g -Geraden, auf welcher der gesuchte Wert zu 2,0 g/Nm³ abgelesen werden kann. Für die hier in Betracht kommenden Berechnungen kann p und g auch der zehnfache Wert angewandt werden.

In Abb. 33 ist ein weiteres Nomogramm zur Auswertung der Beziehungen zwischen Auswaschung, Waschmittelaufwand, Beladung und Dampfgehalt vor der Absorption gezeigt. Der Aufbau beruht auf der Gleichung:

$$A = \frac{W \cdot b}{g},$$

worin A = die Auswaschung in Prozent des ursprünglich im Gas vorhandenen Dampfes,

W = die aufgewendete Menge an Waschmittel in g,

¹⁾ F. Schuster, Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 951.

b = die Beladung in g/100 g Waschmittel,
 g = Der Dampfgehalt des Gases vor der Absorption in g auf das Nm^3 ,

ist. Bei einer Auswaschung von 95% und einer Beladung des Gases von 28 g/Nm^3 verbindet man den Punkt 95 auf der Geraden A mit dem Punkt 28 auf der Geraden g und verlängert darüber hinaus bis zur

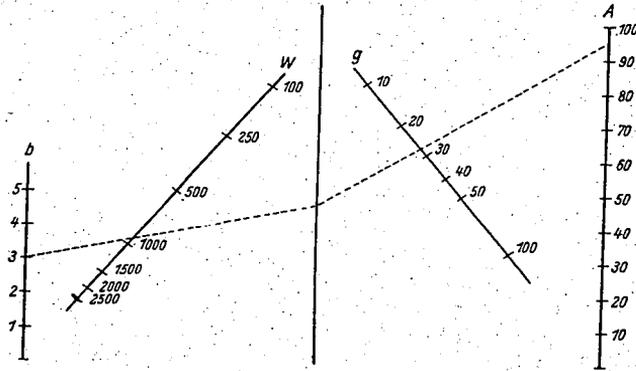


Abb. 33. Beziehungen zwischen Auswaschung, Waschmittelaufwand, Beladung und Dampfgehalt.

Hilfsgeraden. Die Beladung an Waschmittel soll insgesamt 3 g/100 g Waschmittel betragen. Durch Verbindung dieser beiden Punkte findet man als Schnitt auf der Geraden W 900 g Washöl, welche notwendig sind, um die betreffende Benzolmenge aus 1 m^3 Gas zu entnehmen.

Derartige Nomogramme erleichtern die sonst notwendige Rechenarbeit außerordentlich. Auch geben sie rein bildmäßig einen guten Überblick über den Verlauf dieser oder jener Vorgänge bei der Benzolabschwammung¹⁾.

3. Teeröl.

Die Normen für Teeröl zur Benzolwäsche sind in einer Verordnung über die Regelung der Teerwirtschaft niedergelegt. Danach kommen in der Hauptsache 4 Teerölsorten in Betracht. Es ist das sog. 70er-Waschöl, bei welchem bis 200° weniger als 10% und bis 300° mehr als 70% übergehen. Beim 80er- und 90er-Waschöl sind die Bedingungen bis 200° dieselben. Es wird jedoch gefordert, daß bei diesen bis 300° 50 bzw. 90% bei der Destillation übergehen. Das heute wohl am meisten verwendete sog. Solvay-Waschöl hat einen Übergang bis 210° von weniger als 1%, bis 300° mehr als 90%. Im Gegensatz zu den drei zuerst genann-

¹⁾ E. König, Brennstoff-Chemie 12 (1931), S. 412.

ten Ölen darf im Solvayöl kein kristallisierbares Naphthalin mehr vorhanden sein. Der Gehalt an Naphthalin für das 70er- bis 90er-Waschöl soll nicht höher sein als 10%. Satzfreiheit muß in allen Fällen gewährleistet sein.

Für die Bewertung von Teeröl zur Benzolwäsche werden verschiedene Methoden angewandt. Im allgemeinen laufen sie sämtlich darauf hinaus, neben dem Molekulargewicht die Viskosität zu bestimmen. Diese letztere hat für das Waschverfahren nahezu dieselbe Bedeutung wie das Molekulargewicht, da bei einer Verdickung des Öles die Verteilung über die Wascheinbauten unvollkommen wird. Es ist daher zur Bewertung der Ölbeschaffenheit die Viskositätsbestimmung unerlässlich¹⁾. Durch laufende Untersuchungen der Verdickung kann der Verschlechterungsprozeß des Benzolwaschöles verfolgt werden. Hierzu dient das Englische Gerät zur Bestimmung der Viskosität, wobei die Messungen vorteilhaft bei 20° C durchzuführen sind. Zum selben Ziel, nämlich der Viskositätsbeurteilung, führt auch die Zerlegung der Destillation des Benzolwaschöles in die Fraktionen 200 bis 250° und 250 bis 300°. Das umgekehrte Verhältnis dieser Fraktionsprozentage, also Prozente 250 bis 300° zu Prozente 200 bis 250° wird als Verdickungsquotient bezeichnet. Dieser kann für Betriebsöl größer als 1 sein. Für Frischöl soll 1,0 nicht überschritten werden. Bei ein und derselben Teerölsorte kann festgestellt werden, daß der Verdickungsquotient als Funktion der Viskosität linear verläuft, wodurch die Beziehung zwischen Verdickungsquotient und Viskosität nachgewiesen ist. Die im Teeröl sich allmählich steigernde Verdickung wird durch Kondensation und Polymerisation und durch Einwirkung von Sauerstoff und Schwefel auf die Asphaltene des Waschöls gebildet. Diese Ausscheidungen, welche durch einfaches Ausschütteln des betreffenden Teeröles mit Normalbenzin bzw. mit Kristallbenzol erhalten werden können, werden prozentual bestimmt²⁾, wobei aus der Zunahme dieser Waschölasphalte bzw. Peche auf die Alterung des Betriebsöles geschlossen werden kann.

Bemerkenswert scheint der Umstand zu sein, daß im Gegensatz zum normalen Waschöl, Harzöl, also das bei der Aufarbeitung der Blasenrückstände anfallende Öl, Verdickungserscheinungen in weit geringerem Maße zeigt. Das Molekulargewicht dieses Harzöles ist etwa dasselbe wie für das normale Waschöl. Das Blasenrückstandsöl scheint daher zur Benzolwäsche besonders geeignet zu sein³⁾.

Für die Aufnahme von Benzol in Teeröl-Waschöl sind folgende Verhältnisse zu erwarten. Das mittlere Molekulargewicht des »Benzols« kann zu etwa 89 angenommen werden. Als mittleres Molekulargewicht für das Teeröl sei 150 zugrunde gelegt. Nach der auf S. 123 angegebenen

¹⁾ R. Kattwinkel, Brennstoff-Chemie 7 (1926), S. 123.

²⁾ R. Kattwinkel, Brennstoff-Chemie 15 (1934), S. 141.

³⁾ L. Nettlenbusch und A. Jenkner, Glückauf 76 (1934), S. 1165.

Gl. (1) werden diese Werte von 0 bis 40° bis zu einem Gehalt von 6% Benzolhomologen im Waschöl ermittelt und mit Hilfe der Kurve (Abb. 31) berichtigt. Die Dampfdrucke sind aus der letzten Spalte der nachfolgenden Zahlentafel entnommen worden¹⁾:

Zahlentafel 1.

°C	Partialdruck			Gesamtdruck	
	Benzol ber. mm QS	Toluol ber. mm QS	Xylol ber. mm QS	ber. mm QS	gef. mm QS
— 20	3,3	0,3	—	3,6	—
— 10	8,3	0,6	0,2	9,1	—
0	14,9	1,3	0,35	16,5	18
+ 10	25,5	2,4	0,7	28,6	30
+ 20	42,0	4,2	1,3	47,5	51
+ 30	67,7	7,0	2,3	77,0	81
+ 40	100,4	11,3	4,0	115,7	121

Für das Teeröl ergibt sich dann die in Abb. 34 aufgezeichnete Zusammenstellung, mit deren Hilfe entweder vom Benzolteildruck auf den Benzolgehalt im Waschöl oder umgekehrt geschlossen werden kann.

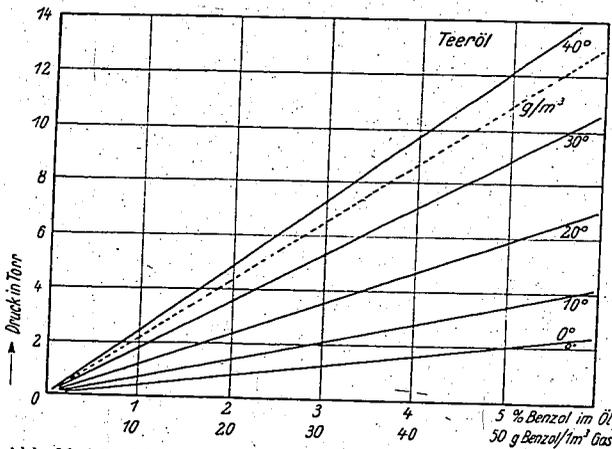


Abb. 34. Beziehung zwischen Benzolteildruck und Benzolgehalt in Teeröl bei 0 bis 40° C.

Die gestrichelte Linie ermöglicht es außerdem, bei Kenntnis des Benzolgehaltes je Nm³ auf den Dampfdruck des Benzols im Gas zu schließen.

Um die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen dem Benzolgehalt im Waschöl und demjenigen im Gas kennenzulernen, wurden die oben er-

¹⁾ H. Brückner und H. Gruber, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 897.

haltenen Ergebnisse dadurch ergänzt, daß die Umrechnung des Druckes auf g Benzol je Nm³ Gas durch Einsatz in Gl. (2) (S. 123) erfolgte. In Abb. 35 ist das Ergebnis dieser Berechnung zusammengestellt. Es wird z. B. bei einem Gehalt des Gases von 25 g Benzol/m³ bei 30° Auswaschtemperatur eine Benzolanreicherung von im Höchstfall 3% im Waschöl erreicht werden können. Im Gegensatz zu den Angaben im Schrifttum wurde hier eine höhere Anreicherung festgestellt, was darin begründet ist, daß nicht mit dem Molekulargewicht 78, sondern mit dem tatsächlich vorhandenen Molekulargewicht 89 für »Benzol« gerechnet wurde.

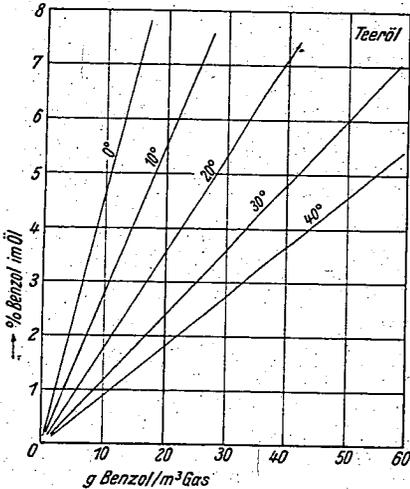


Abb. 35. Gleichgewichtsverhältnisse von Benzol in Teeröl und Gas.

Benzol ist es demnach möglich, für jede vorkommende Temperatur die theoretische Anreicherung und das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gasphase zu bestimmen. Dies wird durch die praktischen Versuche der Dampfdruckbestimmung bestätigt.

Vielfach wird die Forderung an das Benzolwaschöl gestellt, daß es erhebliche Mengen oberhalb 300° siedender Anteile enthalten soll. Da das Molekulargewicht gleichlaufend mit der Siedeanalyse steigt, wäre dabei zu erwarten, daß der Wertungsgrad der Wäsche geringer wird. Die Versuchsergebnisse haben wohl gezeigt, daß der Restdampfdruck des Benzols in Lösungen verschiedener Benzol- und Steinkohlenteerfraktionen zum Teil bei gleicher Temperatur um so geringer ist, je niedriger der Siedebereich und das mittlere Molekulargewicht der entsprechenden Steinkohlenteerfraktion ist. Dennoch sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen recht gering. Damit ist erwiesen, daß übermäßig strenge Anforderungen an den Siedebereich eines Benzolwaschöles nicht gerechtfertigt sind, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß während des Betriebes eine Molekulargewichtserhöhung eintritt¹⁾.

¹⁾ H. Brückner und H. Gruber, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 894.

Wie wir später noch sehen werden, spielt die möglichst weitgehende Aufteilung des Waschöls zur Aufnahme des Benzols eine große Rolle. Maßgebend dabei ist, daß die Zähflüssigkeit des Waschmittels möglichst klein ist und dauernd erhalten bleibt. Es ist verständlich, daß ein dünnes, leichtflüssiges Öl sich besonders leicht auf einer Oberfläche ausbreitet und damit dem Gas eine große Berührungsoberfläche bietet. In Abb. 36 haben wir die Viskositäten in Engler-Graden bei verschiedenen Temperaturen für Steinkohlenteeröl, Mineralöl und Rivasol, einem Braunkohlenteeröl, aufgetragen. Auf letztere beide kommen wir noch bei Besprechung der betreffenden Öle zurück. Es zeigt sich bei diesen Viskositätskurven, daß bei frischen, ungebrauchten Ölen die Temperaturveränderung von $+5$ bis $+30^{\circ}$ nur eine geringfügige Änderung ergibt.

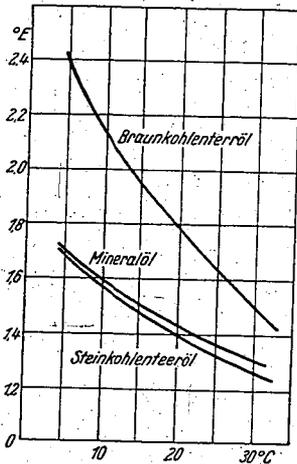


Abb. 36. Viskositätsverlauf frischer Waschöle bei steigender Temperatur.

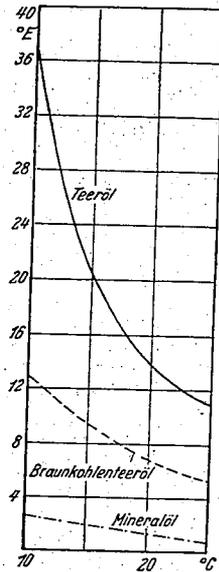


Abb. 37. Viskositätsverlauf gebrauchter Waschöle.

Weit wichtiger ist das Verhalten des Öles während des Betriebes und die Beobachtung der Viskosität über einen bestimmten Zeitraum. In Abb. 37 sind die nach einem längeren Betriebszeitraum gefundenen Viskositäten kurvenmäßig aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß z. B. die Viskosität nach Engler-Graden für Teeröl von 1,5 (Abb. 36) auf 36,2 bei 10° angestiegen ist. Dieser Umstand wirkt sich auf die Auswaschfähigkeit des Benzols sehr nachteilig aus. Dies wird auch verständlich, wenn man sich die Ausbreitungsmöglichkeit eines derart dicken Öles auf einer gegebenen Waschfläche vergegenwärtigt. Bei so hohen Viskositäten

wird kein Auseinanderfließen in dem gewünschten Sinne mehr erfolgen¹⁾. Dadurch wird nur eine sehr kleine Berührungsfläche mit dem Gas geschaffen und außerdem wird durch die Zähflüssigkeit die Diffusion der benzolangereicherten Außenschichten nach innen kaum möglich sein. Daß unter diesen Verhältnissen nur noch ein Bruchteil der errechneten Benzolaufnahme vorhanden ist, ist zu verstehen.

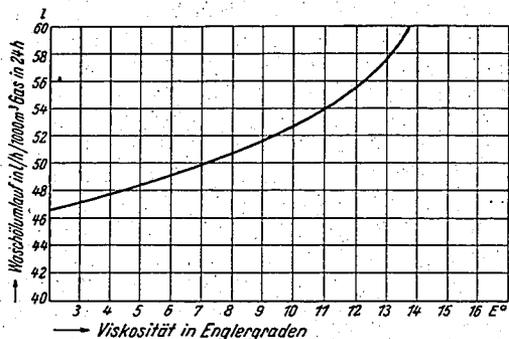


Abb. 38. Abhängigkeit des Wäschölumlaufs von der Viskosität.

Die Verluste an Benzol werden nach dem vorher Gesagten mit zunehmender Verdickung des Öles größer. Man kann dieser Verschlechterung des Auswascheffektes durch Vergrößerung der Umlaufölmenge entgegenwirken. In Abb. 38 ist die Abhängigkeit der Wäschölmenge von der sich steigernden Dickflüssigkeit des Öles für eine Gasmenge von 1000 m³ in 24 h dargestellt²⁾.

Die Gründe für die Verdickung des Teeröl-Waschöles liegen teilweise in chemischen und physikalischen Vorgängen. Unter anderem verbinden sich die im Gas vorhandenen Stickoxyde mit den ungesättigten Verbindungen und bilden harzartige Körper. Durch das immer wiederkehrende Erhitzen des Waschöles tritt eine Polymerisation ein³⁾, wobei gleichzeitig immer der leichtere Anteil des Waschöls mit dem Benzol abgetrieben wird. Auch der im Gas enthaltene Schwefelwasserstoff kann bei Anwesenheit von Luft, wobei Eisenoxyd als Beschleuniger auftritt, zu schwefliger bzw. Schwefelsäure oxydiert werden. Aus diesem Grunde dürften auch Sulfurierungserscheinungen bei dieser Verdickung eine Rolle spielen. Vollständig geklärt sind diese Vorgänge noch nicht und werden es in vollem Umfang wohl auch nicht werden.

Ein weiterer Nachteil der Verdickung ist die Steigerung der spezifischen Wärme und die Verringerung der Wärmeübergangszahl, welche mit der Vergrößerung der Zähflüssigkeit Hand in Hand gehen. Die bei der später einsetzenden Destillation aufzuwendende Wärme muß gemäß diesen Änderungen vermehrt werden⁴⁾.

Um einer Verdickung des Teeröles entgegenzuwirken, wurden verschiedene Wege vorgeschlagen, wovon sich in der Praxis zwei besonders

¹⁾ F. Brombach, Dissertation, Braunschweig (1934), S. 25.

²⁾ F. Brombach, Dissertation, Braunschweig (1934), S. 26.

³⁾ R. Kattwinkel, Brennstoff-Chemie 15 (1934), S. 141.

⁴⁾ F. Brombach, Dissertation, Braunschweig (1934), S. 38.

bewährt haben. Der erste besteht darin, daß ein sehr häufiger Wechsel des Teeröles erfolgt. Dies können sich hauptsächlich die Betriebe leisten, welche neben der Benzolanlage eine eigene Teerdestillation zur Verfügung haben. Es wird dann jeweils ein Teil des Waschöles aus dem Umlauf weggenommen, in der Teerdestillation mit dem Rohteer frisch destilliert und als neuankommendes Öl wieder der Benzolfabrik gemäß der vorhergehenden Entnahme zugegeben. Die zweite Möglichkeit ist in dem später geschilderten Verfahren von Weindel beschrieben (vgl. S. 166).

Da bei der Ölwäsche nicht nur das Benzol, sondern auch das Naphthalin aus dem Gas herausgenommen werden kann, soll der Gehalt des ursprünglich verwendeten Öles an Naphthalin möglichst niedrig sein. Trotz der Forderung, die in der Beschaffenheitsvorschrift verlangt wird und nach welcher der Naphthalingehalt 10% nicht überschreiten soll, findet man bei Teeröl, wenn man die Untersuchung nach der Methode Schläpfer-Flachs¹⁾ durchführt, häufig einen bedeutend höheren Gehalt. Dadurch kann es vorkommen, daß nicht nur kein Naphthalin aus dem Gas entnommen wird, sondern dieses sogar aus dem Öl in das Gas übergeht. Bei der nachfolgenden Destillation wird jeweils mit dem Rohbenzol ein Teil des Naphthalins übergetrieben und aus dem Waschöl entfernt. Dieser Anteil ist bei jeder Wasserdampfdestillation, wie wir das festgestellt haben²⁾, etwa 3%, bezogen auf den Gesamtgehalt des Naphthalins im Öl. Man wird deshalb bei einem frischen Öle, bezogen auf das im Gas enthaltene Naphthalin, meist einen schlechten Wascheffekt feststellen können. Nach längerer Betriebsdauer wird die Aufnahmefähigkeit des Öles für das Naphthalin besser; jedoch steigt dabei die Viskosität des Öles, wie das bereits oben beschrieben worden ist, stark an, so daß durch diesen Umstand auch die Aufnahme des Naphthalins im Teeröl ungünstiger wird.

4. Mineralöl.

Die Verwendung von Mineralöl wird besonders in England geübt und hat im Gegensatz zu Deutschland dort das Teeröl weitgehend verdrängt. Besonders häufig ist das sog. Straw-Öl anzutreffen. Im allgemeinen genügen Mineralöle nach Art der sog. Gasöle. Zur Kennzeichnung eines solchen Öles geben wir die folgende Siedeanalyse:

Es gehen über: bis 200° C —,	bis 300° C 71%,
» 230° C 4%,	» 320° C 82%,
» 250° C 20%,	» 350° C 91%.
» 270° C 44%,	

Das Dichteverhältnis beträgt bis 15° 0,863.

¹⁾ P. Schläpfer und R. Flachs, Monats-Bulletin d. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachmänner 8 (1928), S. 224.

²⁾ Aus eigenen unveröffentlichten Arbeiten.

Die Viskosität des Öles ist aus der Abb. 36 ersichtlich. Sie liegt bei frischen Ölen etwas höher wie diejenige des Steinkohlenteeröles, dies fällt aber bei dem geringen Unterschied kaum ins Gewicht. Bei einem Molekulargewicht von durchschnittlich etwa 237, je nach Art der Öle schwanken diese in ihrem Molekulargewicht zwischen 210 und 260, könnte aus dem oben Gesagten geschlossen werden, daß entsprechend diesem höheren Molekulargewicht die Aufnahmefähigkeit für Benzol wesentlich geringer ist, so daß eine Verwendung von Mineralöl nicht in Betracht kommen könne. Zweifellos wird mit Benzol angereichertes Mineralöl im Vergleich mit frischem Teeröl unter sonst gleichen Bedingungen weniger Benzol enthalten. Da jedoch das Mineralöl kaum verdickt, werden die beim Teeröl angegebenen Nachteile dort in weit geringerem Maße beobachtet.

Wie oben sollen auch hier wieder Kurvenbilder aufgezeigt werden, die die Möglichkeit geben, die Teildampfdruckgröße des Benzols aus dem

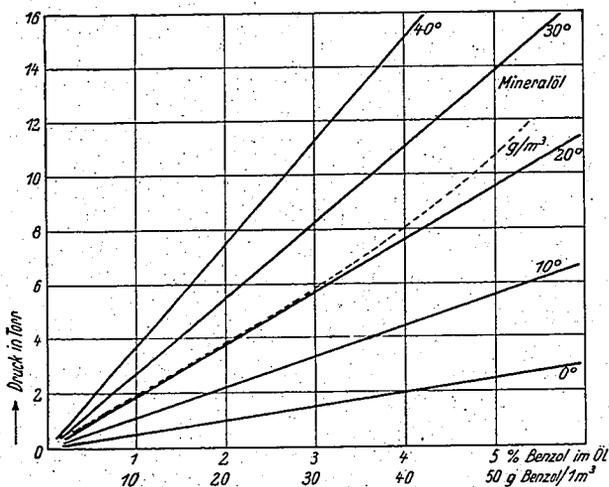


Abb. 39. Teildruckerhöhung des Benzols in Mineralöl in Abhängigkeit von der Temperatur.

Waschöl zu bestimmen (Abb. 39). Bei einem Gehalt von z. B. 3% Benzol im Mineralöl und einer Auswaschtemperatur von 20° beträgt der Teildruck des Benzols im Waschöl 5,6 Torr. Sind im Gas 28 g Benzol je m³ enthalten, so entspricht dies einem Teildruck von 5,1 Torr. Die Übertragung der Verhältnisse der Abb. 35 auf diejenigen für Mineralöl ist in Abb. 40 wiedergegeben. Bei einem Gehalt von z. B. 28,5 g Benzol im Mineralöl würde ein maximaler Gehalt von 3,1% Benzol bei 20° C im Waschöl erreichbar sein.

In Abb. 41 ist der Viskositätsverlauf über eine längere Betriebsdauer dargestellt. Es zeigt sich dabei, daß im Gegensatz zu Teeröl das Mineralöl dünnflüssig bleibt, wodurch die Oberflächenspannung und damit die Verteilung des Öles günstig beeinflusst wird. Wie sich im praktischen Betrieb gezeigt hat, ist das Mineralöl für das Benzol mindestens ebenso aufnahmefähig wie Teeröl. Ein weiterer Vorteil des Mineralöles ist seine niedere Dichte, wodurch eine Trennung von dem immer vorhandenen Wasser sehr viel leichter möglich ist wie bei Teeröl.

Die Aufnahmefähigkeit für Naphthalin aus dem Gas liegt beim Mineralöl außerordentlich günstig. Mineralöl enthält kein Naphthalin.

Infolge seiner großen Lösefähigkeit kann man deshalb mit Mineralöl fast das gesamte Naphthalin des Gases in der Benzolwäsche herausnehmen. Bei der nachfolgenden Destillation mit Wasserdampf wird dann fast alles aufgenommene Naphthalin wieder mit dem Benzol abge-

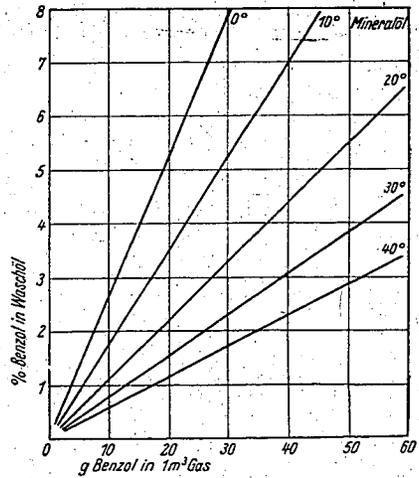


Abb. 40. Gleichgewichtsverhältnisse von Benzol in Mineralöl und Gas.

Englergrade bei 25°C.

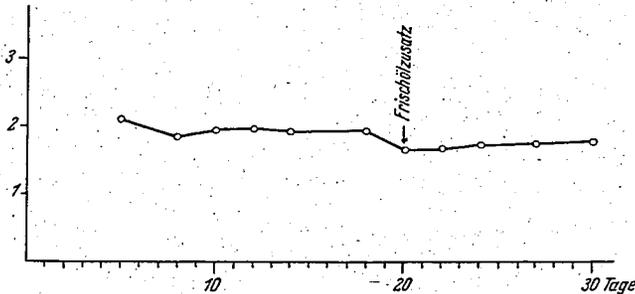


Abb. 41. Viskositätsänderungen von Mineralöl.

trieben, wodurch auch nach längerem Gebrauch des mineralischen Waschöles der Gehalt des gewaschenen Gases an Naphthalin niedrig bleibt. Es ist dabei jedoch zu beachten, daß das Rückstandsöl vor Zugabe zum Washöl bei der späteren Destillation des Rohbenzols durch Auskühlen weitgehend von Naphthalin befreit wird, was noch vorteilhafter

ist, daß dieses Rückstandsöl überhaupt nicht wieder zum Waschöl zugesetzt wird. Da ausländisches Mineralöl zollpflichtig ist, steht der Verbrauch unter zollamtlicher Aufsicht.

5. Braunkohlenteeröl.

Es ist naheliegend, bei der Auswahl der Öle für die Benzolwäsche möglichst solche zu verwenden, die im eigenen Land gewonnen werden. An Mineralöl wird nur eine sehr kleine Menge aus den Gebieten des deutschen Ölvorkommens zu erhalten sein. Es wäre möglich, daß die bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch anfallenden Paraffinöle ebenfalls eine günstige Verwendungsfähigkeit in der Benzolwäsche zeigen.

Außer den Steinkohlenteerölen kommen nur noch die Braunkohlenteeröle, die in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, in Betracht¹⁾. Ein derartiges Braunkohlenteeröl hat beispielsweise folgende Siedeanalyse:

10%	258° C,
20%	273° C,
30%	281° C,
40%	286° C,
50%	296° C,
60%	304° C,
70%	315° C,
80%	327° C,
90%	340° C.

Dichteverhältnis bei 20° C: 0,907.

Die Viskosität des frischen Öles wurde bei 20° mit 1,65 bis 1,80° E festgestellt. Das mittlere Molekulargewicht liegt bei 200. Im übrigen gilt nahezu dasselbe, was bereits beim Mineralöl ausgeführt wurde.

Was das Molekulargewicht anbetrifft, so dürfte die Aufnahmefähigkeit für Benzol beim Braunkohlenteeröl noch besser liegen wie beim Mineralöl. Die Viskositätsänderungen nach längerer Betriebsdauer sind ebenfalls günstiger wie beim Teeröl, was aus der Abb. 37 hervorgeht. Der Einfluß des niederen spezifischen Gewichtes auf die Trennung des Wassers namentlich nach der Destillation, gilt nicht nur für das Mineralöl, sondern ist auch beim Braunkohlenteeröl vorhanden. Die Naphthalinfreiheit des Braunkohlenteeröles bringt es mit sich, daß auch damit die Hauptmenge des Naphthalins aus dem Gas entfernt werden kann.

Ein Nachteil der aliphatischen Waschöle, zu welchen sowohl das Braunkohlenteeröl wie auch das Mineralöl ihrem chemischen Aufbau nach gehören, ist die Artfremdheit gegenüber den aus der Kohle hergestellten Stoffen. Diese äußern sich in den Ausscheidungen, welche in

¹⁾ H. Trutnovsky, Teer und Bitumen 27 (1929), S. 477.

den Washern auftreten können¹⁾. Der Grund hierfür liegt zum Teil in der Unlöslichkeit gewisser Kohlenwasserstoffe in diesen Ölen im Gegensatz zum Teeröl, welches sich durch die Aufnahme dieser Stoffe verdickt. Bei entsprechender Betriebsführung ist es jedoch möglich, diese »Rotze« in Behältern abzuscheiden, wobei das Öl dort eine längere Aufenthaltspause durchmachen muß.

Da das Fertigprodukt, das Benzol, frei von Phenolen sein muß, so muß auch von dem verwendeten Braunkohlenteeröl Phenolfreiheit verlangt werden. Dieser Forderung kann dadurch genügt werden, daß eine weitgehende Vorwäsche des Braunkohlenteeröls mit Natronlauge erfolgt.

Die physikalischen Verhältnisse bei der Auswaschung des Benzols mit Braunkohlenteeröl liegen nahezu gleich wie die für Mineralöl. Es wird deshalb auf die betreffenden Ausführungen verwiesen.

6. Die physikalischen Vorgänge bei der Auswaschung.

Als Grundlage für jede Auswaschung von Gasen oder Dämpfen dient das Bekanntsein des Gleichgewichtes zwischen der Konzentration des auszuwaschenden Stoffes sowohl in der Gasphase wie auch in der Waschflüssigkeit. Es ist daher notwendig, durch Messungen die Verhältnisse im Einzelfall zu prüfen. Wie bereits oben gesagt, gilt bei der Benzolwäsche das Henrysche Gesetz, wobei man die genannten Konzentrationsverhältnisse durch eine Gleichgewichtslinie, welche annähernd eine Gerade darstellt, kennzeichnen kann²⁾. Für diese Gleichgewichtsverhältnisse spielt die Temperatur eine ausschlaggebende Rolle. Dies ist bei den grundlegenden Messungen besonders zu beachten. Geringe Temperaturerhöhungen verlangen unter sonst gleichen Verhältnissen wesentlich größere Flüssigkeitsmengen, wenn vollständige Auswaschung angestrebt wird. Außerdem ist hierbei unerlässlich, daß das Gegenstromprinzip eingehalten wird. Das zu waschende Gas wird deshalb am besten in lotrechten Washern mit der Waschflüssigkeit derart behandelt, daß das Gas von unten nach oben den Washer durchströmt, während für die Waschflüssigkeit der umgekehrte Weg, d. h. von oben nach unten, gewählt wird. Da jede Verflüssigung eines Dampfes Wärme frei macht (Kondensationswärme), erhöht sich auch die Temperatur der Waschflüssigkeit ebenso wie die des Gases. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht zuungunsten der vollständigen Auswaschung. Obwohl die Verdampfungswärme der Benzolkohlenwasserstoffe bei 20° nur etwa 100 kcal/kg beträgt, kann bei einer 3proz. Lösung, wie diese im angereicherten Öl erwartet werden kann, eine Erwärmung um etwa 4° beobachtet werden. Den Vorgang des Waschens in einem Waschturm versinnbild-

¹⁾ R. Nübling und Engler, Gas- und Wasserfach 67 (1924), S. 551.

²⁾ O. Fuchs, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 18.

licht man sich vorteilhaft an Hand der Abb. 42. Die Gleichgewichtslinie ist dabei unter Berücksichtigung der Temperaturerhöhung nicht in einer Geraden, sondern in einer leicht gebogenen Kurve dargestellt. Die Linie *A-B* gibt die Konzentrationsverhältnisse der Waschflüssigkeit an gelöstem Benzol auf der Abszisse an, während die Konzentrationsverhältnisse in der Gasphase auf der Ordinate abgelesen werden können. In Punkt *A* haben wir die Verhältnisse, wie wir sie am Gasausgang und bei der Ölaufgabe auf den Wascher vorfinden. Da das Öl nicht vollständig

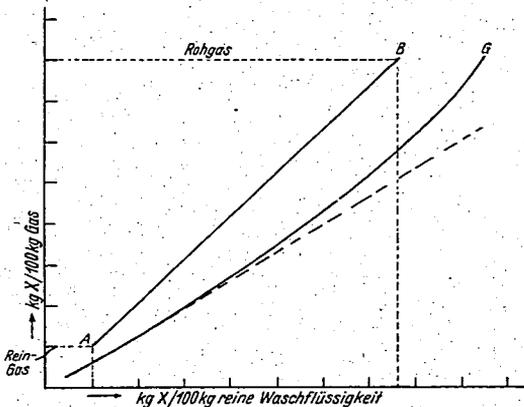


Abb. 42. Schem. Darstellung der Gleichgewichte des Benzols während des Auswaschvorganges.

von dem während eines früheren Waschvorganges aufgenommenen Benzol befreit werden kann, sind noch geringe Anteile darin enthalten. Aus diesem Grund wird auch der Dampfdruck des Benzols im Waschöl eine gewisse Höhe erreichen, welche nicht erlaubt, daß alles Benzol aus dem Gas ausgewaschen wird.

In Punkt *B* finden wir die Konzentrationsverhältnisse am Gaseingang und Ablauf des angereicherten Öles. Das Rohgas kommt dort mit einer Höchstmenge

an Benzol an und trifft ein Öl, welches entsprechend seiner Washwirkung über den Wascher hinweg eine weitgehende Anreicherung an Benzol erreicht hat. Bei genügend großer Washfläche werden hier die Konzentrationen der Gas- und Flüssigkeitsphase für die betreffenden Temperaturen im Gleichgewicht stehen.

Zur besseren Erklärung dieser Vorgänge soll angenommen werden, daß die Auswaschung nicht mit einem Skrubber, sondern über Kolonnenböden erfolge. Unter dieser Voraussetzung trifft das Gas stets mit einer genügend großen Flüssigkeitsmenge zusammen und außerdem ist die Aufteilung des Gas- und Flüssigkeitsstromes so groß, daß mit einer annähernden Erreichung des Gleichgewichtes gerechnet werden kann. Auf dem obersten Boden wird dabei die Flüssigkeit eine gewisse Menge Benzol aus dem Gas (bei *A*) aufnehmen. Der Höchstwert dieser Aufnahmefähigkeit ist begrenzt durch die Gleichgewichtslinie *G* (vgl. Abb. 43). Da hierzu eine unendlich lange Zeit zur Verfügung stehen müßte, kann der Punkt *D* für das strömende Gas nicht erreicht werden. Die Anreicherung wird aus diesen Gründen nur bis *D'* gehen.

Diese Aufnahme entspricht einer gewissen Benzolkonzentration

im Gas *E*. Dasselbe trifft auch für den 2., 3. und die folgenden Auswaschböden zu. Auf dem 2. Boden wird nicht die dem Gleichgewicht entsprechende maximale Benzollösung bei *F*, sondern nur eine teilweise bei *F'* erreicht. Mit Hilfe einer derartigen Untersuchung und Zerlegung des Waschvorganges können die für einen gewollten Auswaschzweck notwendigen Auswaschflächen bzw. Auswaschböden bestimmt werden.

Aus dem Vorhergesagten geht hervor, daß sich die Güte der Auswaschung in einem möglichst geringen Abstand zwischen der Betriebsgeraden und der Gleichgewichtslinie ausdrückt. Auf ähnliche Vorgänge werden wir bei der Besprechung der Benzoldestillation nochmals zu sprechen kommen.

Da zur Auswaschung des Benzols aus dem Gas meistens keine Kolonnenbödenwascher, sondern Skrubber mit Holzhornden und ähnliche Füllungen zur Anwendung gelangen, ist diese aufgezeigte Betrachtung nicht ohne weiteres anwendbar. Um auch über diese Verhältnisse Klarheit zu bekommen, wollen wir zunächst den Vorgang der Aufnahme von Benzol im Washöl aus dem Gas betrachten. Befruchtend hierbei hat sich hauptsächlich die Zwei-Film-Theorie erwiesen^{1) 2)}. In dieser wird ausgesagt, daß die Konzentration des Gelösten in der Hauptmasse des Gases ebenso wie in der der Flüssigkeit konstant ist. Weiter, daß an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit das Phasengleichgewicht fast augenblicklich erreicht wird, daß aber die der Grenzfläche benachbarten Flüssigkeits- und Gasteile dem Durchgang des zu absorbierenden Stoffes einen meßbaren Widerstand entgegensetzen. Man hat gefunden, daß diese Verhältnisse auf Grund der gleichen Überlegungen, wie diese für den Wärmeübergang gemacht werden, geklärt werden können. Der mathematische Ausdruck für die Absorption ist:

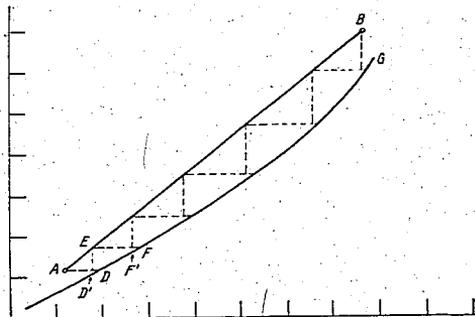


Abb. 43. Zerlegung des Auswaschvorganges einer Kolonne.

$$K_g = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{L \cdot k_{fl}}}$$

Darin sind: K_g = der Koeffizient für den Gesamtvorgang der Absorption, k_g und k_{fl} = die Koeffizienten für Gas- bzw. Flüssigkeitsfilm.

¹⁾ Chem. Met. Eng. 29 (1923), S. 147.

²⁾ H. Hollings, Engl. Gas Journal 205 (1934), S. 307.

Daraus geht hervor, daß, je kleiner diese Gas- bzw. Flüssigkeitskoeffizienten werden (d. h. bei kleinem Widerstand in der Grenzschicht des Films), der Absorptionskoeffizient groß werden muß. Bei der Benzolaufnahme liegt die Schwierigkeit ausschließlich in dem Widerstand, den die Grenzfläche des Flüssigkeitsfilmes besitzt. Für diesen Übergang des dampfförmigen Stoffes in die Waschflüssigkeit ist die Konzentration der Komponenten ausschlaggebend. Je höher die Unterschiede zwischen der Konzentration der Flüssigkeit und der Gasphase sind, um so rascher wird ein möglichst weitgehender Ausgleich erreicht. Schon aus diesem Grunde ist es notwendig, das Washöl fast restlos bei der nachfolgenden Destillation von Benzol zu befreien, wodurch der Punkt *A* (Abb. 42 und 43) weiter nach links verschoben wird. Damit werden auch die waagrechten Abstände zur Gleichgewichtslinie und damit die Beladung des Öles an Benzol größer, ebenso wie die Herausnahme des letzteren aus dem Gas besser wird. Auch die Verschiebung des Punktes *B* bringt wenigstens was die Aufnahme des Benzols aus dem Gas anbetrifft, Erfolg. Es muß dabei jedoch auf eine zu weitgehende Anreicherung im Öl verzichtet werden. Da an den Punkten *A* und *B* die Betriebsgerade der Gleichgewichtslinie am nächsten kommt, wird auch der Auswascheffekt am Ein- und Ausgang des Washers am schlechtesten sein. Die Auswertung des Integrals

$$\int \frac{d_x}{x_G - x_{A1}}$$

zeigt, daß die Waschleistung in den Washertürmen nicht gleichmäßig ist. Derartige Betrachtungen liefern ein Bild über die Ergebnisse auch für Washtürme, welche mit Füllkörpern beschickt sind.

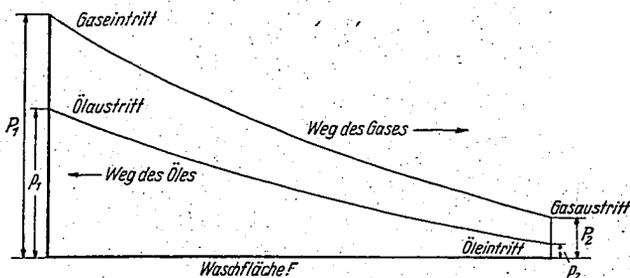


Abb. 44. Schematische Darstellung des Auswaschvorganges.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß im Betrieb bei der Auswaschung des Benzols der Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden kann. Die zu erwartenden Verhältnisse sind in Abb. 44 dargestellt. Dabei fällt der Teildruck des Benzols im Gas von P_1 auf P_2 , wobei

der Weg des Gases von links nach rechts verlaufend gedacht ist. Dementsprechend steigt der Dampfdruck des Benzols im Waschöl, Weg des Öles von rechts nach links, von p_2 auf p_1 .

Bei unendlich großer Waschfläche, also im idealen Fall, würden sich beide Teildruckkurven decken, wobei mit der theoretischen Waschölmenge gearbeitet werden könnte. Es würde dann beim Gasaustritt bzw. Öleintritt Gleichgewicht herrschen und der Benzolgehalt des Endgases würde dabei auf den Wert gebracht werden können, der dem Dampfdruck des Benzols aus dem abgetriebenen Waschöl entspricht. Ist die Waschfläche endlich, so ist dieser Ausgleich des Teildruckes nicht möglich. Die Mindestwaschölmenge ist, wie das auch von anderer Seite schon nachgewiesen worden ist, unabhängig von dem Benzolgehalt des Gases und nur abhängig von der Waschtemperatur¹⁾.

Ein Ölüberschuß ist bei endlicher Waschfläche immer erforderlich, da das Benzol nur dann aus dem Gas ausgewaschen werden kann, wenn ein Gefälle von dem Teildruck des Benzols im Gas zu dem Dampfdruck des Benzols aus der Lösung vorhanden ist. Das mittlere Teildruckgefälle $(P - p)_m$ läßt sich gemäß nachfolgenden Ausführungen aus der Abb. 44 ermitteln²⁾.

Wird die Waschfläche mit F und der Absorptionskoeffizient mit k bezeichnet, so läßt sich das Benzolausbringen in g/h durch die Gleichung

$$B = k \cdot F \cdot (P - p)_m$$

ausdrücken. Der Absorptionskoeffizient k wurde für die üblichen Benzolwäscher mit Hordenfüllung zu $8 \text{ g/m}^2 \cdot h \cdot \text{Torr}$ bestimmt. Für andere Wascherarten, wie z. B. Feldwascher oder Intos-Wascher sind wieder andere Absorptionskoeffizienten gebräuchlich. Das mittlere Teildruckgefälle wird nach folgender Gleichung erhalten:

$$(P - p)_m = \frac{(P_1 - p_1) - (P_2 - p_2)}{\ln \left(\frac{P_1 - p_1}{P_2 - p_2} \right)}$$

Die Bedeutung der einzelnen Werte geht aus den Bezeichnungen in der obigen Abb. 44 hervor. Zur Vereinfachung der Auswertung der Gleichung über das mittlere Teildruckgefälle ist diese Funktion in Abb. 45 ausgewertet worden. Ein Zahlenbeispiel soll den Gebrauch dieser graphischen Bestimmungsmethode zur Auswertung des Teildruckgefälles erläutern. Die Arbeitstemperatur betrage 20°C . Der Gehalt des Gases an Benzol nach dem Auswaschen soll 4 g/m^3 betragen. Der Gehalt des Waschöls an Benzol beim Eintritt in den Benzolwascher soll $0,2\%$ sein. Der Benzolgehalt des Gases im Eingang in die Benzolwascher sei 28 g , der Gehalt

¹⁾ Still, Glückauf 52 (1916), S. 805.

²⁾ W. Litterscheidt, Glückauf 63 (1933), S. 1132.

an Benzol im angereicherten Waschöl 2,8%. Als Auswaschöl diene Teeröl. Der Teildruck des Benzols im Endgas beträgt dann 0,8 Torr, der Teildruck des Benzols im Waschöl 0,2 Torr (aus Abb. 34 ermittelt). Der Unterschied im Gasaustritt ist damit:

$$P_2 - p_2 = 0,6 \text{ Torr.}$$

Auf die gleiche Art wird auch der Unterschied des Teildruckes im Gaseintritt und der Teildruck des Öles im Ölaustritt ermittelt. Der Teil-

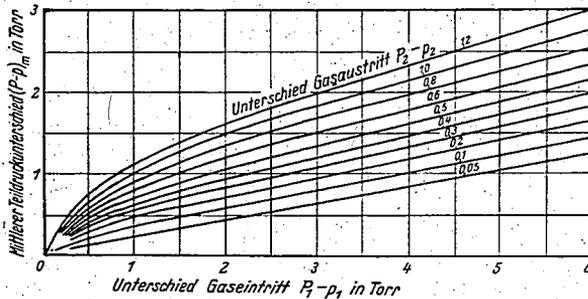


Abb. 45. Bestimmung des mittleren Teildruckgefälles.

druck des Benzols im Waschöl beträgt wiederum nach Abb. 34 3,3 Torr, während der Teildruck des Benzols im Gas 6 Torr ist. Differenz zwischen P_1 und $p_1 = 2,7$ Torr.

Geht man mit diesen Werten in die Abb. 45, so findet man einen mittleren Teildruckunterschied von

$$(P - p)_m = 1,4 \text{ Torr.}$$

Durch Einsatz dieses gefundenen mittleren Teildruckgefälles in die oben angegebene umgewandelte Gleichung

$$F = \frac{B}{8 \cdot (P - p)_m}$$

kann die zu einem gewünschten Benzolausbringen notwendige Waschfläche ermittelt werden. Auch hier ist wieder zur Vereinfachung mit Hilfe der Abb. 46 eine graphische Auswertung möglich. Bei einem Benzolgehalt von 28 g im Eingang und einem solchen von 4 g im Ausgang würde das Benzol ausbringen 24 g/Nm³ betragen. Der mittlere Teildruckunterschied $(P - p)_m$ beträgt 1,4 Torr. Damit ermittelt man den Schnittpunkt der Abszisse mit der Hilfslinie 1,4 und liest auf der Ordinate die Waschfläche in m²/Nm³ Gas ab. Bei einer stündlichen Gaserzeugung von 10000 Nm³ würden demnach

$$2 \cdot 10000 = 20000 \text{ m}^2$$

Waschfläche notwendig sein, um das gewünschte Benzol ausbringen von 24 g zu erreichen:

Aus diesen Erwägungen geht hervor, daß, je größer das mittlere Teildruckgefälle ist, um so besser die Auswaschmöglichkeit wird. Maßgebend wird der Auswaschvorgang beeinflusst durch:

- a) geringes Molekulargewicht,
- b) große Waschölmengen,
- c) niedrige Waschtemperatur,
- d) guten Abtrieb des ablaufenden Waschöles,
- e) bleibende niedrige Viskosität des Waschöles.

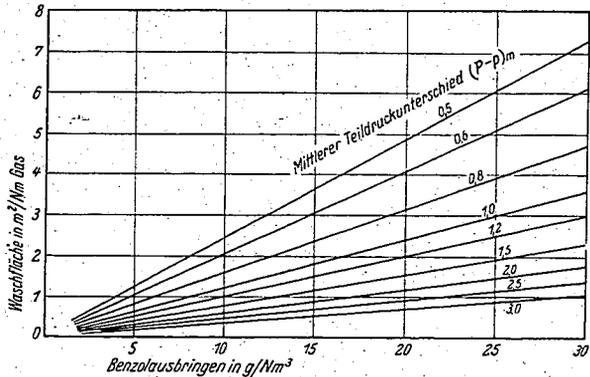


Abb. 46. Ermittlung der notwendigen Waschfläche für Benzolwascher.

Im Schrifttum wird angegeben¹⁾, inwieweit die erforderliche Mindestwaschölmenge von dem Molekulargewicht des Waschöls abhängig ist. In Abb. 47 sind diese Beziehungen aufgezeigt. Die Waschfläche ist, wie oben gezeigt wurde, durch die Beziehung zwischen Benzol ausbringen und mittlerem Teildruckunterschied gegeben. Dabei ist zu beachten, daß nur die Berührungsfläche zwischen Gas und Waschöl als Waschfläche angesehen werden kann.

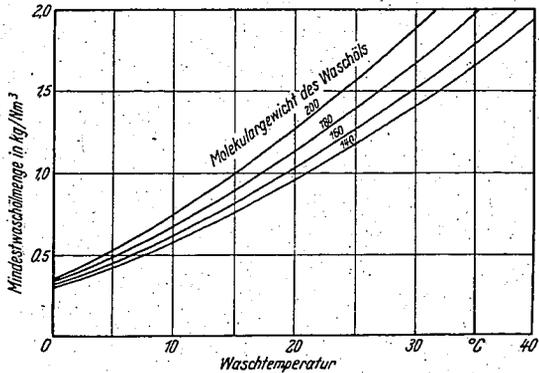


Abb. 47. Einfluß des Molekulargewichtes von Waschöl auf die Mindestwaschölmenge.

Die Ölverteilung spielt dabei eine außerordentliche Rolle, wobei nochmals auf die beim Teeröl eintretende Viskositätsänderung hingewiesen sein soll.

Was die Waschtemperaturen anbetrifft, so kann im allgemeinen nur von einer mittleren Waschtemperatur, welche möglichst niedrig sein soll, gesprochen werden. Das Gas soll jedoch beim Eintritt in die Gaswascher eine niedrigere Temperatur besitzen wie das eintretende Wasch-

¹⁾ W. Litterscheidt, Glückauf 69 (1933), S. 1132.

öl. Damit kühlt sich letzteres beim Waschvorgang ab, während das Gas an Temperatur zunimmt. Die Kondensation von Wasserdampf aus dem Gas und damit eine Befeuchtung des Öles wird auf diese Weise vermieden.

Der Benzolabtrieb bei der Destillation muß möglichst weitgehend durchgeführt werden, da der Benzolgehalt des abgetriebenen Öles entsprechend dessen Dampfdruck die Auswaschung wie wir oben gesehen haben, wesentlich beeinflusst. Eine höhere Waschttemperatur oder ein höheres Molekulargewicht des Waschöles (Abb. 47) kann durch Vergrößerung der Waschölmenge ausgeglichen werden. Die Verschlechterung des Abtriebs dagegen ist nicht in diesem Maße ausgleichbar. Selbstverständlich muß dabei abgewogen werden, inwieweit die Wirtschaftlichkeit des Betriebes durch erhöhten Wärmearaufwand gewahrt werden kann: je niedriger der Benzolgehalt des Öles gewünscht wird, um so mehr muß auch, um die letzten Reste herauszunehmen, Dampf aufgewendet werden. Diese Kosten dürfen den Gewinn nicht übersteigen, der bei höherem Abtrieb durch vermehrtes Benzolausbringen erzielt wird. Da wir unsere Betrachtungen nicht nur auf das reine Benzol mit dem Molekulargewicht 78 beschränkt, sondern mit dem mittleren Molekulargewicht 89 auch die anderen Benzolhomologen mitberücksichtigt haben, gelten unsere Ausführungen für Reinbenzol und dessen Homologen.

7. Die Benzolwascher.

Nachdem die physikalischen Voraussetzungen für die Benzolwäsche dargelegt worden sind, wollen wir im nachfolgenden die in der Praxis gebräuchlichen Wascherarten beschreiben. Man kann dabei unterscheiden zwischen:

- a) Waschern mit feststehendem Einbau,
- b) solchen mit beweglichem Einbau.

Die letzteren lassen sich noch weiter unterteilen in solche, bei denen die Waschflüssigkeit durch besondere Vorrichtungen bewegt wird und in solche, bei denen sich die Waschfläche bewegt und sich jeweils mit frischer, benzolärmerer Lösung benetzt.

Wir haben oben besonders darauf hingewiesen, daß die Kühlung des Gases auf die nachfolgende Benzolwäsche von ausschlaggebender Bedeutung ist. In Kokereien wird das Gas vielfach vor der Benzolwäsche durch direkte oder halbdirekte Verfahren vom Ammoniak befreit. Die dort entstehende Reaktionswärme erhöht aber die Temperatur des Gases. Man muß deshalb vor der Benzolwäsche noch eine indirekte Wasserkühlung einschalten, welche die Gastemperatur so weitgehend wie möglich erniedrigt.

An welcher Stelle die Auswaschung des Benzols erfolgen soll, hängt von den örtlichen Verhältnissen ab. Im allgemeinen wird empfohlen, die Benzolwäsche nach der Schwefelreinigung durchzuführen. Dadurch

werde der für die Korrosionswirkung so schädliche Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff schon vorher weitgehend entfernt, so daß Zerstörungserscheinungen durch diese Stoffe in der Benzolfabrik nicht mehr auftreten. In Gaswerken findet man häufig die Benzolwäsche vor der Reinigung. Dies kann unter besonderen Bedingungen Vorteile bringen, und zwar dann, wenn die Wassergaszumischung erst nach der Benzolanlage vorgenommen wird. Dadurch wird das Öl mit einem hochkonzentrierten, benzolangereicherten Gas in Berührung gebracht, wodurch die Wäsche wirtschaftlicher gestaltet werden kann. Dieses Verfahren bewährt sich besonders, wenn der Cyanwasserstoff bereits vorher durch eine nasse Cyanwäsche aus dem Gas entfernt worden ist (s. S. 99).

Ein weiterer Vorteil, das Steinkohlengas ohne vorherige Beimischung von Wassergas der Benzolfabrik zuzuführen, ist dann vorhanden, wenn, wie dies in vielen Kokereien üblich ist, die Unterfeuerung in Verbundöfen mit Starkgas durchgeführt werden kann. Es wird dabei vermieden, das verhältnismäßig teure Wassergas mit zu unterfeuern. Das Steinkohlengas wird dann nach der Benzolwäsche in einer besonderen Leitung, welche mit einer Meßvorrichtung versehen sein sollte, den Öfen zugeleitet. Die Verwendung von entbenzoliertem Steinkohlengas zur Beheizung der Öfen gewinnt besonders dann große Bedeutung, wenn die Marktlage für Koks günstig liegt (Koksfahrt). Auch von diesem Gesichtspunkt aus ist es vorteilhaft, die Benzolwäsche vor der Schwefelreinigung durchzuführen. In den Düsenbrennern der Koksöfen kann ohne Schwierigkeit auch schwefelhaltiges Gas verbrannt werden.

a) Wascher mit feststehendem Einbau.

α) Hordenwascher.

Am häufigsten findet man noch immer die Hordenwascher, welche aus hohen Blechzylindern gebaut und mit Holzhorden gefüllt sind. Meistens stehen mehrere derartige Hordenwascher nebeneinander, wobei das Gas diese Wascher hintereinander durchströmt. Stets muß dabei das Gegenstromprinzip eingehalten werden, so daß das benzolhaltige Gas durch den ersten Wascher von unten nach oben strömt, während bereits angereichertes Waschöl von oben nach unten dem Gas entgegengeführt wird. Der letzte Wascher muß ein Öl erhalten, in welchem nur noch ganz geringe Spuren von Benzol enthalten sind. Da das Gas am Wascherausgang nur noch wenig Benzol enthält, wird damit eine weitgehende Auswaschung ermöglicht. Zweifellos wird beim Gegenstromprinzip der Widerstand, den das Gas im Wascher zu überwinden hat, größer wie wenn das Öl in derselben Richtung, also mit dem Gasstrom fließt¹⁾. Die beim Gleichstromprinzip erhaltenen Vorteile wiegen aber den Nachteil der verminderten BenzolAuswaschung nicht auf. Die Höhe des Waschers

¹⁾ O. Krebs, Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 1164.

spielt keine Rolle, wenn nur die Fläche und die Ölverteilung ausreichend sind. In manchen Fällen werden auch je 2 Wascher parallel hintereinander geschaltet. Die Hordenfüllung wird durch nebeneinander gestellte Kiefernholzdielen von 14 mm Stärke, 125 mm Höhe, mit einem gegenseitigen Abstand von 18 mm und Übereinanderlegen derartiger Pakete erreicht (Abb. 48). Das Gewicht einer solchen Füllung beträgt je m³ 150 bis 160 kg, wobei jedoch bei der späteren Aufsaugung von Öl dieses Gewicht entsprechend zunimmt. Die Waschölmenge, welche durch das Holz aufgenommen wird, kann sehr groß sein. Bei einem Wascher von 120 Hordenlagen und etwa 2,5 m Dmr. wandern 40800 kg Waschöl in das Holz hinein und verbleiben dort¹⁾, Die gesamte Waschfläche eines Hordenwaschers beträgt z. B. bei einem Dmr. von 3 m und einer Höhe von 20 m

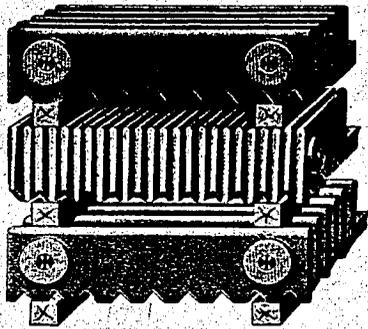


Abb. 48. Holzhorden für einen Hordenwascher.

5400 m². Die Holzdielen tragen an ihrem unteren Ende Abtropfnasen, an welchen sich das über sie weglauende Öl sammelt und wiederum auf die darunter befindliche, querliegende Hordenlage verteilt.

Bei dieser Art der Waschung ist die Verteilung des Öles außerordentlich wichtig. Bei frischem Öl, bei welchem die Viskosität noch niedrig ist, tritt eine sofortige weitgehende Ausbreitung auf den Holzhorden ein. Der Einfluß der steigenden Viskosität zeigt sich darin, daß die ursprünglich dünne Schicht nunmehr nicht mehr vorhanden ist, so daß das Öl in dicken, sirup-

artigen Tropfen sich nach unten bewegt²⁾. Die Berührung der einzelnen Ölteilchen mit dem Gasstrom wird dann nicht mehr innig genug, wodurch der Auswascheffekt sich weitgehend verschlechtert. Eine sichere Fundierung der hohen und schweren Hordenwascher ist wichtig, damit nicht durch Schrägstellen des Waschers eine einseitige Flüssigkeitsberieselung eintritt. Zur besseren Ölverteilung werden auch freihängende Berieselungsböden vorgeschlagen, welche jederzeit nachgestellt werden können³⁾. Mit diesen Berieselungsböden ist es dann möglich, auch bei schrägstehenden Türmen, namentlich wenn mehrere solcher Böden vorhanden sind, eine gute Verteilung des Waschöls auch bei großer Washhöhe zu erreichen. Als Beispiel einer Benzolwäsche mit Hilfe von Hordenwaschern dienen nachfolgende Angaben⁴⁾:

¹⁾ O. Krebs, Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 1163.

²⁾ F. Brombach, Dissertation Braunschweig (1934), S. 34.

³⁾ G. F. Kesper, Brennstoff-Chemie 15 (1934), S. 198.

⁴⁾ O. Krebs, Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 1160.

Durch zwei Benzolwascher von 2,5 m Dmr. und 18 m Höhe werden bei einem Benzolgehalt von 20,28 g 2100 m³ Gas je h gewaschen. Die Gasgeschwindigkeit beträgt 0,12 m je s. Die wirksame Waschfläche ist 7500 m². An Washöl werden je h 3000 l auf die Wascher aufgegeben. Der Abtrieb des Öles war mit 0,5% verhältnismäßig schlecht. Die Einzelergebnisse und die Wirkungsweise der Wascher sind in der nachfolgenden Zahlentafel niedergelegt:

Zahlentafel 2.

	Wascher 1	Wascher 2
1. Benzolgehalt des Gases vor dem Wascher	20,25	10,28 g/m ³
2. Benzolgehalt des Gases nach dem Wascher	10,28	3,25 g/m ³
3. Benzolauswaschung	9,97	7,03 g/m ³ Gas
4. Benzolaufnahme des Washöls.	0,697	0,492%
5. Wirkungsweise des Washers	49,3	Kohlenwasserstoff
6. Wirkungsweise der Gesamtanlage		34,6%
		83,9%

β) Füllkörperwascher.

An Stelle von Holzhornden-Waschflächen werden häufig Füllkörper verwendet. Bei richtiger Anwendung können durch diese Füllkörper in der Benzolwaschung Vorteile erreicht werden. Der Grund hiefür liegt in der größeren Oberfläche, welche pro m³ Füllraum untergebracht werden kann. Diese kann bis zu dem zehnfachen Betrag gegenüber den Holzhornden sein. Die Aufnahme von Benzol im Washöl ist nach der 2-Schichten-Theorie, die wir oben erwähnt haben, von der innigen Berührung des Washöls mit dem Gas abhängig. Je größer die Aufteilung der Flüssigkeit ist, um so dünner ist auch der Film, so daß die Diffusion des Benzols an der äußeren Grenzschicht nach den inneren Teilen des Öles um so rascher erfolgen kann. Bei den Füllungen ist bemerkenswert, daß senkrechte Flächen den geringsten Widerstand für die ablaufende Flüssigkeit wie auch für das strömende Gas ergeben. Waagerechte Flächen dagegen erzielen einen besseren Wirkungsgrad. Das Gas wird weitgehend abgelenkt, wobei jedoch der Widerstand steigt, da der Gasstrom auf waagerechte Prallflächen auftrifft. Die besten Ergebnisse werden dann erzielt, wenn der Mittelweg für die Form der Füllkörper gewählt wird, wobei nach Vorausgehendem geneigt liegende Flächen für Flüssigkeit und Gasstrom beste Berührungsmöglichkeiten bei geringstmöglichem Widerstand bieten. Auch sollte die Form der Füllkörper das Gas zu einem vielfach sich ändernden Zickzackweg zwingen. Diese Forderungen werden besonders bei Sattelfüllkörpern erfüllt. Zwischenräume in der Füllung müssen möglichst vermieden werden, um dem Gas und der Flüssigkeit nicht die Möglichkeit zu geben, getrennt durch Kanäle aneinander vorbeizuwandern.

Eine gewisse Gefahr bei Füllkörperfüllungen liegt in dem Abwandern der Waschflüssigkeit nach der Wascherwandung, wo sich dann das Öl wirkungslos ohne die notwendige Aufteilung nach unten bewegt. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurden Flüssigkeitsverteiler geschaffen. Diese sind in gewissen Abständen innerhalb der Absorptionstürme angebracht. Sie bewirken, daß das Öl, welches nach den Wandungen gelangt ist, wieder auf die darunter befindliche Füllkörperschicht aufgeteilt und damit zur Waschung gebracht wird. Gegenüber den Hordenwaschern tritt noch der weitere Vorteil hinzu, daß die Füllkörper kein Öl aufsaugen (s. oben) und damit in dieser Richtung auch kein Washölverlust entsteht.

Der Druckverlust wird für Füllkörperwascher als besonders niedrig angegeben. Dies würde sich auf die Kraftleistung, welche für die Gasbewegung aufgebracht werden muß, günstig auswirken. Nach folgender Gleichung kann der aufzuwendende Kraftverbrauch berechnet werden:

$$L = \frac{G \cdot p}{1000 \cdot 367 \cdot w} = KW,$$

worin G = stündliche Rohgasmenge in m^3 ,
 p = Füllkörperwiderstand in mm WS,
 w = Gesamtwirkungsgrad des Gebläses

bedeutet. Bei 10 mm WS Widerstandsverminderung bei einer stündlichen Rohgasmenge von 10000 m^3 sowie einem Gesamtwirkungsgrad des Gebläses von 0,6 ergibt sich eine Ersparnis (bei einem Strompreis von 3 Pf.) von 118,70 RM. pro Jahr. Bei geringen Gasgeschwindigkeiten spielt der Widerstand der Füllung keine große Rolle. Erst von etwa 0,5 m/s ab ist der Unterschied der verschiedenen Wascherfüllungen beachtlich. Durch die weit größere Fläche, welche je Volumeinheit in Füllkörperwaschtürmen untergebracht werden kann, ist bei gleichem Wirkungsgrad eine geringere Turmhöhe notwendig. Dadurch ergeben sich Ersparnisse in der Kapitalanlage und in der Betriebsführung, da die Pumpenleistung für das Washöl kleiner ist.

γ) Intos-Stufenwascher¹⁾.

Das benzolfreie Washöl wird ebenfalls wieder in einen senkrechten Wascher oben aufgegeben. Im Gegensatz zu den normalen Horden- und Füllkörperwaschern tritt hier eine Unterteilung ein, wobei der ganze Wascher in 6 und mehr Gruppen zerfällt. Jede Gruppe besitzt eine Auffangpfanne, in welcher das Öl aus dieser Gruppe aufgesammelt wird. Die einzelnen Gruppen sind mit Intos-Horden ausgefüllt, welche aus einer Unzahl wohlgeordnet aufgebauter feiner Stäbchen bestehen. Da als Material ein Streckmetall verwendet wird, kann auch hier eine Aufsaugung von Washöl nicht erfolgen. Im Gegensatz zur Holzhorde ist

¹⁾ Dr. C. Otto & Co., Bochum.

die wirksame Benetzungsfläche eine viel größere, wobei auch die Aufteilung des Gases in der gewünschten zickzackförmigen Weise erfolgt. Dadurch tritt eine fortwährende Richtungsänderung ein, bei der immer andere Gasteilchen mit anderen Flüssigkeitsteilchen in Berührung gebracht werden.

Das Öl läuft über die einzelnen Horden, sammelt sich unten in die Auffangpfanne und wird wieder durch eine Pumpe auf das Hordenpaket derselben Gruppe gegeben. An Waschöl läuft immer nur so viel nach der nächstfolgenden Gruppe über, als auf die oberste Horde des Waschers gegeben wird. Als weiterer Vorteil wird angegeben, daß im Gegensatz zu Holzhorden waagerechte Auflageflächen, an welchen sich Schmutz ablagern könnte, lange nicht in diesem Maße vorhanden sind. Besondere Regelvorrichtungen sorgen dafür, daß der Waschömlauf auch bei wechselnder Belastung der Waschölanlage auf einfache Weise eingestellt werden kann.

δ) Wilton-Wascher¹⁾.

Die bisher beschriebenen statischen Wascher waren senkrecht aufgebaut. Im nachfolgend beschriebenen Wilton-Wascher dagegen wird das Gas gezwungen, wenigstens teilweise in waagerechter Richtung durch den Wascher zu strömen. Bei den später zu beschreibenden waagerechten Flüs-

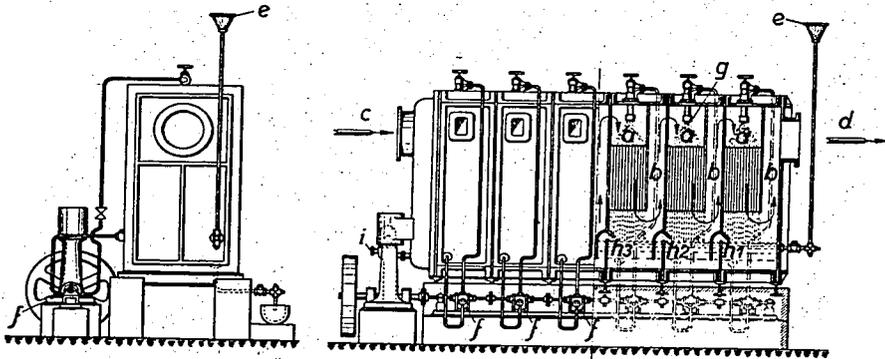


Abb. 49. Wilton-Wascher.

sigkeitswaschern mit rotierenden Füllungen wird ein ähnlicher Weg eingeschlagen, jedoch mit dem Unterschied, daß dort nur ein Teil der Waschfläche für die eigentliche Wäsche ausgenützt wird, während der andere Teil durch das Eintauchen in die Waschflüssigkeit für die eigentliche Wäsche wirkungslos ist. Der statische Wascher nach dem System Wilton vereinigt die Vorteile der bisher beschriebenen Wascher und der unten auf-

¹⁾ Zimmermann & Jansen, Düren/Rheinland.

geführten rotierenden Wascher. Die Waschflächen sind feststehend in der gewünschten Anzahl von Kammern untergebracht (s. Abb. 49). Die Waschflüssigkeit wird dauernd umgepumpt und benetzt die senkrechten Waschflächen durch intensive Berieselung. Die eigentlichen Waschkammern sind mit *a* und die Flüssigkeitsabscheidungskammern mit *b* bezeichnet. Das Gas tritt durch den Stutzen *c* in den Wascher ein, durchläuft diesen in der Pfeilrichtung im Gegenstrom und verläßt den Wascher bei *d*. Auf seinem Weg über die verschiedenen Kammern wird das Gas zwangsweise senkrecht von oben nach unten durch die Waschkammern *a*, welche mit Spezialfüllkörpern gefüllt sind, hindurchgetrieben. Die Waschflüssigkeit wird durch die Pumpen oben aufgegeben und läuft im Gleichstrom durch die Kammer hindurch. Die Abscheidungskammern *b* sind leer; hier können sich etwa mitgerissene Flüssigkeitsteilchen absetzen und niederschlagen. Die frische Waschflüssigkeit tritt bei *e* in die letzte Waschkammer ein, durch welche das reinste Gas strömt. Jede Kammer hat eine besondere Zirkulationspumpe *f*, welche durch einen gemeinsamen Antrieb bewegt wird. Bei diesem Wascher wird insgesamt das Gegenstromprinzip eingehalten, die einzelnen Kammern dagegen arbeiten im Gleichstrom, wodurch der Wascherwiderstand verringert wird. Auch bei diesem Wascher wird angegeben, daß er infolge seiner guten Wirkungsweise kleiner in der Waschfläche gehalten werden kann, wie dies bei Hordenwaschern notwendig ist.

e) Sprudelwascher.

Bei den Sprudelwaschern werden keine Wascherfüllungen verwendet. In gewissem Abstand befinden sich ebenfalls wieder in senkrechten zylindrischen Behältern Böden, auf denen sich die von oben nach unten laufende Waschflüssigkeit in gewisser Höhe aufsammelt. Diese Böden sind mit Löchern, Schlitzern oder Glockenverteilern versehen, durch die das Gas von unten nach oben dem Öl entgegenströmt. Die kinetische Energie des Gasstroms bewirkt, daß sich gerade an den Öffnungen starke Durchwirbelungen und bei besonderen Anordnungen sogar Flüssigkeitsschleier bilden, wobei sich das Öl intensiv mit dem Gas mischt. Die notwendige Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit wird also durch feine Aufteilung von Öl und Gas erreicht. Je feiner die Tröpfchen sein sollen, um so größer muß auch der aufzuwendende Gasdruck sein. Dies bedingt wiederum einen gewissen Energieverbrauch im Gasgebläse. Ein Nachteil der Sprudelmethode in der Praxis ist, daß eine gewisse Flüssigkeitshöhe in jeder Stufe eingehalten werden muß, durch die das Gas hindurchgehen muß. Dabei kann der Druckabfall eine unwirtschaftliche Höhe erreichen¹⁾.

¹⁾ L. Silver, Engl. Gas Journal 205 (1934), S. 372

b) Wascher mit beweglichem Einbau.

α) Standardwascher.

Diese Art von Waschern ist namentlich in Gaswerken häufig anzutreffen. Ähnlich wie beim oben beschriebenen Wilton-Wascher wird das Gas in waagerechter Richtung durch die Wascher geführt. Der liegende Standardwascher ist in 6 und mehr Gruppen eingeteilt und besitzt in jeder Gruppe ein kreisrundes, sich auf einer gemeinsamen Achse bewegendes Waschelement. Dieses kann entweder in einer Anzahl Holzpakete, welche mit Schlitzfenstern versehen sind, in Füllkörperelementen, Kugeln oder Waschbürsten mit Piassavaborsten bestehen. Der untere Teil des Waschers ist mit der betreffenden Waschflüssigkeit ausgefüllt. In diese reicht ein Teil, meist $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Waschelemente hinein, wobei sich diese mit dem Öl benetzen. Bei der dauernden Bewegung der Mittelachse heben sich die Füllungen aus der Waschflüssigkeit heraus und kommen mit dem im oberen Teil befindlichen Gasstrom in innige Berührung.

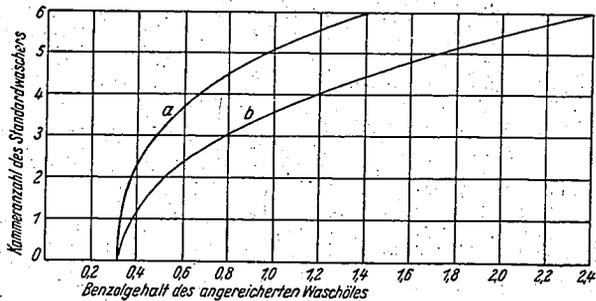


Abb. 50. Abhängigkeit der Benzolanreicherung im Waschoil von der Kammerzahl und der Umdrehungsgeschwindigkeit bei Standardwaschern.

Insgesamt kommt auch hier wieder das Gegenstromprinzip zur Anwendung, während in der einzelnen Stufe sich das Öl nur in dem Maß erneuert, als dieses aus dem Überreich der vorangehenden Stufe abläuft. Die Wirksamkeit des Waschers ist von der Aufteilung des Öles an den Waschkamern abhängig. Je feiner dort der Film ist, um so besser wird auch die Waschwirkung sein¹⁾.

Durch Steigerung der Umdrehungszahl kann die Waschoilanreicherung mit Benzol verbessert werden. Die in der Abb. 50 angegebenen Kurvenzüge a und b geben die Anreicherung bei 65 und bei 95 U/min wieder²⁾.

¹⁾ L. Silver, Engl. Gas Journal 205 (1934), S. 372.

²⁾ O. Krebs, Gas- und Wasserfach 74 (1931), S. 1159.

β) Stehender Umlaufwascher Z. & J.¹⁾

Bei dem eben beschriebenen liegenden Umlaufwascher ist ein gewisser Nachteil darin zu sehen, daß ein großer Teil der Waschfläche sich im unteren Teil des Waschers im Waschmittel, in diesem Fall Öl, befindet. Die bemerkenswerte Konstruktion eines stehenden Umlaufwaschers vermeidet diesen Nachteil, wobei die Waschkpakete sich während ihres Umlaufs nur zeitweise in der Waschflüssigkeit befinden, während sie im übrigen ihrer ganzen Fläche nach frei dem Gasstrom zur Verfügung stehen.

Das Herausheben und Wiedereintauchen der Waschkpakete wird dadurch erreicht, daß der Laufkranz mit 3 Aussparungen versehen ist. Bei der waagerechten Bewegung liegt der Laufkranz auf 3 Rollen auf, welche sich am Gehäuse des Waschers befinden. Sobald die 3 Aussparungen die Rollen erreichen, senkt sich das gesamte Waschkpaket nach unten, wodurch neue Flüssigkeit aus den Auffangpfannen aufgenommen wird. Bei der Weiterbewegung hebt sich das Paket wieder heraus. Das Gas trifft nun auf die volle Waschfläche auf. Die Stufen sind so eingeteilt, daß niemals 2 Kammern gleichzeitig in die Flüssigkeit eintauchen. Die Beschickung der einzelnen Stufen geschieht durch den Überlauf der vorhergehenden Gruppe, welche wiederum durch den Hauptzulauf am oberen Ende des Waschers geregelt wird.

γ) M. & H.-Gegenstromdrehwascher²⁾

Ein Nachteil der statischen Wascher mit Füllkörpern, worauf wir bereits hingewiesen haben, ist die ungleichmäßige Berieselung, der durch besondere Einsätze entgegengearbeitet werden kann. Werden an Stelle der starren Füllungen mit entsprechendem Steinzeugmaterial langsam rotierende Drehkörbe verwendet, so wird immer ein anderer Teil der Waschfläche mit Öl berieselt. Wenn außerdem dafür gesorgt wird, daß diese Drehkörbe mit Tassen versehen sind, welche am Behälterrand in Winkelring-Tauchungen hineinreichen, so wird das Gas gezwungen, nur durch die mit Füllkörper versehenen Schichten der Drehkörbe hindurchzustreichen. Bei der immerwährenden Drehbewegung treten dauernde Richtungsänderungen für Gas und Flüssigkeit auf, wodurch die Forderung einer möglichst weitgehenden Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit erfüllt wird. Bei bedeutend besserer Ausnützung der Waschflächen sollen die Anlagekosten eines derartigen Waschers dieselben sein wie bei Hordenwaschern.

δ) Feldwascher.

Das Bestreben, dem Gas während der Waschung einen möglichst kleinen Widerstand zu bieten, hat zu einer besonderen Art von Waschern,

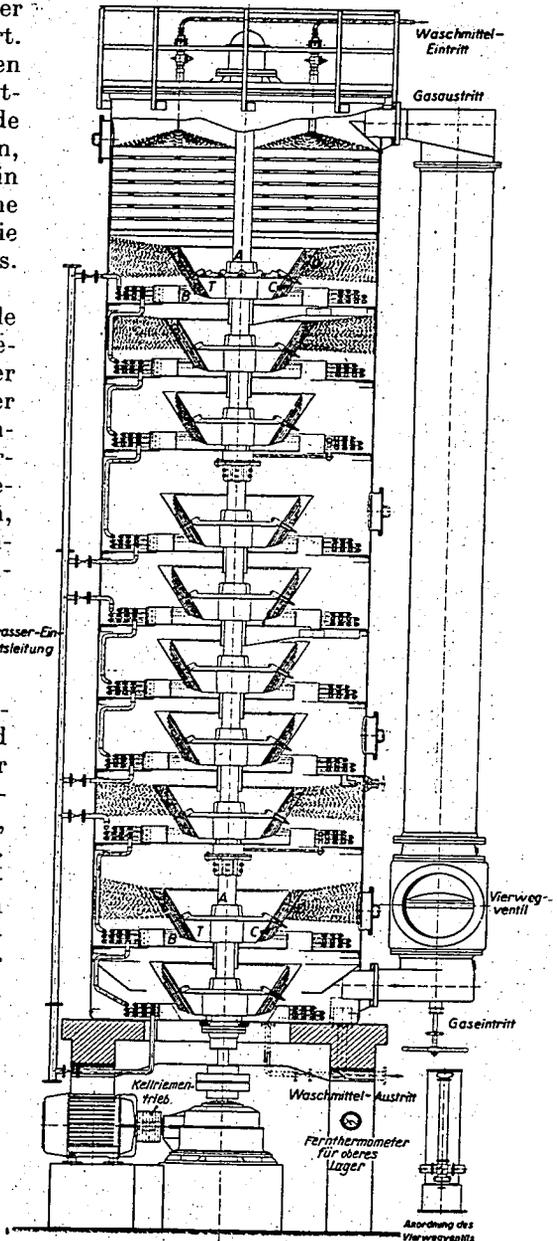
¹⁾ Zimmermann & Jansen, Düren.

²⁾ Martini & Hüneke.

den Flioh-Kraft-Waschern oder Schleuderwaschern, geführt. Nachdem diese sogenannten Feldwascher, zuerst namentlich in Amerika, weitgehende Anwendung gefunden haben, werden sie neuerdings auch in Europa vielfach zur Gaswäsche und Trocknung gebraucht. Die Arbeitsweise ist folgende (s. Abb. 51):

An einer senkrechten Welle sind Trichtergruppen angebracht, deren unterer engerer Teil in die Waschflüssigkeit der feststehenden Wanne hineintaucht. Die einzelnen Trichtergruppen bestehen aus mehreren, bis zu etwa 10 Trichtern, welche konzentrisch ineinanderliegen. Bei einer bestimmten Umdrehungszahl der Welle wird die Waschflüssigkeit an den Innenseiten der einzelnen Trichter durch die Zentrifugalkraft nach oben gesaugt und vom oberen Rand, der zur besseren Verteilung der Flüssigkeit mit Zacken versehen ist, waagrecht abgeschleudert. Dadurch, daß die verschiedenen Trichter einer einzelnen Gruppe stufenweise abgeschnitten sind, ergibt sich ein breiter Flüssigkeitsschleier, durch den das Gas zwangsweise hindurchgeleitet wird (s. Abb. 52). Ein derartiger Feldwascher besteht aus 6 und mehr Gruppen der eben beschriebenen Ausbildungform. Der Antrieb des Waschers wird durch Motor

Abb. 51. Feldwascher.



mit Kegelstirnradgetriebe bewerkstelligt. Bei den neueren Bauarten ist dieser Antrieb im Gegensatz zu früher ebenerdig angeordnet. Die Menge des Abwurfs wird von der Umdrehungszahl, der Eintauchtiefe und dem Durchmesser für jeden Wascher bestimmt. Durch Änderung der Eintauchtiefe kann auch später noch die Abwurfmenge und damit der Wirkungsgrad in bestimmten Grenzen eingestellt werden.

Für einen Wascher mit 15000 m^3 Stundenleistung werden etwa 450 m^3 Waschöl je h in jeder einzelnen Waschgruppe zersprüht. Das Gas strömt unter besonderen Lenkblechen hindurch aufwärts und tritt dabei mit dem im Waschraum feinst verteilten Flüssigkeitströpfchen in

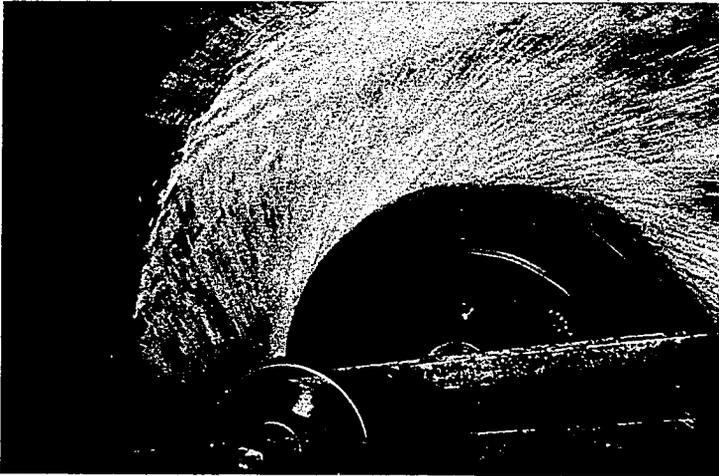


Abb. 52. Flüssigkeitsschleier im Feldwascher.

denkbar innigste Berührung. So durchwandert das Gas eine Waschkammer um die andere, bis es schließlich den Wascher am oberen Ende verläßt. Die Waschung ist absolut gleichmäßig, da im Gegensatz zu anderen Waschersystemen Kaminbildung nicht eintreten kann. Es lassen sich je m^3 Waschraum im Feldwascher 608 m^3 Gas verarbeiten, im Hordenwascher z. B. dagegen nur 28 m^3 ¹⁾.

Daraus ergeben sich hinsichtlich der Waschergrößen beachtliche Vorteile. Ein Feldwascher hat etwa dieselbe Leistung wie z. B. 3 Hordenwascher, von denen jedoch jeder noch etwa die 3- bis 4fache Höhe des Feldwaschers besitzt.

Auch hier wird das Gegenstromprinzip insgesamt eingehalten. Die frische Flüssigkeit läuft auf die oberste Waschgruppe. Die einzelnen

¹⁾ Dissertation Weittenhiller, Hannover 1932.

darauffolgenden Gruppen geben dann an ihrem Überlauf jeweils so viel ab, wie sie von oben an Waschlösung erhalten. Aus der untersten Stufe des Waschers läuft das angereicherte Öl ab.

Bei verringertem Gasdurchsatz oder wenn besondere Umstände dies erfordern, kann jederzeit die eine oder andere Gruppe außer Betrieb genommen werden. Dies geschieht durch Ablassen der Auffangwanne, so daß die Trichtergruppen keine Eintauchung mehr besitzen. Im Gegensatz zu vielen anderen Waschern kann deshalb der Feldwascher einem schwankenden Gasdurchsatz vollkommen angepaßt werden. Die geringe Größe des Feldwaschers, namentlich im Vergleich zu den Hordenwaschern, läßt auch den Einfluß der Außentemperatur auf die Wäsche zurücktreten, da er den Sonnenstrahlen verhältnismäßig kleine Flächen darbietet. In die Wascher eingebaute Kühlvorrichtungen ermöglichen außerdem, die Temperaturen im Wascher leichter zu beherrschen. Normalerweise bestehen diese Kühlvorrichtungen aus Kühlschlangen, die in den Wannen und auf den Lenkblechen liegen. Mit Hilfe dieser Kühlvorrichtungen läßt sich auch die während der Aufnahme von Benzol im Waschöl freiwerdende Wärme vernichten, wodurch der Wascheffekt verbessert wird. Die Gegenüberstellung der Betriebskosten bei Hordenwaschung und Schleuderwaschung hat folgendes Aussehen¹⁾:

	Hordenwaschung	Feldwaschung
Anlagekapital	RM. 240 000,—	RM. 135 000,—
Kapitaldienst 15%	RM. 36 000,—	RM. 20 250,—
Unterhaltungskosten 3%	» 7 200,—	» 4 050,—
Mehrverbrauch an Dampf:		
9,6 t · 3,—/t · 365	» 10 510,—	—
Mehrverbrauch an Waschöl:		
109,5 t · 100,—/t	» 10 950,—	—
	<u>RM. 64 660,—</u>	<u>RM. 24 300,—</u>

In dem betrachteten Beispiel ist demnach bei der Verarbeitung von 20 000 Nm³ Gas je h eine Ersparnis von rd. RM. 40 400,—/Jahr oder RM. 9,20/t Reinbenzol zu erwarten.

c) Wascherbewährung und Benzolanreicherung.

Außer den beschriebenen Waschern befinden sich noch viele andere Konstruktionen auf dem Markt, welche ähnliche Eigenschaften, wie wir diese beschrieben haben, besitzen. Wenn in einem Betrieb dieser oder jener Wascher sich bewährt hat, so braucht das für einen anderen Betrieb nicht auch der Fall zu sein. Die Betriebsbedingungen, die Größe des Betriebs und vieles andere sind dafür ausschlaggebend. Ein kleineres

¹⁾ Weittenhiller, »Technische und wirtschaftliche Eignung . . .«, S. 105.

Werk wird ohne weiteres mit einer Horden- oder Füllkörperwaschung durchkommen, während ein mittleres oder größeres Werk zu einem beweglichen Wascher greifen wird.

Die Anreicherung des Öles an Benzolkohlenwasserstoffen in den Wäschern ist von den Betriebsbedingungen abhängig. Bei Teeröl liegt diese bei etwa 2 bis 3%. Von den Wäschern aus läuft das Benzolwaschöl über entsprechende Flüssigkeitsabschlüsse zu Zwischenbehältern, von welchen aus es zur Weiterverarbeitung auf Benzol der eigentlichen Benzolanlage zugeführt wird.

8. Die physikalischen Vorgänge bei der Destillation des angereicherten Benzolwaschöles.

a) Aufgabenstellung und Grundlagen.

Die Aufgabe, die bei der Aufarbeitung des angereicherten Benzolwaschöles gestellt ist, läßt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Abtrennung der Benzolhomologen aus dem Waschöl,
2. Möglichst weitgehende Entfernung der letzten Reste an Leichtsiedendem aus dem Benzolwaschöl,
3. Abkühlung des abgetriebenen Waschöles auf Temperaturen, die etwa 2° höher liegen wie die des benzolhaltigen Gases.

Diese Teilaufgaben werden durch Destillation, Rektifikation und Kühlung gelöst. Die physikalischen Voraussetzungen zur Lösung dieser Aufgaben wollen wir nachfolgend kurz beschreiben, wobei wir jedoch nur grundsätzliche Ausführungen machen können. Bei den vorliegenden Vielstoffgemischen sind die Verhältnisse außerordentlich verwickelt und es würde eine eingehende Betrachtung der physikalischen Vorgänge an dieser Stelle viel zu weit führen.

Wird ein Gemisch von Flüssigkeiten verdampft, so ist die Zusammensetzung des entstehenden Dampfes eine andere als die der Flüssigkeit, aus der er entstand. Man benutzt in der Technik diesen Vorgang, um die in der Flüssigkeit vorhandenen einzelnen Bestandteile den beabsichtigten Zwecken gemäß zu trennen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Destillation. Je weitgehender die Forderung der Trennung von Flüssigkeitsgemischen geht, um so vielgestaltiger werden auch die Anreicherungs- und Verstärkungsverfahren. Diese faßt man unter den Begriff »Rektifikation« zusammen.

Zwischen einem Flüssigkeitsgemisch und dem darüber befindlichen Dampfraum bestehen gesetzmäßige Zusammenhänge, welche in der Gibbschen Phasenregel ihren Ausdruck finden. Diese lautet:

$$K + 2 = P + F.$$

Darin bedeuten: *K* die Flüssigkeitskomponenten (wie z. B. Wasser und Benzol),
P die Phasen (beim Benzol-Wasser-Gemisch aus 2 flüchtigen und 1 dampfförmigen),
F die Freiheit (die übrig bleibt).

Bei dem angenommenen Gemisch Wasser-Benzol lautet die Phasenregel¹⁾:

$$2 + 2 = 3 + 1.$$

Ändert man — wie angenommen sei — den Druck, so ist damit die Temperatur und auch die Zusammensetzung des Dampfes gegeben. Für ein derartiges Gemisch, das aus zwei unlöslichen Komponenten besteht, ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei allen Drücken ohne Einfluß auf Temperatur und Dampfzusammensetzung.

Bei Destillations- und Rektifikationsvorgängen sind immer mehrere Stoffe beteiligt. Es ist daher zweckmäßig, bei physikalischen Betrachtungen statt der üblicherweise in g oder kg ausgedrückten Zusammensetzung das Mol zu verwenden.

b) Destillation unter normalem oder vermindertem Druck.

Wird ein einheitlich zusammengesetzter Stoff erhitzt, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit entsprechend der Wärmezufuhr, wobei sich der über die Flüssigkeit befindliche Druck immer mehr erhöht. Für jeden einheitlichen Stoff ist für jede zugehörige Temperatur ein ganz bestimmter Dampfdruck zu erwarten. Erreicht dieser den Luftdruck bzw. den Druck, unter dem das zu erwärmende Gemisch steht, so fängt die Flüssigkeit zu sieden an. Wird dieser Druck mit 760 mm — dem Normalluftdruck — angenommen, so ist die Temperatur, bei welcher das Sieden eintritt, der Siedepunkt des betreffenden Stoffes. Je niedriger der Luftdruck ist — dieser kann durch künstliche Maßnahmen (Vakuum-Verdampfung, Wasserdampfdestillation) erniedrigt werden — um so tiefer liegt auch der Siedebeginn der zu destillierenden Flüssigkeit. Von dieser Möglichkeit der Erniedrigung des Siedepunktes wird vielfach Gebrauch gemacht, um eine schonende Behandlung des Destilliergutes zu erreichen. Durch die dabei erhaltenen niedrigen Destillationstemperaturen wird außerdem zur direkten Erwärmung weniger hochgespannter Dampf benötigt. Dazu kommt noch, daß die Abstrahlung der Apparateile bei der niedrigeren Temperatur kleiner wird, was sich wiederum in einer besseren Wärmewirtschaft ausdrückt.

c) Wasserdampfdestillation.

Bei der Destillation von angereichertem Waschöl wird fast ausschließlich neben der indirekten Zufuhr von Wärme unmittelbarer Was-

¹⁾ E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik, 1935, Bd. I, S. 184.

serdampf zur Erniedrigung des Siedepunktes zugeführt. Diese sog. Wasserdampfdestillation setzt voraus, daß der zu destillierende Stoff in Wasser möglichst unlöslich ist. Bei absoluter Unlöslichkeit beeinflussen sich die aus der Lösung bei der Erhitzung entstehenden Dampfdrucke nicht. M. a. W., jede der beiden Flüssigkeiten, also z. B. Benzol und Wasser, wird stets den Dampfdruck besitzen, den sie ausübt, wenn sie allein vorhanden wäre¹⁾. Ein praktisches Beispiel soll die Verhältnisse näher erläutern:

Erwärmt man eine Mischung von Benzol mit Wasser, so werden gemäß obigen Ausführungen die Dampfdrucke immer größer, wobei die Erscheinung des Siedens dann eintreten wird, wenn die Summe der Dampfdrucke von Benzol und Wasser den augenblicklich herrschenden Barometerstand erreicht hat. Bei dieser Temperatur wird demnach eine Mischung von Wasser und Benzoldampf übergehen. Die Mengenverhältnisse von Benzol und Wasser ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

Nach dem Gasgesetz von Avogadro enthalten alle idealen Gase, bezogen auf das gleiche Volumen, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Anzahl von Moleküle. Sind, wie im vorliegenden Fall, die Drucke verschieden, die Temperaturen aber gleich, so stehen die Molekülzahlen gleicher Volumina im Verhältnis der Drucke. Zur rechnermäßigen Bestimmung der Siedetemperatur eines Stoffes, der der Wasserdampfdestillation unterworfen wird, ermittelt man aus physikalischen Tabellen²⁾ die Sättigungsdrucke für Wasserdampf und dem zu destillierenden Stoff, z. B. Benzol, bei verschiedenen Temperaturen, die nahe dem zu erwartenden Siedepunkt liegen.

Zahlentafel 3.

Temperatur ° C	Sättigungsdruck Torr		Gesamtdruck Torr
	Benzol	Wasserdampf	
69	533	223	756
69,2	535	225	760
69,5	540	228	768

Nach dem Gesetz von Avogadro sind demnach bei 69,2°, dem Siedepunkt des Wasserdampf-Benzol-Gemisches, 535 Benzolmoleküle und 225 Wassermoleküle vorhanden. Durch Vervielfachung dieser Molekülzahlen mit dem Molekulargewicht erhält man die Mengenverhältnisse, die man im Destillat erwarten kann:

$$535 \cdot 78 = 41750 \text{ Benzol,}$$

$$225 \cdot 18 = 4050 \text{ Wasser.}$$

¹⁾ Gättermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 1920, S. 35.

²⁾ Koppers, Handbuch der Brennstofftechnik, 1928, S. 74, 81.

Das Verhältnis von Benzol:Wasser beträgt 1:0,09. Um einen Teil Benzol überzutreiben, sind demnach theoretisch 0,09 Teile Wasser notwendig. Die Wasserdampfdestillation in der idealen Form, wie wir sie geschildert haben, wird nicht erreicht, da Benzol in Wasser nicht vollständig unlöslich ist. Dadurch tritt eine gegenseitige Beeinflussung der Dampfdrucke auf. Außerdem folgen Dämpfe nicht streng dem Avogadro'schen Gesetz. Schließlich wird auch in der Praxis die Wasserdampfdestillation durch Einleiten von Wasserdampf durchgeführt, wodurch die Verhältnisse wiederum anders werden. Vergleichsversuche im Laboratorium haben gezeigt, daß der Siedepunkt von Benzol-Wassergemischen bei $72,5^\circ$ liegt¹⁾.

Noch übersichtlicher läßt sich die Destillation mit Wasserdampf zeichnerisch darstellen (s. Abb. 53). Man trägt in ein Koordinatensystem, bei dem die Ordinate die Drucke aufweist, während die Abszisse die Temperaturen angibt, zunächst die Dampftension von Wasser auf. Über dieser Kurve wird der Dampfdruck des Benzols aufgetragen, so daß insgesamt die Summe der Partialdrucke beider

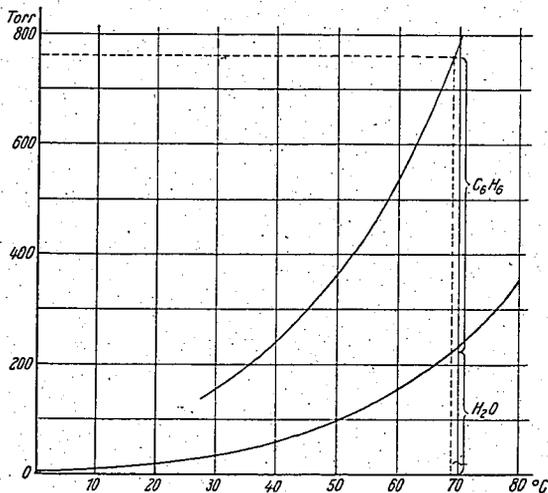


Abb. 53. Destillation eines Benzol-Wasser-Gemisches.

Komponenten dargestellt ist. Im Schnittpunkt dieser Summenkurve mit dem Ordinatenwert 760 Torr kann auf der Abszisse der zu erwartende Siedepunkt abgelesen werden. Im vorliegenden Fall beträgt er $69,2^\circ$, während der Siedepunkt des reinen Stoffes Benzol $80,5^\circ$ beträgt.

Man kann dieselbe Berechnungsweise für das Toluol, Xylol und Naphthalin durchführen. Dabei findet man für das Toluol einen Siedepunkt von $84,3^\circ$ (Reintoluol Siedepunkt $110,3^\circ$) bei einem Übergangsverhältnis 1:0,244 Toluol:Wasser. Beim Xylol wurde ein Siedepunkt von $92,5^\circ$ bei der Wasserdampfdestillation berechnet. Eine wirklich durchgeführte Siedepunktsbestimmung von Wasser-Xylol-Gemisch gibt einen Siedepunkt von $90,8^\circ$, während das Reinxylol bei 139° siedet. Das Übergangsverhältnis von Xylol:Wasser beträgt 1:0,54.

¹⁾ Aus eigenen unveröffentlichten Arbeiten.

Da außer den bereits genannten Benzolkohlenwasserstoffen auch Naphthalin durch das Waschöl aus dem Gas entnommen wird, sind die Verhältnisse für dieses ebenfalls beigefügt:

Als Naphthalinsiedepunkt bei der Wasserdampfdestillation wurde berechnet: 99,33° C. Der Siedepunkt des Reinnaphthalins ist 218° C. Als Übergangsverhältnis wurde ermittelt: Naphthalin:Wasser = 1:5,8.

Der Aufwand an Dampf für die Benzolhomologen Benzol, Toluol und Xylol ist entsprechend der angegebenen Reihenfolge ansteigend. Er liegt innerhalb derselben Größenordnung. Für das Naphthalin dagegen ist der Wasserdampfverbrauch bei der Destillation im Vergleich zum Benzol nahezu das 60fache, woraus sich auch die Unwirtschaftlichkeit der Abtreibung von Naphthalin aus Waschöl mit Hilfe von Wasserdampf erklärt.

d) Trennung der Dampfgemische.

Ähnlich wie eben beschrieben, jedoch ungleich verwickelter, liegen die Verhältnisse bei jedem Vielstoffgemisch. Neben der Wasserdampfdestillation, falls eine solche angewandt wird, beeinflussen sich die Drucke des Stoffgemisches gegenseitig, namentlich dann, wenn sie ineinander löslich sind. Es ist aus diesem Grunde nicht möglich, eine Trennung von Stoffen herbeizuführen, wenn z. B. aus einer Blase die entstehenden Destillationsprodukte abgetrieben und sofort in einem Kühler niedergeschlagen werden. Man muß vielmehr den Dampf in eine Trennsäule (Kolonne) führen, in der, soweit es die physikalischen Bedingungen überhaupt zulassen, jedes Gemisch getrennt werden kann. Dem Dampfstrom wird in einer derartigen Kolonne ein von oben mit Siedetemperatur herabfließender Flüssigkeitsstrom entgegengeführt, wobei sich die leichter siedenden Anteile im Dampf anreichern und damit aus der Flüssigkeit entfernt werden. Damit der Vorgang des Austausches zwischen Leicht- und Schwersiedendem erleichtert wird, ist eine innige Berührung zwischen beiden Phasen unumgänglich notwendig¹⁾.

Um dies zu erreichen, sind in der Hauptsache zwei Trennsäulenbauarten gebräuchlich. Die eine besteht darin, daß eine Kolonne mit besonderen Böden versehen ist, welche den Dampf zwingen, durch die auf ihnen stehende Flüssigkeit hindurchzusprudeln. Die andere Bauart erreicht eine ähnliche Trennwirkung durch Füllkörper oder ähnlich wirkende Einbauten. Man unterscheidet deshalb zwischen Durchström- und Oberflächenrektifikation. Bei Kolonnen mit Böden entsteht der Druckunterschied zwischen oberem und unterem Teil der Kolonne außer dem Strömungswiderstand noch durch die Flüssigkeitsfüllhöhe der Böden, während bei Füllkörpersäulen nur der Strömungswiderstand auf den Druckunterschied einwirkt.

¹⁾ E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik, 1935, Bd. III, S. 417 ff.

Die Böden der Kolonnenapparate können verschiedenartig ausgebildet sein. Es werden Sieb-, Sprudel-, Glocken- und Kappenböden angewendet. Am häufigsten sind Glockenböden anzutreffen. Die Wirkung eines Bodens beruht darauf, daß der Dampf beim Durchtritt durch die Flüssigkeitsschicht Schwersiedendes abgibt und Leichtesiedendes von der Flüssigkeit aufnimmt. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei der Aufnahme des Benzols in Waschöl, bei der ebenfalls Annäherung an das Gleichgewicht zwischen der Dampfphase und der Flüssigkeitsphase vorausgesetzt wird (vgl. oben). Wie dort, so wird auch hier dieses Gleichgewicht nicht erreicht werden können, da die Berührungsfläche und die Berührungsdauer unendlich groß sein müßten.

Einen weiteren Einfluß auf die Wirkungsweise einer Trennsäule kann das Hochreißen von Flüssigkeitsteilchen durch den strömenden Dampf ausüben, wobei die Flüssigkeit des darauffolgenden oberen Bodens entsprechend verdünnt wird. Die Wirksamkeit eines Bodens wird geringer entsprechend dem Verhältnis der hochgeworfenen Flüssigkeitsmenge zur Rücklaufmenge. Dieser Verlust kann bis 20% betragen. Demnach entspricht also die Zusammensetzung des Dampfes, der von einem Boden aufsteigt, nicht der Zusammensetzung, wie sich diese aus dem Phasengleichgewicht der Flüssigkeit auf dem betreffenden Boden ergeben würde. Der Gehalt an Leichtesiedendem im Dampf ist geringer. Um überhaupt die Möglichkeit zu haben, die Vorgänge in einer Trennsäule verfolgen zu können, muß die Annahme gemacht werden, daß sich Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht befinden, wie sich dieses aus der Gleichgewichtskurve ergibt. Das Verhältnis der tatsächlich vorhandenen Verstärkung zu der Anreicherung, die man mit dieser Annahme erhält, bezeichnet man als Wirkungsgrad des einzelnen Bodens.

Wie eine derartige Berechnung der Zusammensetzung einer Säule durchzuführen ist, soll an Hand der Abb. 54 beschrieben werden. Am unteren Teil der Säule tritt der Dampf aus einer Destillierblase in den untersten Boden ein. Im oberen Teil der Säule geht er stark angereichert in den Dephlegmator oder Rücklaufkondensator, in welchem ein Teil der Dämpfe kondensiert wird und als Rücklauf in diese zurückfließt. Der Restdampf wird im Destillatkühler niedergeschlagen und verläßt die Apparatur. Die in der Abb. 54 aufgeführten Buchstaben bedeuten¹⁾:

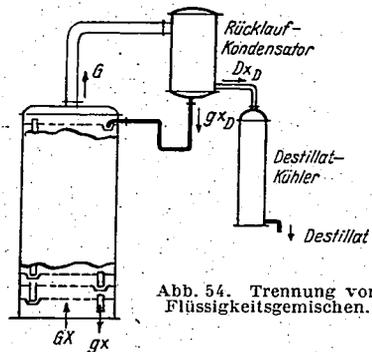


Abb. 54. Trennung von Flüssigkeitsgemischen.

¹⁾ E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik, 1935, Bd. III, S. 420.

G = zwischen zwei beliebigen Böden aufsteigende Dampfmenge in der Zeiteinheit,

g = Rücklaufmenge in der Zeiteinheit,

X = Gehalt des Dampfes an Leicht siedendem,

x = Gehalt der Flüssigkeit an Leicht siedendem,

D = Destillatmenge in der Zeiteinheit,

x_D = Gehalt an Leicht siedendem im Destillat.

In der Verstärkungssäule ergeben sich für jeden beliebigen Querschnitt folgende Gleichungen:

$$G = g + D \dots \dots \dots (1)$$

$$G X = g x + D x_D \dots \dots \dots (2)$$

$$X = \frac{g}{g + D} x + \frac{D \cdot x_D}{g + D} \dots \dots \dots (3)$$

Wird für das Rücklaufverhältnis $\frac{g}{D} = v$ gesetzt, so erhält man den Gehalt an Leicht siedendem im Dampf zwischen zwei beliebigen Böden:

$$X = \frac{v}{v + 1} x + \frac{x_D}{v + 1} \dots \dots \dots (4)$$

Der Gehalt an Leicht siedendem im Destillat x_D ist durch den Destillationszweck als Konstante gegeben (Benzol, Toluol u. a.). Auch das Rücklaufverhältnis kann mit hinreichender Genauigkeit als unveränderlich angesehen werden. Die Gleichung (4) stellt in einem Schaubild die Zusammensetzungen der Flüssigkeit x in Mol. % als Abszissenachse und die Dampfzusammensetzungen X ebenfalls in Mol. % als Ordinatenachse eine Gerade dar, bei der $\frac{v}{v + 1}$ die Steigung und $\frac{x_D}{(v + 1)}$ ein Abschnitt auf der Ordinatenachse ist.

Zur weiteren Verfolgung der Vorgänge ist es notwendig, die Zusammensetzung des Dampfes, der von einem beliebigen Boden aufsteigt und die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die von diesem Boden auf den nächsttieferen herabläuft, zu kennen. Da diese jedoch von der Wirkungsweise des Bodens abhängig ist, muß man sich, wie bereits erwähnt, mit der Annahme helfen, daß diese Beziehung durch die Gleichgewichtskurve gegeben sei. Tatsächlich ist die in einem Boden erzielte Anreicherung geringer als dem Gleichgewicht entsprechen würde, woraus wiederum folgt, daß für eine bestimmte Trennung eine höhere Bodenzahl notwendig ist, als man bei der Annahme des Gleichgewichtes wirklich erhalten würde. Daraus ergibt sich auch der mittlere Wirkungsgrad der Böden, der gerade in dem Verhältnis der tatsächlich notwendigen Bodenzahl zu der ermittelten steht. Er beträgt je nach der Bauart der Böden zwischen 30 und 80%. Dieser Erfahrungswert muß, wenn eine praktische Auswertung erfolgen soll, hinreichend genau bekannt sein.

Im weiteren Verfolg unserer Betrachtungen zeichnet man ein Schaubild für das angewandte Rücklaufverhältnis v derart auf (vgl. Abb. 55), daß als Abszisse der Gehalt der Flüssigkeit an Leichtsiedendem (x Mol. %) , als Ordinate der Gehalt an Leichtsiedendem im Dampf (X Mol. %) auftritt. In dieses Ordinaten-system wird die Gl. (4) als Gerade eingetragen. Diese schneidet die Diagonale des Schaubildes $X = x$ bei $x = x_p$. Dabei sei angenommen, daß der Kondensator keine verstärkende Wirkung habe. Dies trifft jedoch nicht immer genau zu. Flüssigkeits- und Dampfzusammensetzungen über dem obersten Boden der Verstärkungssäule sind auf Abb. 55 durch Punkt 1 dargestellt. Die Zusammensetzung des Dampfes, der sich aus dem

obersten Boden entwickelt und die Ordinate von 1 hat, und die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die von diesem Boden auf den zweiten herabfließt, werden durch den auf der Gleichgewichtskurve liegenden Punkt 2 dargestellt. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die vom 1. auf den 2. Boden läuft, wird durch den auf der Geraden für die Verstärkungssäule liegenden Punkt 3 gekennzeichnet. Punkt 4, der wiederum auf der Gleichgewichtskurve liegt und die Ordinate des Punktes 3 hat, stellt den Dampf dar, der vom 2. Boden aufsteigt. Seine Abszisse — Punkt 5 — gibt die Zusammensetzung der Flüssigkeit, die von diesem Boden auf den 3. herabläuft. Die so erhaltene Stufenanzahl ist gleich der Anzahl der Böden, welche die Verstärkungssäule haben muß, um die geforderte Wirkung zu erreichen.

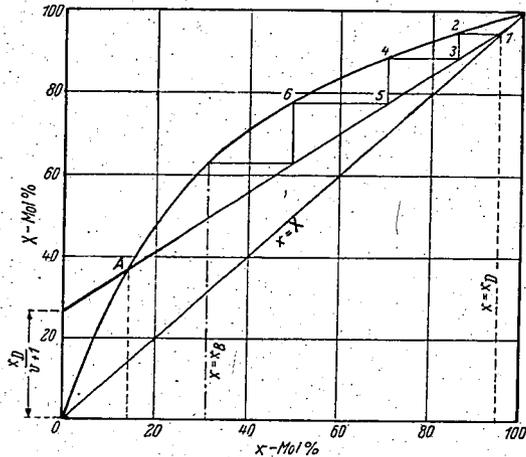


Abb. 55. Ermittlung der Bodenzahl einer Verstärkungssäule.

Aus den bisherigen Ausführungen ergibt sich, daß in erster Linie die Rücklaufmenge neben dem Wirkungsgrad der Böden für die Anreicherung und die Wirkung einer Trennsäule maßgebend ist. Aus der Abb. 55 läßt sich ersehen, daß das in der Kolonne zur Verfügung stehende Konzentrationsgefälle um so größer wird, je steiler die Gerade für die Verstärkungssäule verläuft, was wiederum von der Größe des Rücklaufverhältnisses abhängig ist. Da der Wärmebedarf für eine bestimmte Destillationsmenge der Rücklaufmenge verhältnismäßig ist, wird bei steigendem Konzentrationsgefälle die für eine bestimmte Trennung vor-

gesehene Bodenzahl geringer. Dafür treten aber Mehrkosten für aufzuwendende Wärme. Wohl werden die Anlagekosten dabei geringer, die laufenden Betriebskosten steigen aber erheblich an. Aus diesen Gründen darf der Rücklauf in der Regel ein bestimmtes Maß nicht übersteigen, weil die geringen Ersparnisse an Anlagekapital von den wachsenden Kosten für den Wärmebedarf ausgeglichen werden.

Praktisch ist eine Trennung von Dampfgemischen nur dann möglich, wenn noch ein Spielraum zwischen der Geraden für die Verstärkungssäulen und der Gleichgewichtskurve vorhanden ist. An dem Punkt, wo sich beide schneiden, verschwindet dieser Spielraum. Da die Steilheit der Gerade und damit der Schnittpunkt mit der Kurve von der Rücklaufmenge abhängig sind, muß bei der Bemessung der letzteren darauf Rücksicht genommen werden. Um diese Mindestrücklaufmenge zu bestimmen, zeichnet man in ein Diagramm gleichen Aufbaus, wie in Abb. 55 dargestellt, für die fraglichen Destillationszusammensetzungen die Geraden für die Verstärkungssäulen mit verschiedenen Rücklaufwerten v ein. Die so erhaltenen Schnittpunkte dieser Geraden mit der Gleichgewichtskurve ergeben ein anschauliches Bild über die Trennung bei den verschiedenen Rücklaufwerten. Aus diesen graphischen Auswertungen lassen sich die Anreicherungen, die bei dem einzelnen Boden erzielt werden, bestimmen. Sie sind um so geringer, je mehr die Gleichgewichtskurve in dem betreffenden Bereich von Zusammensetzungen sich der Geraden für die Verstärkungssäule nähert. Die Verstärkung, die mit einem Boden erzeugt werden kann, wird um so kleiner sein, je mehr sich die Dampfungszusammensetzung der Flüssigkeitszusammensetzung nähert.

Diese Betrachtungen wurden unter der Annahme gemacht, daß die Rücklaufmenge an allen Stellen der Kolonne unverändert bleibt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Aus diesem Grunde wird auch unter genauer Berücksichtigung aller Umstände die Gerade zu einer schwach gekrümmten Kurve. Außerdem führt der Wärmeverlust, welcher durch Abstrahlung der Kolonnenböden entsteht, zu weiteren Schwierigkeiten, die von Fall zu Fall besonders berücksichtigt werden müssen.

Was die Dampfgeschwindigkeit anbetrifft, so soll diese nicht zu groß und nicht zu klein sein. Ist sie zu groß, so ist die Berührungszeit zwischen Dampf und Flüssigkeit zu klein, wodurch die Näherung zum Gleichgewicht gestört wird. Bei sehr kleinen Dampfgeschwindigkeiten wird die Flüssigkeit nicht genügend bewegt und durchgewirbelt, so daß wiederum ein Ausgleich zwischen Dampf und Flüssigkeit erschwert wird. Die mittlere Dampfgeschwindigkeit soll für Säulen mit Böden etwa 0,1 bis 0,6 m/s betragen. Höhere Werte sind insbesondere für Siebböden zulässig, während bei Füllkörpersäulen, besonders mit kleinen Ringen bzw. Füllkörpern, die Dampfgeschwindigkeit niedrig bleiben kann. Hohe Dampfgeschwindigkeiten ergeben hohe Druckverluste in der Säule, welche insbesondere bei der Vakuumdestillation unerwünscht

sind. Die Geschwindigkeit des Dampfes läßt sich durch den Durchmesser der Säulen beeinflussen. Je größer der Durchmesser einer Destillations-säule ist, um so geringer ist die Dampfgeschwindigkeit. Bei einer ge-wünschten Dampfgeschwindigkeit läßt sich der erforderliche Durch-messer der Säule nach folgender Gleichung berechnen:

$$F = \frac{D \cdot 22,4 \cdot (273 + t) \cdot 760 \cdot (v + 1)}{c \cdot 273 \cdot p}$$

Darin ist F = Querschnitt der Säule in m^2 ,
 D = sekundliche Destillationsmenge in Molen,
 t = Siedetemperatur in Celsiusgraden,
 v = Rücklaufverhältnis = Rücklaufmenge je Zeiteinheit/De-stillatmenge in der Zeiteinheit,
 c = Dampfgeschwindigkeit in m/s ,
 p = mittlerer Druck der Säule in Torr.

Wie wir bereits eingangs erwähnt haben, kann an dieser Stelle nur das Grundlegende über die Destillation und Rektifikation gesagt werden. Bei Vielstoffgemischen, wie es z. B. die Rohbenzole darstellen, liegen die Verhältnisse bei der Trennung von Benzol, Toluol, Xylol außerordentlich verwickelt. Es muß dann die beschriebene graphische Auswertung für jeden einzelnen Stoff erfolgen. Bei kontinuierlichen Betrieben treten noch weitere Erschwerungen hinzu, die an dieser Stelle nicht behandelt werden können. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf das be-treffende Schrifttum¹⁾ 2).

9. Herstellungsanlagen für Rohbenzol.

a) Wasserdampfdestillation.

Zur Anordnung der Apparate bei der Wasserdampfdestillation des angereicherten Waschöles sind vielerlei Vorschläge gemacht worden. Im allgemeinen laufen alle darauf hinaus, nach Möglichkeit einen weit-gehenden Wärmeaustausch zwischen den kalten, angereicherten Lösun-gen und dem angetriebenen heißen Öl zu erreichen. Wir beschränken uns im Nachfolgenden auf das Grundsätzliche, wobei wir bemerkenswerte Besonderheiten nach Möglichkeit mit berücksichtigen.

Das von dem Wascher 1 kommende (vgl. Abb. 56) angereicherte Benzolwaschöl läuft einem Behälter 26 zu, in welchem sich dieses Öl auf-sammelt. Mit Hilfe einer Pumpe wird es auf einen Hochbehälter 17 ge-drückt, welcher sich meist innerhalb oder überhalb der Anlage befindet. Von hier aus läuft das Öl über einen Durchflußmesser der Wärmeaus-tauschbatterie 16 zu. Die Durchflußmessung ermöglicht eine laufende

¹⁾ E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik, 1935, Bd. III, S. 425.

²⁾ Hausbrand. Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate 1921.

Überwachung des Ölumlafs. Dadurch kann die Ölmenge bei wechselnden Gasdurchgängen auf einen optimalen Washwert eingestellt werden. Die Wärmeaustauschbatterie 16 besteht aus liegenden Röhrenkühlern, bei welchen innerhalb der Röhre das kalte angereicherte Öl fließt, während außerhalb heißes abgetriebenes Öl im Gegenstrom zum kalten Öl geführt wird. Dabei wärmt sich das angereicherte Washöl an, auf die genaue Angabe der Temperaturen kommen wir bei der Besprechung des Wärmeumsatzes zurück, gelangt zum Dämpfekondensator (Kühler) 2, um dort nochmals als Kühlmittel verwertet zu werden. Im Dämpfekondensator wird ein Teil des Benzoldampfes, welcher von der Kolonne kommt,

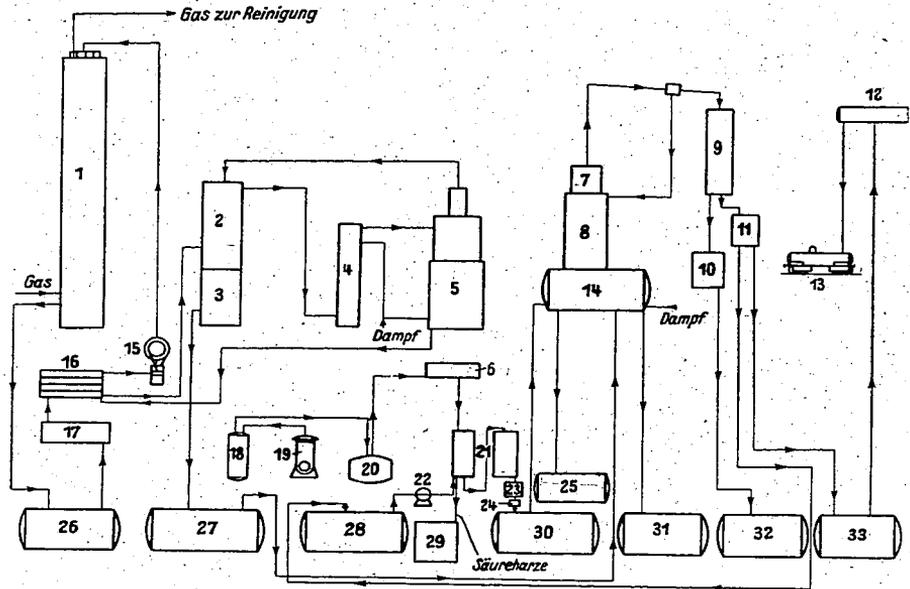


Abb. 56. Schema einer Benzolherstellungsanlage.

niedergeschlagen und gibt seine Wärme durch indirekten Austausch an das angereicherte Washöl ab. In einem Vorwärmer oder Ölerhitzer 4 wird mit Hilfe von indirektem Dampf, der seine Wärme über einen Röhrenerhitzer an das Washöl abgibt, dieses letztere auf noch höhere Temperaturen gebracht. Hier entbindet sich bereits ein Teil der niedrig siedenden Bestandteile und wandert in Dampfform über eine Rohrleitung in den oberen Teil der Kolonne 5. Das hochehitze Öl wird auf einen Verteilungsboden auf den obersten Kolonnenring aufgegeben und durchläuft, je nach dem gewünschten Wirkungsgrad, eine gewisse Anzahl von Kolonnenböden. Schließlich gelangt es in den untersten Teil der

Kolonne 5, wo mit Hilfe von direktem Dampf die eigentliche Wasserdampfdestillation ihren Ausgang nimmt. Die noch im Waschöl verbliebenen leichteren Anteile strömen dampfförmig durch die Kolonnenböden hindurch nach oben, wobei sich die Flüssigkeits- und Dampfphase gemäß obiger Beschreibung möglichst dem Gleichgewicht nähern soll. Eine über der Kolonne befindliche Trennsäule übernimmt die Rektifikationswirkung, welche durch Kühlung der umgebenden Luft, die obersten Ringe sind nicht isoliert, unterstützt wird. Der Wasserdampf und der Dampf der Benzolhomologen ebenso wie ein kleiner Teil dampfförmiges Waschöl werden nach dem bereits erwähnten Dampfkondensator oder Kühler 2 geleitet, dort teilweise niedergeschlagen, um schließlich in einem darunter befindlichen Wasserkühler 3 vollständig verdichtet zu werden. Das flüssige Kondensat läuft in eine Scheideflasche, in der sich das Wasser vom Rohbenzol trennt. Das Rohbenzol fließt in den Behälter 27, in welchem es als Vorerzeugnis aufgesammelt wird. Zur Unterstützung der Destillation in dem unteren Teil der Kolonne 5 wird außerdem direktem Dampf noch vorteilhaft eine Beheizung mit indirektem Dampf angewandt. Man erreicht dadurch eine möglichst weitgehende Entfernung des Benzols aus dem Waschöl. Das heiße, aus dem Kolonnenunterteil ablaufende, abgetriebene Benzolwaschöl kommt nunmehr durch die Batteriekühler 16, in denen es seine fühlbare Wärme an das hereinkommende kalte, angereicherte Öl abgibt. Eine Schlußkühlung in indirekten Wasserkühlern sorgt für die Wegnahme der Restwärme, so daß das Benzolwaschöl auf die gewünschte, möglichst niedere Temperatur eingestellt werden kann. Von hier aus wird es, meistens über einen Zwischenbehälter, wieder von einer Pumpe 15 erfaßt, um als Benzolwaschöl der Benzolwäsche zugeführt zu werden.

Bei älteren Benzolanlagen fehlt vielfach ein Wärmeaustauscher, wodurch der Dampfverbrauch in der Anlage steigt¹⁾. Um das aus der Scheideflasche ablaufende Vorerzeugnis noch weiter mit Benzol anzureichern, wird dieses in manchen Fällen in einem sog. hochprozentigen Apparat nochmals destilliert. Dabei fällt ein besonders naphthalinreiches Rückstandsöl an, das in Pfannen abgelassen wird, wobei sich das Naphthalin nach der Abkühlung ausscheidet. Es kann nach dieser Reinigung wieder dem Umlaufwaschöl zugegeben werden. Das aus dem hochprozentigen Apparat kommende Vorprodukt enthält nur noch geringe Mengen an Waschöl und kann der Schwefelsäurewäsche (s. unten) unmittelbar zugeleitet werden. Die Aufstellung einer 2. Kolonne ist meist nicht notwendig, besonders dann nicht, wenn auf eine gute Dephlegmation im Hauptapparat gesehen wird. Wenn diese letztere Maßnahme Schwierigkeiten bereitet, können behelfsmäßige Einrichtungen Erleichterung bringen²⁾. Die auf das Waschöl zu übertragende Wärme

¹⁾ F. Brombach, Dissertation Braunschweig 1934, S. 14, 16.

²⁾ Deneke, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 6.

wird bei der Wasserdampfdestillation nur durch direkten und indirekten Dampf erreicht. Bei Vorhandensein von Abdampf kann vorteilhaft dieser zur ersten Vorwärmung nach dem Wärmeaustausch verwendet werden¹⁾. In einer zweiten Stufe im eigentlichen Ölerhitzer wird dann mit Hochdruckdampf die notwendige Temperatur erhalten. Die fühlbare Wärme des Wasserdampfkondensates aus dem Hochdruckdampf-Ölerhitzer enthält noch eine nicht unbeträchtliche Wärmemenge, welche in besonderen vorgeschalteten Ölerhitzern nach Entspannung des Wasserdampfkondensates, also nach dem Kondensstopf zur Anwärmung des Öles²⁾ oder als Abtreibedampf³⁾ wirtschaftlich ausgenutzt werden kann. Auf die Kühlung des abgetriebenen Öles nach dem Wärmeaustausch ist besonders großer Wert zu legen. Um hierbei an Kühlwasser zu sparen, wird dieses im Kreislauf geführt, wobei ein Kaskadenkühler (Rieselkühler) die Rückkühlung des Kühlwassers besorgt. Durch unmittelbare Ölkühlung mit Wasser im Ibing-Kühler⁴⁾ können neben dem guten Wärmeaustausch Schwierigkeiten, wie sie bei indirekter Kühlung auftreten (Kesselsteinansatz, Algen u. ä.), vermieden werden. Bei dieser Art Kühlung berühren sich beide Flüssigkeiten unmittelbar und tauschen die Wärme ohne Übergang an einer Grenzfläche (Kühlerrohre) aus. Einen noch besseren Wärmeaustausch erreicht man, wenn die Flüssigkeiten nicht waagrecht wie beim Ibing-Kühler geführt werden, sondern wenn diese senkrecht aneinander vorbeifließen können⁵⁾. Erforderlich hierbei ist jedoch, daß der Unterschied zwischen den spezifischen Gewichten von Öl und Wasser genügend groß ist.

Der hohe Wirkungsgrad von Zellenbau-Austauschern⁶⁾ legt deren Verwendung als Dampf-, Austausch- und Schlußkühler nahe. Bei gleicher Leistung wurde der Kühlwasserverbrauch gegenüber Röhren- und Schlangenkühler mit weniger als die Hälfte festgestellt.

Wir haben oben erwähnt, daß durch die immerwährende Abtreibung des angereicherten Waschöls allmählich eine untragbare Verdickung des letzteren eintritt. Um diesem Nachteil abzuweichen, hat Weindel einen bemerkenswerten Vorschlag gemacht, nach welchem das Teeröl laufend regeneriert wird. Eine derartige kontinuierliche Reinigung von Benzolwaschöl wird wie folgt durchgeführt (s. Abb. 57):

Etwa 5% des von der Benzolanlage kommenden Benzolwaschöls 1 läuft zunächst in einen Hochbehälter 2, durchströmt hierauf einen Wärmeaustauscher 3 und gelangt schließlich 4 in einen mit Heizgas 15 beheizten Destillierapparat 5. In diesen Destillierofen wird über 7 Gas, das hinter

¹⁾ Deneke, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 6.

²⁾ Ausführung der Ölerhitzer: Firma Dr. C. Otto & Co., Bochum.

³⁾ Ausführung: Firma Carl Still, Recklinghausen.

⁴⁾ F. Rosendahl, Motorenbenzol. Verlag Ferdinand Enke 1936, S. 46.

⁵⁾ Firma Dr. C. Otto & Co., Bochum.

⁶⁾ Firma Zimmermann & Jansen, G. m. b. H., Düren/Rheinland.

dem Benzolwäscher weggenommen wird, über einen Wärmeaustauscher 8 und einen Gasverteiler 10 eingeleitet. Die Erwärmung und die Durchwirbelung mit Gas sorgen für eine rasche Destillation des reinigungsbedürftigen Waschöles. Die brauchbaren Anteile werden über 9 abdestilliert, gelangen zusammen mit dem Spülgas durch die Wärmeaustauscher 9 und 3 nach dem Kühler 11, wo sie mit Hilfe von Kühlwasser niedergeschlagen werden. Das Hilfgas gelangt auf einen Gaskühler und wird von dort aus wieder vor den Benzolwäschern dem Gas zugegeben. Das regenerierte Öl läuft über eine Scheideflasche 13 wieder zum Betriebs-

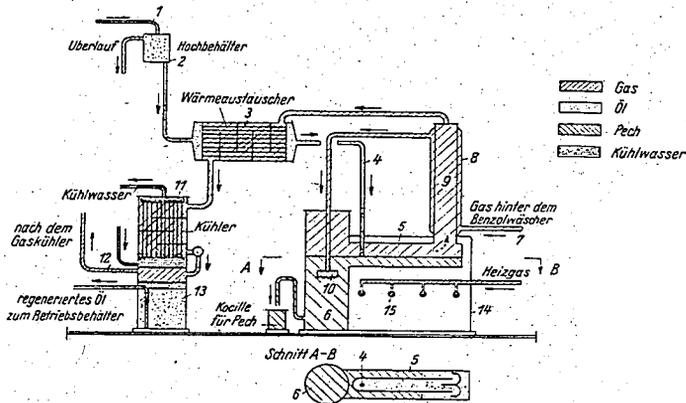


Abb. 57. Waschöl-Reinigungsanlage nach Dr. Weindel.

behälter und kann sofort als Benzolwaschöl über die Wascher geführt werden. Aus dem Destillierofen 5 läuft bei 6 Pech ab, welches seine auch sonst übliche Verwertung findet. Bei dieser Destillation kann auch noch Rohteer, wie er in den Gaswerken anfällt, mit auf Benzolwaschöl aufgearbeitet werden.

Dieses Verfahren ist deshalb besonders vorteilhaft, weil das Rohgas stets mit einem frischen Waschöl mit einer Viskosität von etwa 2° E behandelt wird, so daß die Benzolausbeute, wenn die übrigen Forderungen dafür erfüllt sind, ihren Bestwert erreicht.

b) Destillation ohne Wasserdampf.

Bei der Wasserdampfdestillation werden die Siedepunkte entsprechend der bei der Zugabe von Wasserdampf vorhandenen Dampftension erniedrigt. Dadurch wird die Trennung der Einzelbestandteile aus dem Vielstoffgemisch nicht so scharf. Würde die Destillation des Benzolwaschöles ohne Dampfzugabe durch direkte Befeuern einer Blase erfolgen, so würden an den heißen Wandungen örtliche Zersetzungen des Öles eintreten. Erfolgt jedoch diese Destillation in schonender

Weise ohne direkte Berührung großer Ölmengen mit den heißen Wandungen einer Destilliervorrichtung, so braucht eine Zersetzung des Öles nicht befürchtet zu werden.

Das Benzolgewinnungsverfahren System Pintsch¹⁾ nimmt eine derart schonende Behandlung des Benzolwaschöles in ihren Anlagen für sich in Anspruch²⁾. Das vom Benzolwascher 1 (s. Abb. 58) ablaufende kohlenwasserstoffreiche Öl kommt zunächst in einen Zwischenbehälter 2, wird

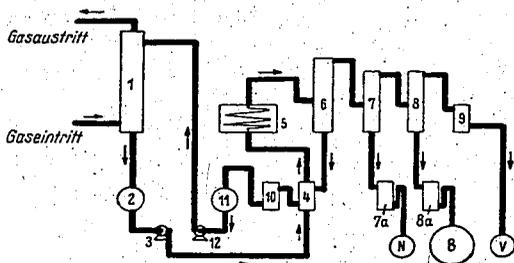


Abb. 58. Röhrendestillation ohne Wasserdampf nach Pintsch.

dort von einer Pumpe 3 erfaßt und gelangt über den Waschölvorwärmer 4 zum Röhrenheizer 5. Dort wird das angereicherte Waschöl auf die für die Zerlegung erforderliche Höchsttemperatur gebracht. Der Röhrenheizer kann sowohl mit Leucht-, Kokerei-, Generator- als auch mit Wassergas beheizt werden. Im Gegensatz zu der üblichen Blasen-

destillation mit direkter Befuerung wird demnach in der Zeiteinheit nur eine kleine Waschölmenge in schonendster Weise, d. h. unter Vermeidung örtlicher Überhitzungen ohne Wasserdampfzusatz erwärmt. Das Erhitzungsgut, im vorliegenden Fall Benzolwaschöl und Benzol, gelangt nach dem Verdampfer 6, in welchem sich alle leichtflüchtigen Anteile entbinden. Das heiße, benzolfreie Öl gelangt über den Waschölvorwärmer 4 und über den Waschölkühler 10 nach Behälter 11. Von dort wird es wieder über die Pumpe 12 zum Benzolwascher gedrückt, wo es weiterhin die Aufgabe der Benzolaufnahme hat. Die aus dem Verdampfer 6 abgehenden Dämpfe werden in den Fraktionskolonnen 7 und 8 derart zerlegt, daß in der Kolonne 7 der schwerere Nachlauf, in der Kolonne 8 das Motorenbenzol und im Schlußkühler 9 der leichtere Vorlauf anfällt. Der Betrieb kann kontinuierlich gehalten werden, da durch entsprechende Temperaturregler die Anlage — wenn sie einmal eingestellt ist — unter den gleichen Bedingungen weiterläuft. Dabei soll ohne Nachbehandlung ein verkaufsfähiges Motorenbenzol, das keiner Raffination und Destillation mehr bedarf, anfallen. Zugaben von Stabilisatoren (s. unten) sollen die Harzbildung so weitgehend zurückdrängen, daß das erhaltene Benzol allen Anforderungen genügt. Die Wartungskosten sind, da die Anlage durch die besonderen Reglervorrichtungen fast ohne Aufsicht arbeitet, gering. Als Kosten für eine solche Anlage werden bei einer täglichen Leistung von 20000 m³ Gas 24000 RM. an-

¹⁾ Julius Pintsch A.G., Berlin.

²⁾ F. Krautwurst, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 838.

gegeben. Der Sieverlauf unterscheidet sich von den anderen Benzolen nicht wesentlich. Folgende Kennzahlen geben einen Überblick über die Beschaffenheit des Produktes:

Bromzahl	6,6 g Br/100 cm ³
<i>a</i> -Schwefel	—
Gesamtschwefel	0,35%
Phenol	0,30%
Pyridin	0,90%
Naphthalin	0,08%
Harzbildnertest	22 mg/100 cm ³

Die letzte Angabe ist als verhältnismäßig günstig zu bezeichnen, da mit Hilfe von Stabilisatoren ein derartiges Benzol als Motorentreibstoff keine Schwierigkeiten ergibt. Der Viskositätsverlauf steigt über einen Zeitraum von nahezu 20 Monaten von 1,2 auf 2,3° E bei 20°. Aus diesen Werten geht hervor, daß tatsächlich die Destillation des angereicherten Benzolwaschöles außerordentlich schonend war.

c) Destillation unter Vakuum.

Der Anteil des Wasserdampfdrucks bei der Destillation des Benzolwaschöles mit Wasserdampf erniedrigt den Siedepunkt der im Benzolwaschöl enthaltenen Benzolkohlenwasserstoffe. Dasselbe Ziel kann auch durch Druckerniedrigung in der Destillationsapparatur erreicht werden. Der Vorteil einer derartigen Vakuumdestillation liegt besonders in der Vermeidung des Wasserdampfballastes, welcher mit dem Benzol in den Kühlern niedergeschlagen werden muß. Man kann deshalb bei einer derartigen Benzolgewinnungsanlage eine Verminderung der Kühlwasserkosten erwarten. Entsprechend der kleinen Verdampfungswärme der Benzolkohlenwasserstoffe sollte theoretisch der Dampf- und Kühlwasserverbrauch nur unbedeutend sein¹⁾. In Wirklichkeit sind dagegen die betreffenden Verbrauchszahlen sehr viel größer, da außer zur Benzoldestillation (3% Benzol im Waschöl) große Wärmemengen zur Erhitzung des Benzolwaschöles (97% Waschölanteil im angereicherten Öl) gebraucht werden. Durch Wärmeaustausch kann man einen großen Teil dieses Aufwandes wieder zurückgewinnen. Der zur Erzeugung eines Vakuums notwendige Dampf für die Naßluftpumpe soll außerdem niedriger sein als derjenige, welcher zur Wasserdampfdestillation gebraucht wird. Zur Erhitzung des Benzols dient indirekter Dampf. Dieser gibt seine Wärme über Dampfschlangen in den Verdampferpfannen, welche unter Vakuum stehen, an das Benzolwaschöl ab. Die dabei freiwerdenden Benzoldämpfe gelangen in eine Fraktionierkolonne, in der sie gereinigt und in einem darauffolgenden Dampfkondensator niedergeschlagen werden.

¹⁾—F. Raschig, Gas- und Wasserfach 65 (1922), S. 655.

An Hand der Abb. 59 wird der Betrieb einer derartigen Vakuum-Benzolgewinnungsanlage geschildert. Das mit Benzol angereicherte Waschöl durchfließt zunächst einen Wärmeaustauschapparat 2, wobei der Unterdruck, der in der gesamten Apparatur vorhanden ist, die Höhenunterschiede überwindet. Das Öl wird durch das von der Destillierpfanne zurücklaufende benzolfreie heiße Öl vorgewärmt und gelangt durch den Regulierhahn 3 in die eigentliche Destillierpfanne 4. Durch eine Dampfschlange wird das Öl auf etwa 140° C erhitzt und gibt durch den Einfluß des Vakuums seine Benzolanteile in Dampfform ab.

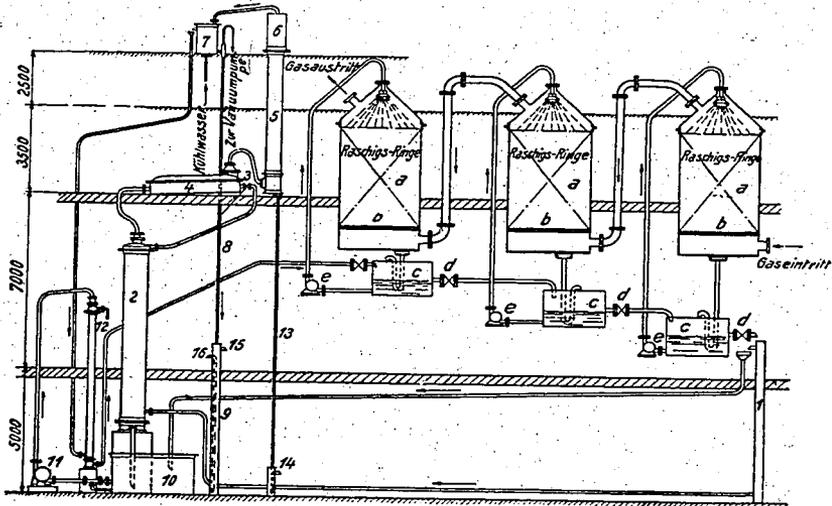


Abb. 59: Vakuum-Destillation nach Raschig.

Die aufsteigenden Dämpfe werden in der mit Füllkörpern versehenen Kolonne 5 durch den in dem Dephlegmator 6 erzeugten Rücklauf gewaschen und gelangen in den Schlangenkühler 7, wo sie kondensiert werden. Das Kondensat wird nicht in einer geschlossenen Vorlage aufgefangen, sondern läuft durch das Ablaufrohr 8 frei ab. Die Länge des betreffenden Ablaufrohres muß entsprechend dem Dichterverhältnis des Destillates zur Überwindung des Atmosphärendruckes etwa 12 m lang sein. Als Auffanggefäß dient der Scheidezylinder 9, in dem die Trennung des Benzols von den geringen, in ihm noch enthaltenen Wasserspuren vor sich geht. Aus 15 läuft oben in gleichmäßigem Strahl das Benzol aus. Der Ablauf 16 dient zur Abführung des Wassers. Der Kühler 7 ist mit der Leitung zur Vakuumpumpe verbunden, wodurch die gesamte Destillationsanlage unter verminderten Druck gestellt wird. Zur Vermeidung von Verlusten, welche durch die von der Pumpe mitge-

rissenen Dämpfe entstehen können, dient ein Schlußkühler. Das heiße vom Benzol befreite Washöl durchläuft den Wärmeaustauschapparat 2 und gibt, wie bereits beschrieben, seine Wärme an das benzolhaltige Washöl ab. Es kühlt sich dabei fast auf Außentemperatur ab und tritt dann in das Auffanggefäß 10 ein. Die Restwärme des abgetriebenen Benzolwashöles wird in einem Gegenstromkühler vernichtet. Der Rücklauf der Kolonne 5 enthält hauptsächlich Naphthalin und Phenol. Dieses fließt warm durch das Abfallrohr 13 in das Gefäß 14. Durch Abkühlen auf Pfannen scheidet sich dann ein Teil des Naphthalins ab.

Durch dieses Vakuumverfahren sollen nicht unbeträchtliche Kostenersparnisse gegenüber den älteren Systemen der Wasserdampfdestillation erreicht werden. Die nachfolgende Tabelle¹⁾ gibt hierüber Aufschluß:

Zahlentafel 4.

je 1 t Benzol	kontinuierliches Vakuum-Verfahren	altes Verfahren
Dampf	3 t je RM. 8.— = RM. 24.—	6 t = RM. 48.—
Wasser	40 m ³ je RM. —.05 = » 2.—	200 m ³ = » 10.—
Washöl	100 kg je RM. 11.— = » 11.—	300 kg = » 33.—
Strom bzw. Dampf für die Pumpen .	100 kWh je 10 Pf. = » 10.—	2 t Dampf = » 16.—
	= RM. 47.—	= RM. 107.—

In diesem Zusammenhang verweisen wir noch auf die Kosten, die bei modernen Wasserdampf-Destillationsanlagen erreicht werden (vgl. unten).

Das Vakuum-Verfahren ist nicht ohne Widerspruch geblieben. So wurde u. a. nachgewiesen, daß die Abtreibegeschwindigkeit bis zur vollständigen Entfernung von Leichtöl aus dem Washöl bei der Dampfdestillation erheblich günstiger sei als bei der Vakuum-Destillation²⁾. Bei hohem Vakuum würden andererseits auch nennenswerte Washölmengen mit übergetrieben. Neben der erheblich stärkeren Herabsetzung des Siedepunktes sei außerdem eine schärfere Kühlung wie bei der Wasserdampfdestillation notwendig, so daß der Verbrauch an Kühlwasser auch nicht kleiner sei wie bei der Dampfdestillation.

Von anderer Seite³⁾ wird wieder gesagt, daß der Dampfverbrauch bei der Vakuum-Destillation sehr niedrig sei, so daß die Kosten des erzeugten Benzols davon maßgebend beeinflusst werden. Bei der Wasserdampfdestillation würden für 200 kg Vorprodukt in der Stunde 250 kg Dampf benötigt. Bei einer Vakuumpumpe dagegen, die für eine Anlage gleicher Leistung ausreicht, seien hiezu nur 22 kg Dampf je h notwendig.

¹⁾ Gareis, Gas- und Wasserfach 69 (1926), S. 270.

²⁾ O. Hilgenstock, Brennstoff-Chemie 7 (1926), S. 87.

³⁾ A. Schmalenbach, Glückauf 62 (1926), S. 45.

10. Betriebsmittelverbrauch, -Kosten und Betriebswerte bei der Wasserdampfdestillation.

Da die Wasserdampfdestillation in den benzolerzeugenden Werken noch immer am häufigsten anzutreffen ist, sollen im nachfolgenden die wichtigsten Versuchsergebnisse¹⁾ der Überprüfung einer solchen Anlage aufgeführt werden.

Es erscheint wertvoller, die in einem normalen Destillationsbetrieb gefundenen Zahlen zu nennen, als Werte anzugeben, wie sie unter Betrachtung eines idealen Zustandes erreicht werden können. Gerade aus den Mängeln, die eine ältere Betriebsanlage zeigt, läßt sich der für die Verbesserung notwendige Weg klarer erkennen.

Die betreffende Benzolanlage ist bereits oben (s. S. 163) in ihrer Wirkungsweise beschrieben. Zur Ermittlung des Betriebsmittelaufwandes wurden insgesamt etwa 70 Meßstellen beobachtet. Dabei wurden außerdem Zahlenunterlagen geschaffen, die für eine Wärmebilanz ausreichend sind.

a) Verbrauchszahlen.

1. Dampf:

I. Hochdruckdampf:

Ölerhitzer	9800 kg
Abtreiber	3890 kg
insgesamt	<u>13690 kg</u>

II. Niederdruckdampf:

Abtreiber	7150 kg
Hochdruck- + Niederdruckdampf insgesamt	<u>20840 kg</u>

2. Kühlwasser:

I. für Batterie	235,5 m ³
II. für Kühler	47,0 m ³
insgesamt	<u>282,5 m³</u>

3. Stromverbrauch:

I. nach Anzeige Kilowattmesser	91 kWh
II. nach Anzeige Schreiber	96 kWh

4. Waschömlauf:

I. angereichertes Öl	176,0 t
II. abgetriebenes Öl	170,8 t

5. Waschölverbrauch:

(aus der Abnahme des Behälters berechnet)	0,35 m ³
---	---------------------

6. Erzeugung an Vorprodukt	5240 kg
--------------------------------------	---------

¹⁾ Aus eigenen unveröffentlichten Arbeiten.

b) Spezifische Zahlen (Erzeugung von 5240 kg Vorprodukt in 24 h).

1. Dampf:

I. Hochdruckdampf:

Ölerhitzer	1,88 kg
Abtreiber	0,74 kg
insgesamt	<u>2,62 kg</u>

II. Niederdruckdampf

Hochdruck- + Niederdruckdampf insgesamt	<u>3,98 kg</u>
---	----------------

2. Kühlwasser:

I. Batterie

II. Kühler

insgesamt

44,9 l
9,0 l
<u>53,9 l</u>

3. Stromverbrauch

0,018 kWl

4. Waschölauf:

I. angereichertes Öl

II. abgetriebenes Öl

33,6 kg
32,6 kg

5. Waschölverbrauch

0,066 l

c) Betriebswerte.

Die Anreicherung des Öles beträgt 2,98%. Die während des Versuches durch die Wascher hindurchgeschickte Gasmenge beträgt 165418 Nm³. Auf 1 Nm³ Gas kommen daher 1,03 l abgetriebenes Waschöl.

Die Zusammensetzung des Waschöles und des hergestellten Rohbenzoles ist in der nachfolgenden Zahlentafel aufgeführt:

Zahlentafel 5.

Bezeichnung	Dichteverhältnis	100°	120°	145°	175°	180°	200°
Waschöl abgetr. (Kolonnen Ausg.)	0,8984	%	%	%	%	%	%
Angereich. Öl (Behälter)	0,8972	—	—	0,2	—	1,1	1,8
Vorzeugnis (Kolonnen Ausg.)	0,8801	0,9	2,0	2,9	—	3,9	4,5
		56	74	82	88	—	92

Die Bestimmung des Gehaltes des abgetriebenen wie auch des frischen Waschöles an Benzolkohlenwasserstoffen wurde so vorgenommen, daß jeweils 1000 cm³ der betreffenden Öle zur Destillation angewandt wurden. Es wurden zunächst 250 und aus diesen nochmals 100 cm³ abdestilliert. Aus diesem Teil wurden dann die oben angegebenen Zahlenwerte bestimmt.

Besser erfolgt die Ermittlung der Benzolgehalte in den Ölen nach einer Rektifiziermethode nach Hammer¹⁾. Die damit erhaltenen Werte sind nicht durch Waschölteile gefälscht.

Die Benzolgehalte am Ein- und Ausgang Wascher sind wie folgt:

Zahlentafel 6.

Benzolfabrik	Eingang g/Nm ³	Ausgang g/Nm ³	Wascheffekt %
Schicht I	27,00	3,74	86,2
Schicht II	30,20	5,77	81,0
Schicht III	28,30	5,07	82,2
Mittelwerte	28,50	4,86	83,1

Man kann außerdem aus dem erzeugten Vorprodukt und der durchgegangenen Gasmenge die auf 1 Nm³ herausgenommenen Benzolkohlenwasserstoffe bestimmen. Aus der oben gegebenen Analyse des Vorzeugnisses geht hervor, daß bei 180° etwa 90% übergegangen sind. Man kann deshalb sagen, daß das Vorprodukt 10% Waschölteile enthält, während 90% aus dem Gas stammen. Daraus ergibt sich, daß 4710 kg Benzol aus dem Gas entnommen worden sind. Da die gewaschene Gasmenge 165480 Nm³ betrug, so würde der Gehalt an Benzol 28,5 g/Nm³ sein müssen. Dies entspricht dem als Mittelwert im Gaseingang gefundenen Benzol. Da jedoch der Ausgang einen Gehalt von 4,86 g/m³ zeigt, würde mehr Benzol aus dem Gas ausgewaschen worden sein, als in diesem überhaupt enthalten ist. Die Ursache hierfür konnte nicht einwandfrei geklärt werden. Wir glauben, daß die Ansicht²⁾, daß sich das Benzol aus dem Waschöl bildet, hier nicht zutrifft, da kein Teeröl, sondern Mineralöl zur Wäsche verwendet worden ist. Viel naheliegender ist die Erklärung³⁾, daß sich im Gas Teernebel befinden, welche besonders die hochsiedenden Homologen des Benzols absorbiert enthalten. Beim Eintritt in die Untersuchungsleitung können sich diese Teernebel am Zuleitungsrohr kondensieren und ausscheiden, wodurch im Eingang bei der Bestimmung zu wenig Benzol gefunden wird. Damit würde auch der größere Auswascheffekt der Anlage, die Teernebel werden ebenfalls ausgewaschen, erklärt sein.

Bei der Betrachtung des Betriebsmittelaufwandes ist zu berücksichtigen, daß es sich um eine Anlage handelt, die sich zum großen Teil 23 Jahre im Betrieb befindet. Dies kommt besonders in der unten aufgeführten Wärmebilanz zum Ausdruck, wo auf die Mängel der Anlage näher eingegangen wird. Was den Dampfverbrauch anbetrifft, so

¹⁾ L. Hammer, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 873.

²⁾ P. Damm, Glückauf 68 (1932), S. 89.

³⁾ A. Weindel, Brennstoff-Chemie 12 (1931), S. 385.

liegt dieser niedriger wie bei den meisten sonst in der Literatur angegebenen Wasserdampfdestillationen. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß sogar eine weitere Erniedrigung möglich ist, wenn der Waschömlauf entsprechend der höheren Leistungsfähigkeit der Destillation nicht nur 170 t, sondern 300 t je 24 h beträgt. In der betreffenden Anlage wurde mit Mineralöl gearbeitet. Bei dem höheren Molekulargewicht dieses Öles ist auch die Auswaschfähigkeit niedriger wie bei Teeröl, wodurch die Anreicherung an Benzol niedriger bleibt. Dadurch wird der Dampfverbrauch je Einheit Rohbenzol höher. Entsprechend dem geringeren Molekulargewicht müßte die Anreicherung bei Teeröl würden statt 2,62 kg Hochdruckdampf nur 1,63 kg je kg Rohbenzol als Verbrauch anzusetzen sein. Andererseits wird durch die Verwendung von Mineralöl die fast restlose Entfernung des Naphthalins aus dem Gas erreicht. Im Gasausgang wurden nur noch etwa 2 g Naphthalin je 100 m³ Gas nachgewiesen. Der Mehrverbrauch an Hochdruckdampf müßte gerechterweise von den Kosten der Benzolerzeugung abgesetzt und die Naphthalinreinigung des Gases damit belastet werden. Auf weitere Möglichkeiten, Dampf zu sparen, kommen wir noch beim Wärmeumsatz zu sprechen.

Der Kühlwasserverbrauch für den Kühler ist als niedrig zu bezeichnen. Dagegen lassen sich Ersparnisse, wie wir wiederum später beim Wärmeumsatz sehen werden, in der Batterie dann erreichen, wenn der Wärmeaustausch zwischen heißem und kaltem Öl und damit die Vorkühlung des heißen Öles verbessert wird.

Der Waschölverbrauch liegt bei etwa 7%. Im Schrifttum werden 10% und mehr angegeben. Der Waschömlauf liegt seiner Größenordnung nach innerhalb der bekannten Erfahrungswerte. Er dürfte unter Berücksichtigung des höheren Molekulargewichtes des Waschöles etwas höher liegen (s. Abb. 47). Nach dem betreffenden Diagramm müßte die Waschölmenge etwa 1,4 l betragen. Da die Waschfläche bei den 2 vorhandenen Hordenwaschern mit einer Gesamtfläche von nur 10000 m² für die 165000 Nm³ Gas zu klein ist, erklärt sich auch der verhältnismäßig hohe Benzolgehalt im Ausgang des Gases. Die Waschetemperatur betrug im Mittel etwa 20,5°. Auffallend bei den Untersuchungen war noch der verhältnismäßig hohe Gehalt des abgetriebenen Öls an Benzol, bei welchem nach der Untersuchung bis 180° 1,1% übergehen. Im allgemeinen verlangt man, daß nicht mehr wie 0,2% Benzol im abgetriebenen Waschöl vorhanden sind. Dies setzt jedoch eine andere Art der Untersuchungsdestillation voraus (s. oben). Es wurde versucht, dieses Öl einer weiteren Wasserdampfdestillation bei 135° zu unterziehen. Dabei ergab sich jedoch, daß selbst die 5fache Wasserdampfmenge, auf das abgetriebene Benzol bezogen, noch nicht imstande war, das »Restbenzol« überzutreiben. Bei Erhöhung der Temperatur auf etwa 160°

kann bei etwa der dreifachen Wasserdampfmenge ein Öldestillat erhalten werden, welches etwa zur Hälfte aus den restlichen Benzolkohlenwasserstoffen besteht. Auf Grund dieser Versuche kann gesagt werden, daß, wenigstens auf Mineralöl bezogen, die Abtreibung auf weniger als 1% bis 180° wirtschaftlich nicht mehr tragbar ist. Da jedoch der Auswascheffekt trotz der unzureichenden Waschfläche gut ist, hätte auch bei einem höheren Abtrieb unter den gegebenen Verhältnissen nicht viel mehr erreicht werden können. Da bei einem Gehalt von über 1% im abgetriebenen Waschöl eine Benzolentnahme in der festgestellten Höhe theoretisch gar nicht mehr erfolgen kann, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Untersuchungsmethode, nach der diese Bestimmung durchgeführt wird, unzulänglich ist.

Wir geben nachfolgend noch eine Kostenaufstellung des erzeugten Rohbenzols für die oben betrachtete Anlage.

d) Betriebskosten.

1. Hochdruckdampf, 13,61 t je	RM. 3,97 = RM. 54,30 = 52,4%
2. Niederdruckdampf, 7,15 t je	RM. 1,65 = » 11,80 = 11,4%
3. Kraftverbrauch, 96 kWh je	RM. 0,0434 = » 4,18 = 4,0%
4. Kühlwasser, 282,5 m ³ je	RM. 0,03208 = » 9,05 = 8,7%
5. Waschölverbrauch, 0,350 m ³ (spez. Gew. 0,87) je	RM. 80,— = » 24,30 = 23,5%
Bewegliche Kosten insgesamt	» 103,63 = 100,0%

Es ergeben sich demnach an Betriebskosten je t Benzolerzeugung 19,77 RM. Aus der prozentualen Aufteilung ist zu ersehen, daß an erster Stelle die Kosten für den Hochdruckdampf, an zweiter Stelle die Kosten für den Waschölverbrauch, an dritter, vierter und fünfter Stelle die Kosten für den Niederdruckdampf, Kühlwasser und Kraftverbrauch stehen.

II. Wärmeumsatz einer Wasserdampf-Destillationsanlage¹⁾.

a) Angereichertes Waschöl (176,0 t, spez. Wärme 0,445).

1. Ölbatterie Eingang	16,01°	
	$176,0 \cdot 16,01 \cdot 0,445 =$	1253000 kcal
2. Ölbatterie Ausgang	61,2°	
	$176,0 \cdot 61,2 \cdot 0,445 =$	4800000 »
Austauschwärmeaufnahme in der Ölbatterie (2 — 1) = 3547000 kcal		
3. Kondensator Eingang	59,41°	
	$176,0 \cdot 59,41 \cdot 0,445 =$	4650000 kcal
Verlust in der Rohrleitung (2 — 3) =		150000 kcal

¹⁾ Aus eigenen unveröffentlichten Arbeiten.

4. Kondensator Ausgang 80,65°

$$176,0 \cdot 80,65 \cdot 0,445 = \underline{6320000 \text{ kcal}}$$

Austauschwärmeaufnahme im Kondensator (4 — 3) = 1670000 kcal

5. Ölerhitzer Ausgang 139,6°

$$176,0 \cdot 139,6 \cdot 0,445 = \underline{10930000 \text{ kcal}}$$

Austauschwärmeaufnahme im Ölerhitzer (5 — 4) = 4610000 kcal

Im Abtreiber und in der Kolonne werden aus dem angereicherten Öl 5,204 t Vorprodukt abgetrieben. Diese gehen zusammen mit dem direkten Wasserdampf zum Kondensator und Wasserkühler. Dort werden die Dämpfe kondensiert und in der Scheideflasche getrennt. Die Ablauftemperatur der Kondensate beträgt 24,45°, die spezifische Wärme des Vorprodukts 0,402. Der Ablauf des Vorproduktes aus der Scheideflasche enthält daher:

$$5,240 \cdot 24,45 \cdot 0,402 = 51600 \text{ kcal}$$

Dampfkondensat 7150 kg

$$7,150 \cdot 24,45 \cdot 0,402 = \underline{175000 \text{ kcal}}$$

Fühlbare Wärme im Kondensat 226600 kcal

b) Abgetriebenes Waschöl (170,8 t, spez. Wärme 0,445).

1. Ölerhitzer 139,6°

$$170,8 \cdot 139,6 \cdot 0,445 = 10620000 \text{ kcal}$$

2. Abtreiber Ausgang 144,5°

$$170,8 \cdot 144,5 \cdot 0,445 = \underline{11000000 \text{ kcal}}$$

Wärmeaufnahme im Abtreiber (2 — 1)

380000 kcal

3. Ölbatterie-Eingang 134,2°

$$170,8 \cdot 134,2 \cdot 0,445 = \underline{10200000 \text{ kcal}}$$

Wärmeverlust in der Rohrleitung zur

Ölbatterie (2 — 3) =

800000 kcal

4. Ölbatterie-Ausgang 86,4°

$$170,8 \cdot 86,4 \cdot 0,445 = \underline{6570000 \text{ kcal}}$$

Austauschwärme Ölbatterie-Abgabe

(3 — 4) =

3630000 kcal

5. Wasserbatterie-Ausgang 28,16°

$$170,8 \cdot 28,16 \cdot 0,445 = \underline{2140000 \text{ kcal}}$$

Wärmeaustausch in der Wasserbatterie

Abgabe (4 — 5) =

4430000 kcal

c) Wärmezufuhr durch Dampf.

1. Hochdruckdampf:

Ölerhitzer (9800 kg, 144,6°) Verdampfungswärme $506 \cdot 9800 =$ 4960000 kcal

Flüssigkeitswärme im Ablauf des Kondensators $151 \cdot 9800 =$ 1480000 kcal

Abtreiber (3890 kg, 171°) Verdampfungswärme $489 \cdot 3890 =$ 1900000 kcal

Flüssigkeitswärme im Ablauf des Kondensates $172,2 \cdot 3890 =$ 670000 kcal

2. Niederdruckdampf im Abtreiber:

7150 kg bei 120°.

Gesamtwärme 4610000 kcal

Da etwa 5% der Dampfmenge als Wasser angenommen werden können und dieses wieder verdampft werden muß, ergibt sich an ausnützbarer Wärme 4390000 kcal

d) Wärmeabfuhr durch Kühlwasser.

1. Benzolkühler 44,6 m³:

Eingang 12,1°: $44,6 \cdot 12,1 =$ 540000 kcal

Ausgang 81,7°: $44,6 \cdot 81,7 =$ 3641400 kcal

Wärmeaufnahme im Kühler durch Kühlwasser 3101400 kcal

2. Wasserbatterie 235,5 m³:

Eingang 12,1° 2845000 kcal

Ausgang 25,04° 5895000 kcal

Wärmeaufnahme in der Wasserbatterie durch Kühlwasser 3050000 kcal

e) Vorerzeugnis.

1. Verdampfungswärme 90 kcal bei 5240 kg 472000 kcal

2. Flüssigkeitswärme bei etwa 100° (geschätzt)
 $5240 \cdot 100 \cdot 0,402 =$ 211000 kcal

Bei der nachfolgenden Zusammenstellung des Wärmeumsatzes beziehen sich die prozentualen Angaben der drei letzten Spalten auf die der Anlage zugeführte Wärme im Dampf.

f) Zusammenstellung des Wärmeumsatzes.

Zahlentafel 7.

Apparateteil u. Betriebsmittel	Einbringen kcal	Ausbringen kcal	Differenz + oder - bez. a: Einbr. kcal	% Ein- bring.	% Aus- bring.	% Dif- ferenz
Ölbatterie.						
anger. Öl	1253000	4800000	+ 3547000	9,20	35,25	26,05
abgetr. Öl	10200000	6570000	- 3630000	74,80	48,20	26,80
Luftkühlung	—	83000	—	—	0,61	—
Rohrleitung.						
bis Kondensat.	4800000	4650000	- 150000	35,25	34,15	1,10
anger. Öl	—	—	—	—	—	—
Kondensator.						
anger. Öl	4650000	6320000	+ 1670000	34,15	46,40	12,25
Vorprod. u. W.-D.	5258000	1755000	- 3503000	38,61	12,88	25,72
Abstrahlung	1755000	1670000	- 85000	12,88	12,25	0,63
Ölerhitzer.						
anger. Öl	6320000	10930000	+ 4610000	46,40	80,20	33,80
Hochdr.-Dampf	6440000	4960000	- 1480000	47,35	36,40	10,95
Abstrahlung	4960000	4610000	- 350000	36,40	33,80	2,60
Abtreiber.						
anger. Öl	10930000	—	—	80,20	—	—
abgetr. Öl	—	11000000	—	—	80,70	—
Hochdr.-Dampf	2570000	1900000	- 670000	18,85	13,94	4,91
Niederdr.-Dampf	4610000	4390000	- 220000	33,80	32,20	1,60
Vorprodukt	—	683000	—	—	5,01	—
Wasserdampf	—	4575000	—	—	33,60	—
Dephlegmator	—	962000	—	—	7,03	—
Wasserkühler.						
Vorprod. u. W.-D.	3503000	226600	- 3276400	25,73	1,70	24,05
Kühlwasser	540000	3641400	+ 3101400	3,96	26,70	22,74
Abstrahlung	—	175000	—	—	1,29	—
Abtreiber- Ölkühler-Rohrleitg.						
abgetr. Öl	11000000	10200000	- 800000	80,70	74,80	5,90
Abstrahlung	—	800000	—	—	5,90	—
Wasserbatterie- Kühler						
abgetr. Öl	6570000	2140000	- 4430000	48,20	15,70	32,50
Kühlwasser	2845000	5895000	+ 3050000	20,85	43,25	22,40
Luftkühlung	—	1380000	—	—	10,10	—

Die in Form von Dampf eingebrachte Wärme ist mit 100% angenommen.

Abtreiber ND 4610000 kcal = 33,80%
 HD 2570000 kcal = 18,85%
 Ölerhitzer HD 6440000 kcal = 47,35%

13620000 kcal = 100,00%.

g) Erklärung des Wärmeumsatzbildes.

Mit Hilfe der gegebenen Zusammenstellung des Wärmeumsatzes kann der Wärmefluß verhältnismäßig einfach bildlich dargestellt werden. Dies ist in der beigegebenen Abb. 60 geschehen.

Das angereicherte Öl betritt bei 1 die Ölbatterie I und verläßt diese mit einem Teil der Austauschwärme des abgetriebenen Öles. Auf dem Wege zum Benzolkondensator tritt als Verlust die in der Rohrleitung

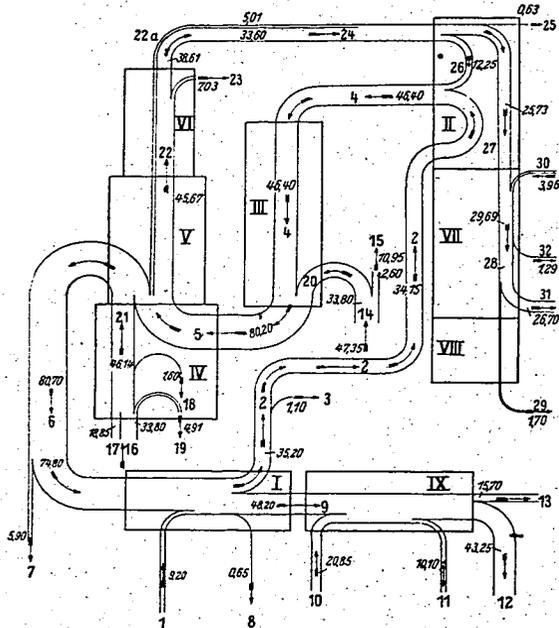


Abb. 60. Wärmeumsatzbild der Rohbenzolerzeugung.

verlorene Wärme auf 3. Im Benzolkondensator II wird ein Teil der im Vorprodukt und im Wasserdampf enthaltenen Wärme auf das angereicherte Öl übertragen 26. Hierauf wird es 4 im Ölerhitzer III mit indirektem Dampf (14 bzw. 20) weiter angewärmt und gelangt dann 5 über die Kolonne zum Abtreiber IV. Durch direkten 17 und indirekten 16 Dampf tritt nochmals eine weitere kleinere Aufheizung 21 und die Destillation ein. Bei der Aufheizung des angereicherten Öles im Ölerhitzer und im Abtreiber treten Verluste insofern auf, als eine gewisse Wärmemenge im Ölerhitzer abgestrahlt wird und außerdem der Wasserdampf nur seine Verdampfungswärme, nicht aber seine Flüssigkeitswärme abgibt 15, 18, 19. Das abgetriebene Öl 6 verläßt den Abtreiberapparat und gelangt in einer verhältnismäßig langen Rohrleitung zur Ölbatterie I. Auf dem Wege dorthin treten durch Abstrahlung Wärmeverluste ein 7. Die Ölbatterie selbst hat ebenfalls Abstrahlungsverluste 8. Beim Eintritt des abgetriebenen Öles 9 in den Schlufßbatterie IX wird durch das zugeführte Kühlwasser 10 die restliche Wärme 12 weggenommen. Eine verhältnismäßig große Luftkühlung 11 unterstützt diesen Kühlvorgang.

Das abgetriebene Öl verläßt hierauf die Wasserbatterie 13 und gelangt über einen Zwischenbehälter auf die Wascher. Das abgetriebene Vorprodukt und der Wasserdampf 22 und 22a durchstreichen die

Bei der Aufheizung des angereicherten Öles im Ölerhitzer und im Abtreiber treten Verluste insofern auf, als eine gewisse Wärmemenge im Ölerhitzer abgestrahlt wird und außerdem der Wasserdampf nur seine Verdampfungswärme, nicht aber seine Flüssigkeitswärme abgibt 15, 18, 19. Das abgetriebene Öl 6 verläßt den Abtreiberapparat und gelangt in einer verhältnismäßig langen Rohrleitung zur Ölbatterie I. Auf dem Wege dorthin treten durch Abstrahlung Wärmeverluste ein 7. Die Ölbatterie selbst hat ebenfalls Abstrahlungsverluste 8. Beim Eintritt des abgetriebenen Öles 9 in den Schlufßbatterie IX wird durch das zugeführte Kühlwasser 10 die restliche Wärme 12 weggenommen. Eine verhältnismäßig große Luftkühlung 11 unterstützt diesen Kühlvorgang.

Kolonne V und den Dephlegmator VI. Im letzteren wird, da der obere Teil nicht isoliert ist, ein Teil der Wärme durch Dephlegmation 23 verbraucht. Die Dämpfe 24 wandern gemeinsam zum Kondensator II, dort, wie oben bemerkt, einen Teil der Wärme 26 an das angereicherte Öl abgebend und weiter 27 nach dem Wasserkühler VII. Die Abstrahlungsverluste im Ölkondensator 25 sind gering. Das dort zufließende Kühlwasser 30 nimmt die Verdampfungs- und fühlbare Wärme des Vorproduktes und des Dampfkondensates auf 31. Auch hier tritt durch Abstrahlung 32 eine weitere Kühlung hinzu.

h) Zusammenfassende Übersicht des Wärme- und Stoffumsatzes und der Temperaturen.

Die bildliche Darstellung des Wärmeumsatzes wird noch durch eine Zusammenstellung (s. Zahlentafel 8, s. S. 182) der am Wärmeumsatz beteiligten Betriebsmittel ergänzt. Zur besseren Übersicht haben wir außer dem Wärmeinhalt in kcal der prozentualen Beteiligung am Wärmeumsatz auch noch die Mengen und Temperaturen in die Zahlentafel mit aufgenommen.

i) Kritische Betrachtungen über die Wärmeausnutzung.

Derartige Wärmeschaubilder, wie wir ein solches in Abb. 60 dargestellt haben, geben eine gute Übersicht über die wärmetechnischen Schwächen, die in einer Anlage noch vorhanden sind. An Hand dieser Abbildung weisen wir nachfolgend auf die betreffenden Mängel hin.

Im Ölkondensator könnte ein besserer Wärmeaustausch erwartet werden. Statt einer Abgangstemperatur des angereicherten Öles von nur 80,65° sollten hier mindestens 90° erreicht werden.

Beim zugeführten Dampf müßte die im Kondensat enthaltene Flüssigkeitswärme für den Prozeß nutzbar gemacht werden (s. S. 166). Unter Berücksichtigung aller Verluste können immerhin 635 000 kcal nutzbar gemacht werden.

Bei Isolierung der Rohrleitungen, die das abgetriebene Öl vom Abtreiber nach der Ölatterie führen, könnten etwa 600 000 kcal an Gewinn gebucht werden.

Am Ölerhitzer, welcher nur an seinen senkrechten Wänden isoliert ist, während der Kopfteil seine Wärme frei in den Raum abstrahlen kann, ebenso an dem dort befindlichen Mannlochdeckel müßte ein vollständiger Wärmeschutz durchgeführt werden. Dadurch könnten etwa 175 000 kcal der Anlage erhalten werden.

Der schlechte Wärmeaustausch der Ölatterie I müßte durch Vergrößerung der Wärmeaustauschflächen, d. h. durch Neuaufstellung eines weiteren Wärmeaustauschers, verbessert werden. Dabei könnten etwa 2250 000 kcal auf das angereicherte Öl übertragen werden. Durch diese Maßnahme würde auch der nachfolgende Schlußkühler IX,

Zahlentafel 8.

Bezeichnung	Herkunft	Menge t	Temperatur °C	Wärme- Inhalt kcal	% der ein- gebracht. Wärme	Verlust — oder Gewinn +	Bemerkungen
1. Anger. Öl	Wascher	176,0	16,01	1253000	9,20	—	Es sollte mehr aufgenommen werden können (s. a. 6 u. 9).
2. Rohrlig.-Batt.-Kondensat	I Ölbatte- rie	176,0	61,20	4800000	35,20	+ 3547000	
3. Anger. Öl	II Kondensat	176,0	80,65	6320000	1,10	+ 150000	Austausch gut (s. a. 26 u. 27). kann evtl. noch besser werden (s. 15).
4. Anger. Öl	III Ölheiz- er	176,0	130,60	10980000	46,40	+ 1670000	
5. Anger. Öl	IV Abtreiber	170,8	144,50	11000000	80,20	+ 4610000	
6. Abgetr. Öl	—	—	—	—	80,70	+ 1380000	—
7. Rohrl.-Abtr.-Batt.	—	—	—	—	5,90	— 800600	
8. Luftkühlung	—	—	—	—	0,65	— 83000	Austausch schlecht (s. 2).
9. Abgetr. Öl	Ölbatte- rie I	170,8	86,40	6570000	48,20	— 3570000	
10. Kühlwasser	Eingang	235,5	12,10	2845000	20,85	—	zuviel Wasser, zu wenig Kühl- fläche.
11. Luftkühlung	—	—	—	—	10,10	+ 1380000	
12. Kühlwasser	Ausgang	235,5	25,04	5895000	43,25	+ 3050000	schlechte Kühlung (s. 12). könnte teilw. verwend. werden.
13. Abgetr. Öl	IV Wasserbatte- rie	170,8	28,16	2140000	15,70	— 4430000	
14. Hd.-Dampf z. Ölertl.	Hd 14	9,8	144,60	5440000	47,35	—	—
15. Kondens.-Wärme	—	9,8	144,60	1480000	10,95	—	
15a. Abstrahlung	—	—	—	—	2,60	— 350000	könnte teilw. verwend. werden.
16. Nd.-Dampf z. Abtr.	—	7,15	120,00	4610000	33,80	—	
17. Hd.-Dampf z. Abtr.	—	3,89	171,00	2570000	18,85	— 820000	—
18. Verd. d. Wassers	Nd 16	—	—	—	1,60	—	
19. Kondens.-Wärme	Hd 17	3,89	171,00	670000	4,91	—	könnte teilw. verwend. werden.
20. Ausgen. Dampfwärme zum Überhitzer	—	—	—	—	33,80	—	
21. Ausgen. Dampfwärme zum Abtreiber	Hd 14 Hd 17 Hd 16	—	—	4610000 6290000	46,14	—	—
22. Wasserdampf	—	—	—	6290000	45,67	—	
22a. Vorprodukt	Abtreiber IV	7,15	—	—	7,03	962000	könnte vielleicht durch Isolie- rung etwas verbessert werden.
23. Dephlegmation	—	5,24	—	—	5,01	—	
24. Vorprodukt	Kolonne V Dephlegmator VI	5,24	ca. 103	683000	33,60	—	s. 4.
25. Wasserdampf	—	7,15	ca. 103	4575000	0,63	85000	
25. Abstr. Kondens.	—	—	—	—	12,25	—	s. 4.
26. Austauschwärme	—	—	—	—	25,73	—	
27. Vorprodukt	Kondensator II	12,39	ca. 81	3503000	29,69	+ 540000	im Gesamtsystem, nur schein- bar.
28. Dämpfe u. Kühlwasser	—	—	—	4083000	29,69	—	
29. Vorprod. u. Wass.-Kondensat	Wasserkühler VII	5,24	24,45	226600	1,70	—	—
30. Kühlwasser zum Kühlen	Eingang	44,00	12,10	540000	3,96	—	
31. Kühlwasser	Ausgang	44,00	81,70	3641000	26,70	—	—
32. Abstrahlung	—	—	—	—	1,29	— 175000	

worauf wir bereits oben hingewiesen haben, entlastet werden, wodurch dort die Kühlwassermenge geringer wird. Auch die Kühlwirkung des letztgenannten Schlußkühlers könnte durch Vergrößerung der Kühlfläche verbessert werden.

Unter Berücksichtigung aller Verluste und unter der Annahme, daß durch besondere Maßnahmen diese ausgeschaltet werden können, würde die zu ersparende Dampfmenge je kg Vorprodukt 0,9 kg betragen.

Wir verweisen auf ähnliche wärmewirtschaftliche Betrachtungen im Schrifttum, worin der hohe Wert solcher Untersuchungen hervor-gehoben wird¹⁾.

12. Die Reinigung des Rohbenzols.

a) Die Benzolbegleiter.

Als Erzeugnisse bei der Benzolwäsche haben wir bis jetzt das eigentliche Benzol, das Toluol und das Xylol genannt. Das sind die Hauptbestandteile der ausgewaschenen Kohlenwasserstoffe. Außer diesen kommen jedoch noch andere, zum Teil mehr oder weniger erwünschte organische Verbindungen im Rohbenzol vor. Da das letztere sich nicht nur aus den aus dem Gas ausgewaschenen Anteilen, sondern auch in vielen Fällen aus der Leichtölfraction der Destillation des Rohteeres zusammensetzt, wird die Mannigfaltigkeit der darin enthaltenen Stoffe noch größer. An Benzolbegleitern nennen wir^{2) 3)} das Thiophen, die Alkylene, die Hexylene, die Heptylene, das Tetrahydrobenzol, das Hexahydrobenzol, die Olefine und Diolefine, die Adipinsäure, das Zyklopentadien, Styrol, Inden, Kumaron, Thiotolen, Tetrahydrotoluol u. a. m. Besonders die offenen und zyklischen Olefine können als Begleiter des Benzols im Steinkohlenteer nachgewiesen werden. Durch Kondensation und Polymerisation mit dem Thiophen ergeben sich verschiedenerlei Harzbildungsmöglichkeiten, die namentlich bei der Schwefelsäurereinigung des Benzols in Erscheinung treten. Bei der Prüfung des Benzols auf Verunreinigungen ist der spätere Verwendungszweck zu berücksichtigen⁴⁾. Wird das Benzol als Treibstoff verwendet, so ist eine weniger weitgehende Reinigung erforderlich, wie wenn es als Grundstoff in der chemischen Industrie gebraucht wird.

Die aliphatischen Olefin-Kohlenwasserstoffe sind als Treibstoffe wertvoll, da sie einen hohen kalorischen Nutzinhalt und außerdem keine korrosiven Eigenschaften besitzen. Sie sind deshalb nur insoweit zu entfernen, als sie bei einer späteren Lagerung Verharzungerscheinungen zeigen und nicht auf andere Weise unschädlich gemacht werden können.

¹⁾ E. Hecker, Gas- und Wasserfach 80 (1937), S. 205; F. Brombach, Dissertation Braunschweig 1934, S. 42.

²⁾ O. Kruber, Brennstoff-Chemie 13 (1932), S. 187.

³⁾ E. Moehrle, Brennstoff-Chemie 13 (1932), S. 7.

⁴⁾ H. Brückner, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 517.

b) Die Entnahme störender Verbindungen aus dem Benzol.

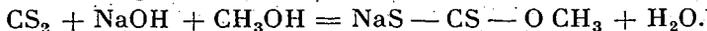
Bemerkenswerte Versuche über die Behandlung von Gasen sowie auch von Leichtöl sind von Röstin¹⁾ durchgeführt worden. Dieser führt das benzolhaltige Steinkohlengas bei 400 bis 500° durch einen Kontakt-ofen, in welchem sich Minetteerz als Katalysator befindet. Neben der Umwandlung von CO in H₂ (vgl. auch Gasentgiftung) soll dabei eine Veredelung des später zu gewinnenden Benzols erreicht werden. Eine nachfolgende Reinigung soll sich damit erübrigen.

Der zur Reinheitsprüfung früher angewandte Schwefelsäuretest ebenso wie auch die Bromzahl geben wohl den genauen Gehalt an ungesättigten Verbindungen im Benzol an; es wird jedoch nichts über die Brauchbarkeit als Treibstoff ausgesagt. Der Reinigungsgrad des Benzols wird heute durch oxydative Behandlung des fertigen Motorenbenzols bei Siedehitze bestimmt, wobei sich die normalerweise langsam kondensierenden Harze in der kurzen Zeitspanne von etwa 3 h bilden. Als obere Grenze des verharzbaren Rückstandes wurden 10 mg/100 cm³ Ausgangsmaterial festgelegt.

Nachdem man bis vor wenigen Jahren die Reinigung des Rohbenzols mit hochkonzentrierter Schwefelsäure (66° Bé) durchgeführt hat, wobei, wie bereits erwähnt, auch brauchbare ungesättigte Verbindungen im Benzol zerschlagen worden sind und nachdem man den Fehler dieser Reinigungsmethode erkannt hatte, wurden von vielen Seiten Versuche zur Durchführung einer milderen Reinigungsmethode vorgenommen.

α) Schwefelkohlenstoffreinigung.

Benzole, die aus verhältnismäßig hochschwefelhaltigen Kohlen gewonnen werden, enthalten einen nicht unbeträchtlichen Anteil an Schwefelkohlenstoff. Dies trifft besonders auf englische Kohlen zu, so daß in England großer Wert auf die Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Benzol gelegt wird. Der Gehalt des letzteren im Rohbenzol beträgt etwa 0,5 bis 0,7%. Zur Reinigung sind besondere Verfahren entwickelt worden, wovon das der National Benzole Company Ltd. sich besonders gut eingeführt hat. Es beruht auf der Behandlung des Benzols mit methylalkoholischem Natriumhydroxyd bei normaler Temperatur. Als Lösungsvermittler dient Methanol, während das Natriumhydroxyd in fester Form zugesetzt wird. Der Umsatz geschieht nach der Gleichung



Die Durchführung des Verfahrens geschieht wie folgt²⁾:

11,4 m³ vorgetrocknetes Rohbenzol werden mit 114 l Methanol unter Zugabe von 23 kg Ätznatron in Schuppen 4 h in einem Rührwerk

¹⁾ A. Thau, Glückauf **71** (1935), S. 298.

²⁾ Sander, Teer und Bitumen **33** (1935), S. 393.

gemischt. Der Umsatz wird vollständig durch Zusatz von 230 l Wasser und einer weiteren Rührzeit von $\frac{1}{2}$ h. Die entstehende Xanthogenatlösung scheidet sich dabei im unteren Teil des Waschers ab und kann dort abgezogen werden. Die Verringerung des Schwefelgehaltes beträgt etwa 0,25%. Das im Rührwerk verbleibende Rohbenzol wird zweimal mit etwa 115 l Wasser nachgewaschen, wobei das Waschwasser zur Xanthogenatlösung gegeben wird. Die Wasserwäsche ist deshalb notwendig, weil sonst zuviel Methanol im Benzol verbleiben und damit verloren gehen würde. Da die Xanthogenatlösung zur Wiedergewinnung des Methanols verdünnt sein muß, ist die Zugabe des Waschwassers für die Weiteraufarbeitung von Vorteil. Durch Zugabe von Schwefelsäure tritt eine Zerlegung des Natrium-Methyl-Xanthogenats in Schwefelkohlenstoff, Methanol und Natriumsulfat ein. Beim längeren Stehen scheidet sich dann am Boden der rohe Schwefelkohlenstoff, welcher freien Schwefel gelöst enthält, ab. Die überstehende Lösung enthält das Methanol in entsprechender Verdünnung (etwa 15%). Dieses letztere muß durch eine fraktionierte Destillation, bei der 97proz. Methanol zurückerhalten wird, gereinigt werden. Von dem erhaltenen rohen Schwefelkohlenstoff können etwa 60% gewonnen werden.

β) Pyridinbasen-Entfernung.

Zur Geruchsverbesserung werden dem Benzol etwa vorhandene Pyridinbasen durch Waschung mit einer 20- bis 40proz. Schwefelsäure entnommen. Bei nicht einwandfreier Fraktionierung enthält das Benzol teilweise noch Waschölteile, die trotz geringer Menge dem Benzol einen teerigen Geruch geben. Eine Verbesserung der Wirkung der Fraktionierung ist dabei vorteilhaft und läßt diesen Nachteil verschwinden. Auch eine Behandlung mit etwa 2% 75- bis 80proz. Schwefelsäure wird für wirkungsvoll angesehen.

γ) Die praktische Durchführung der Benzolreinigung.

Im nachfolgenden beschreiben wir die wichtigsten Verfahren zur Vermeidung von Störungen durch ungesättigte Verbindungen, die in der Praxis Einführung gefunden haben. Hierzu gehören: die Schwefelsäurewäsche, das Ufer-, Silikagel- und Instillverfahren, sowie die Benzolreinigung durch elektrolytische Oxydation.

δ) Die Schwefelsäurewäsche.

Bei der Wäsche mit konzentrierter (96proz.) oder teilweise verdünnter (etwa 80proz.) Schwefelsäure verwendet man sog. Agitatoren, das sind große, mit Blei ausgeschlagene Rührgefäße, in denen sich zur Verminderung der Reaktionswärme Kühlschlangen befinden. In diese Wäscher wird das Benzol eingefüllt und die notwendige Säuremenge zugegeben. Durch kräftige Rührwirkung wird der Umsatz zwischen der

Schwefelsäure und den ungesättigten Verbindungen beschleunigt. Die Abb. 61 zeigt eine derartige Anlage. Bei dieser Bauart tritt an Stelle eines Rührwerks eine Umlaufpumpe, durch die die innige Berührung zwischen Säure und Benzol bewerkstelligt wird. Die Misch- und Rührvorrichtungen in Agitatoren sind sehr vielgestaltig. Es würde an dieser Stelle zu weit führen, auf alle Einzelheiten derartiger Konstruktionen einzugehen. Die sich dabei bildenden Benzolharze scheiden sich in dem unteren Teil des konischen Behälters aus und können dort entlassen

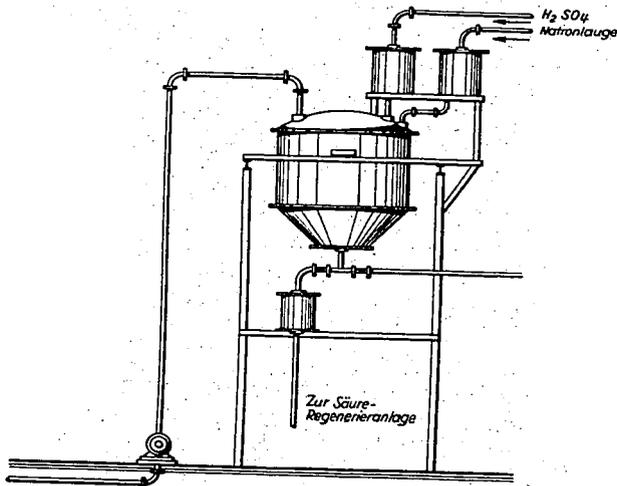


Abb. 61. Rührwerk zur Schwefelsäurewäsche des Rohbenzols.

werden. Die verbrauchte Waschsäure wird in einer Säureregenerieranlage teilweise zurückgewonnen. Eine nutzbringende Verwendung kann die Waschsäure in der Ammoniakfabrik (s. dort) zur Herstellung von Ammoniumsulfat finden. Nach der Wäsche mit Schwefelsäure wird kurz mit Wasser nachgewaschen und hierauf das Benzol mit Natronlauge neutralisiert.

Zur kontinuierlichen Durchführung der Refination der Benzolkohlenwasserstoffe sind besondere Anlagen gebaut worden. Im sog. Intensivmischer¹⁾ wird mit Hilfe einer Umlaufpumpe das Benzol durch Düsen in den Waschraum eingespritzt, wobei gleichzeitig durch besondere Reagenzzuteiler Schwefelsäure oder Natronlauge dem Waschgut zuläuft. Durch die großen Flüssigkeitsgeschwindigkeiten tritt eine bedeutende Reaktionsbeschleunigung ein. Bei gleichem Wirkungsgrad wird damit der Betriebsmittelaufwand verringert. Durch die kontinu-

¹⁾ U. a. Firma Karl Pfisterer, Stuttgart-Zuffenhausen.

ierliche Behandlung des Benzols kann mit kleinen Anlagen ausgekommen werden. Infolge der verhältnismäßig kleinen Benzolmengen, die mit der Schwefelsäure in Berührung kommen, ist die Brandgefahr durch Überhitzungen im Gegensatz zur Agitatorenwäsche bedeutend verringert¹⁾. Die Platzersparnis bei einer derartigen Wascheinrichtung ist nicht unbedeutend. Die Abb. 62 zeigt eine derartige Anlage.

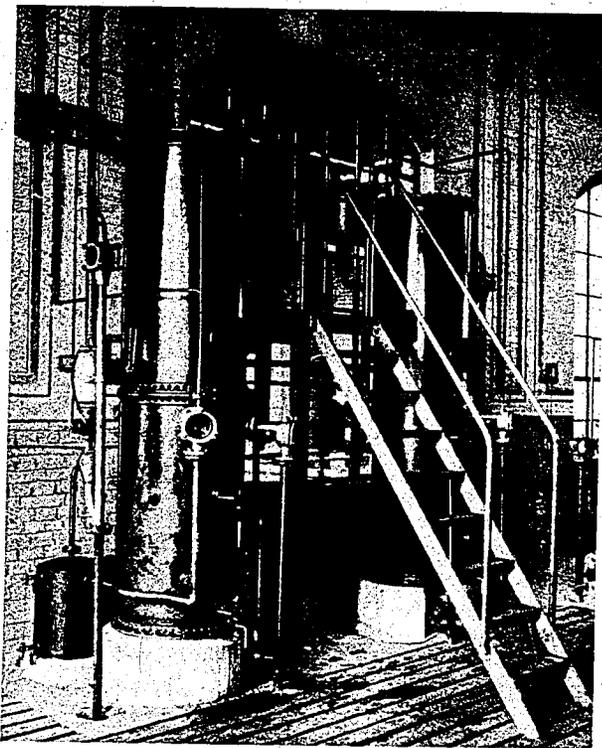


Abb. 62. Intensivmischer für kontinuierliche Benzolwäsche.

Versuche mit ein und demselben Ausgangsmaterial ergaben als Gesamtwaschverlust bei 3% 66proz. Säure 21 Vol.-%, bei Wäsche mit 3% 61proz. Säure nur 11 Vol.-%. Es bleibt demnach bei der Wäsche mit verdünnter Säure eine nicht unbedeutende Benzolmenge erhalten²⁾. Die Olefine bleiben bei der Behandlung mit 80proz. Schwefelsäure unverändert im Benzol zurück, während sie durch die Behandlung mit kon-

¹⁾ Feuer und Wasser, 1930, S. 258.

²⁾ E. Mœhrle, Brennstoff-Chemie 13 (1932), S. 7.

zentrierter Säure größtenteils entfernt werden. Bei der Herstellung von Farbenbenzol muß im Gegensatz zum Motorenbenzol mit 96 proz. Schwefelsäure gewaschen werden.

ε) Das Ufer-Verfahren.

Bei dieser Reinigungsart wird das Vorprodukt im Agitator mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durchgerührt. Nach Beendigung der Schwefelsäureeinwirkung¹⁾ wird eine bestimmte Wassermenge zugegeben. Diese Verdünnung der Säure auf etwa 40° Bé bei bestimmter Temperatur soll die Olefine wieder freimachen, wobei die Harze zum größten Teil benzollöslich werden. Ein weiterer günstiger Einfluß dieser Verdünnung soll die Verhinderung der weitergehenden Kondensationsreaktion der Olefin-Kohlenwasserstoffe zu hochsiedenden Ölen sein. Ferner wird als Vorteil dieses Verfahrens angegeben, daß die Verringerung der Waschverluste bis auf 0,5% gegenüber 10% beim oben beschriebenen Waschverfahren heruntergehe. Die geschilderten Vorteile dieses Verfahrens werden von anderer Seite in Frage gestellt.

Ein Mehrausbringen an Benzol würde auch beim Ufer-Verfahren nur dann möglich sein, wenn statt hochkonzentrierter Säure eine verdünnte angewendet wird²⁾. Es scheint überhaupt, als ob jedes Mehrausbringen an Benzol auch bei den nachfolgend geschilderten Verfahren immer im umgekehrten Verhältnis zur Qualität des Enderzeugnisses steht.

ζ) Das Silikagel-Verfahren.

Das Wesen des Verfahrens beruht auf einer vollständigen Entwässerung des Benzols mit etwa 0,1% 66proz. Säure und einer Anwaschung mit etwa 0,2% derselben Säure. Nach der Entfernung der Harzabscheidungen wird das so vorbehandelte Rohbenzol durch einen Behälter, der mit Kieselsäuregel beschickt ist, hindurchgedrückt. Unter Einfluß des Geles werden die harzbildenden Verbindungen abgeschieden. Der Vorgang dieses Reinigungsverfahrens ist folgender³⁾:

Das Rohbenzol wird durch eine Pumpe nach einem Röhrenerhitzer gedrückt, um dabei auf eine Temperatur von etwa 40° gebracht zu werden. Mit Hilfe einer besonderen Meßeinrichtung in Form eines Venturirohres werden die 0,1% Säure zur Entwässerung des Benzols zugegeben. In einer zweiten gleichartigen Zuteilungseinrichtung erfolgt die Zugabe von 0,2% Säure. Dabei tritt die Polymerisation der Harzbildner ein. In Absetzbehältern wird den so gebildeten Harzen Gelegenheit gegeben, sich niederzuschlagen, worauf das Benzol zunächst durch ein Filter mit gleichkörnigem Koks von den darin enthaltenen suspendierten Anteilen befreit wird. In einem Wärmeaustauscher wird das Benzol weiter vor-

¹⁾ H. Brückner, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 518.

²⁾ R. Weller und E. Schramm, Brennstoff-Chemie 13 (1932), S. 445.

³⁾ A. Thau, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 857.

gewärmt, durchfließt nochmals einen sog. heißen Koksfiter, um dann in einem Erhitzer bis auf etwa 150° erwärmt zu werden. Bei dieser Temperatur wird es unter starkem Druck in den eigentlichen Gelwascher von unten eingeführt, wobei die Gelmasse von dem Benzol in der Schwebe gehalten wird. Das aus dem Gelwascher oben ablaufende, gewaschene Benzol fließt der Reihe nach durch den Wärmeaustausch und den Kühler und weiter durch eine Meßuhr und einen Laugenmischer, worauf es zur weiteren Aufarbeitung in die Destillierblase kommt. Ein Ersatz des Silikagels ist dann notwendig, wenn etwa die 1500fache Menge Benzol damit behandelt worden ist. Die Ausbeute an Motorenbenzol soll um etwa 7% höher sein wie bei der Schwefelsäurewäsche.

η) Das Instill-Verfahren.

Die Wirkungsweise dieser Benzolreinigungsart beruht auf der auch sonst angewandten adsorbiven Wirkung von Fuller-Erde (Mineralölreinigung, Ölbleiche), die im vorliegenden Fall noch durch einen Gehalt von Ferrisulfat verstärkt wird. Zunächst wird das Benzol mit einer Pumpe in einen Wascher befördert, in welchem durch Berührung mit geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure das Pyridin entfernt wird. Nunmehr gelangt das Benzol in einen Rührwerkswascher, in dem sich eine Heizschlange befindet. Dort wird die Behandlung mit einer Mischung von Fuller-Erde und Ferrisulfat durchgeführt. Nach Durchgang durch ein Filter wird dann das Benzol in den Natronlaugewascher eingeleitet, wobei die Neutralisation der im Benzol vorhandenen Säure erfolgt. Der Waschmittelverbrauch (Ferrisulfat- und Bleicherde) beträgt etwa 2%. Auch bei dieser Art der Reinigung soll ein um etwa 9% höherer Anfall an Motorenbenzol erreicht werden können.

θ) Die elektrolytische Oxydation.

Zum Unterschied von der bisherigen rein chemischen Reinigung wird bei der elektrolytischen Oxydation der an der Anode bei der Elektrolyse entstehende hochaktive Sauerstoff zur Befreiung der im Benzol vorhandenen Harzbildner verwendet¹⁾. Zur Durchführung dieser Reinigung werden 1 bis 2 Teile Benzol mit 1 Teil 15- bis 20proz. Schwefelsäure, die keine Reinigungswirkung aufweist, sondern lediglich wegen der günstigeren Leitfähigkeit für den elektrischen Strom verwendet wird, unter Rühren im Anodenraum elektrolysiert. Der dort entstehende Sauerstoff befreit das Benzol zum großen Teil von harzbildenden Stoffen. Nach der Elektrolyse ist nur noch eine Nachwaschung mit Wasser und verdünnter Natronlauge notwendig. Der Grad der Reinigung ist von der Behandlungszeit und von der Stromdichte der Anode abhängig. Als Anodenmaterial wird Blei verwendet. Es wird dabei angegeben, daß nicht alle Benzole in gleichem Maße der elektrolytischen Reinigung zugänglich

¹⁾ Gluud, Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik, 4. Bd., 1. Heft, S. 182.

sind. Besonders die Gegenwart von über 145° siedenden Anteilen scheint die Reinigung günstig zu beeinflussen, wobei vermutlich Komplexverbindungen höhersiedender Kumaron-Harzbildner mit niedrigsiedenden leicht verharzenden Verbindungen entstehen¹⁾.

13. Aufarbeitung des gewaschenen Rohbenzols durch Destillation.

a) Aufgabenstellung.

Die Aufgabe der Aufarbeitung des Rohbenzols kann eine mehrfache sein. Bestimmend dafür ist, was für Enderzeugnisse erhalten werden sollen. Liegt die Forderung nur auf der Herstellung von Motorenbenzol, so kann der gewünschte Zweck mit einfacheren Apparaturen erreicht werden. Soll dagegen eine Aufteilung des Vorproduktes etwa in Farbenbenzol, Toluol oder Xylol erfolgen, so müssen entsprechend der zu fordernden Reinheit dieser Produkte Zusatzeinrichtungen vorhanden sein.

b) Die technische Durchführung der Destillation.

Im Gegensatz zur Herstellung des Vorproduktes oder Rohbenzols aus dem angereicherten Waschöl wird bei der Redestillation der Betrieb diskontinuierlich durchgeführt. Zu diesem Zweck wird das Rohbenzol

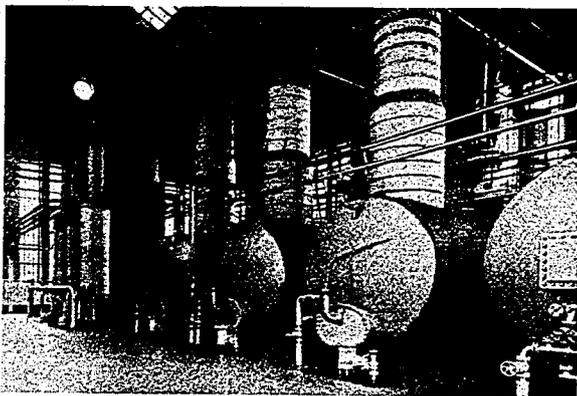


Abb. 63. Benzoldestillationsblasen.

in große eiserne Benzoldestillationsblasen eingefüllt²⁾, die je nach Durchsatz eine Größe von 5000 bis 75000 l haben (Abb. 63). Die Beheizung dieser Destillationsblasen erfolgt mit indirektem Dampf, der in besonderen Heizelementen im unteren Teil der Blase eingeführt wird. Dieser Heizkörper sollte als Ganzes aus der Blase ausgezogen werden können,

¹⁾ F. Schuster, Gas- und Wasserfach 75 (1942), S. 649.

²⁾ F. Rosendahl, Motorenbenzol Verlag Ferdinand Enke, 1936, S. 104.

wodurch eine evtl. notwendig werdende Reparatur leicht bewerkstelligt werden kann. Die Heizelemente sind so angeordnet, daß eine möglichst große Heizfläche entsteht, so daß der Wärmeübergang auf den Inhalt der Blase rasch und gleichmäßig vor sich geht. Neben der Dampfschlange ist noch eine Dampfbrause in der Blase vorhanden. Diese dient zur Wasserdampfdestillation und wird hauptsächlich am Ende der Destillationszeit zur Entfernung der leichteren Anteile aus dem Rückstand verwendet (s. Wasserdampfdestillation Abschnitt B 8c). An der Stirnseite der Blase ist außer einem Thermometer ein Manometer vorhanden, wodurch die Temperatur und der Blasendruck über den Verlauf der Destillation verfolgt werden können. Störungen in der Kolonne wie Verstopfungen u. dgl. können am Manometer beobachtet werden, wodurch die Betriebsführung erleichtert wird. Vor Inbetriebnahme einer derartigen Blase wird diese auf einen Druck von etwa 2 bis 2,5 atü geprüft. Das Sicherheitsventil auf dem Blasenoberteil wird auf 0,5 atü eingestellt. Versteifungsringe im Innern der Blase ermöglichen den Aufsatz der schweren Kolonne. Diese besteht aus Gußkörpern, die zu Kolonnenböden ausgebildet sind. Je nach dem Zweck der Destillation ist die Zahl dieser Kolonnenkörper mehr oder weniger groß. Für eine gewöhnliche Motorenbenzoldestillation genügen etwa 7 Gußkörper mit je 2 Kolonnenböden. Oberhalb der Fraktionierkolonne befindet sich ein Dephlegmator, dessen Zweck unten näher geschildert ist.

Bei der Destillation (s. Abb. 64) durchströmen die Benzoldämpfe die Kolonne 8, kommen über den Dephlegmator 7, um schließlich in einem Reinbenzolkühler 9 niedergeschlagen zu werden. Die Benzoldämpfe enthalten teilweise noch Schwefelwasserstoff und schwefelreiche organische Verbindungen. Diese machen sich durch ihre korrosive Wirkung bei der Verwendung des Benzols als Motorentreibstoff unangenehm bemerkbar. Man entfernt diesen sog. *a*-Schwefel durch einen Natronlaugewäscher, der sich zwischen Dephlegmator und Schlußkühler befindet. Eine andere Art der Nachreinigung hat G. Feld¹⁾ entwickelt, wobei die Affinität des Kupfers für Schwefel ausgenutzt wird. Praktisch wird diese Aufgabe der Benzolentschwefelung dadurch gelöst, daß die Benzoldämpfe durch ausgefalltes Zementkupfer hindurchgeleitet werden, wobei der Schwefel sich mit dem Kupfer zu Kupfersulfid verbindet. Die Masse kann nach ihrer Aufsättigung wieder regeneriert werden. An Stelle von Kupfer kann auch Eisenoxydreinigungsmasse, die sich namentlich durch ihren billigen Preis auszeichnet, zur Verwendung gelangen²⁾. Die Reinbenzolkühlung geschieht in Schlangenkühlern, in denen sich Doppelschlangen befinden. Die erwähnte Herausnahme des *a*-Schwefels bietet außerdem noch den Vorteil, daß die Kühlschlangen nahezu unbeschränkt haltbar sind, wäh-

¹⁾ A. Thau, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 858.

²⁾ Aus eigenen unveröffentlichten Arbeiten.

tätig ein, wodurch der Rücklauf dem Destillationszweck entsprechend in bestimmter Höhe gehalten wird (vgl. auch Abschnitt B 8 d).

Gemäß unseren obigen Ausführungen beeinflusst das Rücklaufverhältnis außer der Anzahl der Kolonnenböden auch die Trennung. Durch den Rücklauf füllen sich die Kolonnenböden mit Flüssigkeit an, wodurch das Schwersiedende immer wieder gegen die Blase zurückgebracht wird, während das Leichtsiedende über den Dephlegmator nach dem Benzolkühler wegzieht.

Der zunächst anfallende Vorlauf, der einen Teil des Schwefelkohlenstoffs mit enthält, wird für sich in einer Scheideflasche 10 (Abb. 64) aufgefangen. Bei einer bestimmten Destillationstemperatur wird dann auf die Motorenbenzolscheideflasche 11 umgestellt, worauf die Destillation soweit wie möglich ohne direkten Dampf durchgeführt wird. Zum Schluß werden noch durch Öffnen

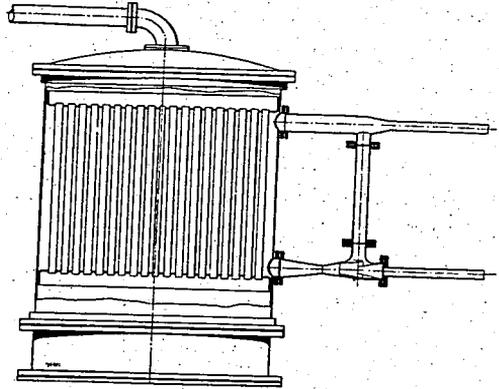


Abb. 65. Benzoldephlegmator nach Dr. Otto & Co.

des Brausedampfes mit Hilfe der Wasserdampfdestillation die letzten Reste an Leichtsiedendem aus dem Rückstand abgetrieben.

Bei der Herstellung von 90er Benzol, Farbenbenzol, Toluol oder Xylol sind bis zu 28 Kolonnenböden in der Fraktionierkolonne notwendig. Die Aufsteiggeschwindigkeit der Dämpfe soll etwa 0,2 bis 0,3 m/s sein. Der Rücklauf muß das 2- bis 3fache der überdestillierten Fraktion betragen. Selbstverständlich darf bei einer derartigen Feinaufteilung nur mit indirektem Wasserstoff gearbeitet werden, da sonst eine scharfe Trennung unmöglich wird. Das sich hierbei bildende Produkt muß meist nachdem eine genügende große Menge davon angefallen ist, einer zweiten gleichartigen Destillation unterworfen werden, um schließlich zu der gewünschten Anreicherung zu kommen.

Ein anderer Weg führt zum gleichen Ziel. Es wird jedoch hierzu eine 2. Kolonne benötigt. Die Dämpfe der 1. Kolonne werden dabei, ohne daß dort dephlegmiert wird, in den unteren Teil der 2. Kolonne geleitet. Auch die 2. Kolonne besitzt einen Dephlegmator, in welchem der Rücklauf für diese 2. Kolonne auf die gewünschte Größe eingestellt werden kann. Der untere Teil der Kolonne hat außerdem noch ein Heizelement, mit dem die herablaufenden Kondensate erhitzt werden können. Der Rücklauf wird so eingestellt, daß im unteren Teil der 2. Kolonne ein Flüssigkeitsüberschuß entsteht. Dieser wird mit Hilfe einer Pumpe auf

den obersten Kolonnenring der 1. Kolonne gedrückt und dient hier als Rücklauf. Die aus dem Dephlegmator der 2. Kolonne abgehenden Dämpfe werden in einem Schlußkühler niedergeschlagen. Durch entsprechende Einstellung gelingt es, den für das 90er Benzol, Toluol oder Xylol gewünschten Reinheitsgrad zu erhalten. Die zuletzt geschilderte Anordnung¹⁾ hat den Vorteil, daß eine 2. Destillation erspart wird, wobei die Betriebskosten nur etwa die Hälfte der sonst üblichen zweimaligen Destillation sein sollen und die Blasendestillation außerdem besser ausgenützt werden kann.

c) Die Kosten der Aufarbeitung des Rohbenzols.

Im nachfolgenden geben wir einige Anhaltspunkte über die Wirtschaftlichkeit der Reinigung und Destillation vom Vorerzeugnis. Der Verkaufspreis von Rohbenzol²⁾ beträgt etwa RM. 18,— bis RM. 19,—. Für die daraus herzustellenden Erzeugnisse können folgende Verkaufswerte angenommen werden:

Motorenbenzol ²⁾	RM. 30,—
Schwerbenzol (Solventnaphtha gereinigt, wasserhell) ²⁾ »	20,—
Rückstandsöl ²⁾	» 8,—

Die Zusammensetzung des zur Destillation gelangenden Vorerzeugnisses ist beispielsweise folgende:

10%	88° C,
20%	90° C,
30%	92° C,
40%	95° C,
50%	98° C,
60%	103° C,
70%	117° C,
80%	149° C,
90%	221° C.

Hieraus können mindestens gewonnen werden:

- 65% Motorenbenzol,
- 10% Schwerbenzol oder Solventnaphtha,
- 15% Rückstandsöl.

Der Chemikalienverbrauch zur Wäsche soll je 1000 kg Rohbenzol 34 kg Schwefelsäure betragen, was einem Kostenaufwand von etwa RM. 2,— entspricht. Der Dampfaufwand zur Destillation in die obengenannten Produkte Motorenbenzol, Solventnaphtha und Rohbenzol beträgt 0,5 t. Bei einem Preis von RM. 4,—/t Dampf ergeben sich an Dampfkosten RM. 2,—. Außerdem werden zur Förderung durch die Pumpen 8 kWh

¹⁾ Ausführung Firma K. Pfisterer, Stuttgart-Zuffenhausen.

²⁾ Je 100 kg.

Strom zu RM. 0,04 = RM. 0,32 und an Kühlwasser 1,5 m³ zu RM. 0,03 = RM. 0,05 benötigt. Die anteiligen Materialien sollen zu RM. 1,— eingesetzt werden.

Kostenaufstellung:

Art	Menge	Kosten	Proz. Verteilung
Dampf	0,5 t	RM. 2.—	35,9 %
Strom	8 kWh	RM. —32	5,7 %
Wasser	1,5 m ³	RM. —05	0,9 %
Chemikalien (Schwefelsäure, Natronlauge)	—	RM. 2.20	39,5 %
Materialien	—	RM. 1.—	18,0 %
		RM. 5.57	100,0 %

An Fertigerzeugnissen werden erhalten:

Art	Menge	Verkaufswert
Motorenbenzol	650 kg	RM. 195.—
Solventnaphtha	100 kg	RM. 20.—
Rückstandsöl	150 kg	RM. 12.—
		RM. 227.—
Hiervon gehen ab Verarbeitungskosten:		RM. 5.57
Gesamtverkaufswert der gewonnenen Erzeugnisse:		RM. 221.43

Da der Verkaufswert des Rohbenzols RM. 180,— beträgt, kann mit einer Erhöhung des Gewinns von RM. 41,43/t. Rohbenzol gerechnet werden.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Aufarbeitung von Rohbenzol vielfach gewinnbringend ist.

C. Gewinnung des Benzols mit Hilfe von Aktivkohle.

1. Die Herstellung und allgemeine Anwendung von Aktivkohle.

Eine eigentümliche Eigenschaft koksartiger Rückstände organischer Substanzen, wie z. B. Holzkohle, besteht darin, daß mit diesen »Kohlen« Geruchstoffe aufgenommen werden können. So wurde Holzkohle frühzeitig zur Haltbarmachung von Wasser und Verhinderung von Fäulnis durch einfaches Einlegen in Wasser verwendet. In der Medizin findet Tier- und Blutkohle Anwendung, um störende Fermentausscheidungen in Magen und Darm aufzunehmen und unschädlich zu machen. Nach Einführung des Gaskrieges fand man in besonders zubereiteten Holzkohlen ein sicheres Schutzmittel gegen die Giftgase. Die Atemeinsätze der Gasmasken waren größtenteils mit einer derart vorbereiteten Aktivkohle gefüllt. Nach dem Kriege wurde die Aktivkohle weiter entwickelt, wobei

sie namentlich in der Mineralölindustrie bei der Entfärbung von Ölen, der Rückgewinnung von Dämpfen und vorwiegend bei der Erzeugung flüssiger Treibstoffe aus der Kohle Anwendung fand.

Ausgangsstoffe für Aktivkohle sind Holz, Torf, Kokosnußschalen und ähnliche zellulosehaltige organische Stoffe. Diese Körper werden zunächst mit verschiedenerlei Chemikalien behandelt, worunter besonders das Chlorzink zu nennen ist. Nach dieser Vorbehandlung wird durch Erhitzen im schwachoxydierend wirkenden Gasfeuer die Verkokung herbeigeführt. Dieser Vorgang wird als Aktivierung bezeichnet. Der Zweck dieser Behandlung ist, die schon bei der Holzkohle in geringem Maße

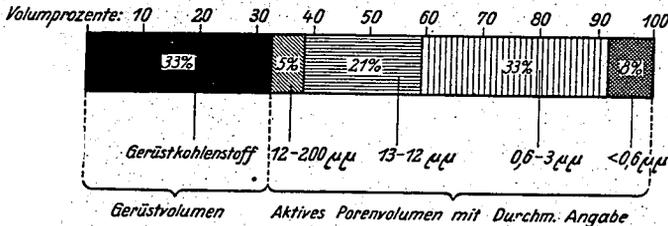


Abb. 66. Porenzusammensetzung von Aktivkohlen.

vorhandenen adsorbiven Eigenschaften durch eine ins Ungeheure gehende Steigerung des Porenraumes zu verbessern¹⁾. Bei Kohlen, welche laboratoriumsmäßig hergestellt worden sind, wurden Oberflächen bis zu 1250 qm/g Kohle beobachtet. Silikagel (s. unten) besitzt eine innere Oberfläche von etwa 450 qm/g²⁾.

Durch diesen Porenreichtum der Aktivkohle entsteht eine Oberfläche, die in der Größenordnung von etwa 600 qm/g Kohle liegt. Diese fast unbegreifliche Flächenvergrößerung wird dann verständlich, wenn man weiß, daß der Durchmesser der Mehrzahl der Poren zwischen weniger als 1 $\mu\mu$ ³⁾ und 3 bis 12 $\mu\mu$ liegt (Abb. 66). Der Durchmesser und die Wanddicke der Poren hat demnach die Größe von nur Moleküldurchmessern. Wird ein Würfel von 1 cm Kantenlänge mit 6 cm² Oberfläche durch Schnitte in den 3 Hauptebenen in kleine Würfel aufgeteilt, so erhält man beim Abstand der Schnittebenen von 1 mm 1000 Würfel von 60 cm² Oberfläche. Wird für den Schnittebenenabstand nur 1 μ eingehalten, so erhält man 10¹² Würfel mit 6 m² Oberfläche. Bei einer weiteren Aufteilung, die noch 1000mal kleiner ist als die vorhergehende, wird bereits eine Oberfläche von 600 m² erhalten. Es wird damit verständlich, daß dieselbe Wirkung, wie sie bei einer so weitgehenden Aufteilung durch Auseinanderschneiden eines Würfels erhalten werden kann, auch durch eine Vielzahl feiner Poren zu erreichen ist.

¹⁾ E. Reisemann, Öl und Kohle 13 (1937), S. 107.

²⁾ E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik, Bd. III, 1935, S. 534.

³⁾ 1 $\mu\mu$ = 1⁻⁶ mm.

2. Die Adsorptionskräfte von Aktivkohle und Silikagel.

Für die Wirkung der Aktivkohle ist ausschlaggebend, daß ganz allgemein an jeder Oberfläche eine Anreicherung der Moleküle stattfindet. Bevorzugt dabei werden besonders die größeren Dämpfe-Moleküle. Diese Adsorption wird meist wenig beachtet, sie tritt nur in Ausnahmefällen in Erscheinung, beispielsweise nehmen bei Bränden Wollstoffe einen langanhaltenden Brandgeruch an, der vielfach schwer zu entfernen ist. Auch hier zeigt sich die Adsorption der empyreumatischen Stoffe an der groboberflächigen Wolle. Zu dieser Adsorption an der Oberfläche tritt bei der A-Kohle noch eine Kapillarkondensation, bei der die Dämpfe in engen Poren bei nahezu unvorstellbar hohen Drücken verflüssigt werden. Wird Aktivkohle in einen Raum mit Dämpfen eingebracht, so werden diese von der Kohle absorbiert, wobei sich der Dampfdruck im Raum vermindert. Dabei füllen sich die Poren unter Verflüssigung der Dämpfe so lange an, bis ein Gleichgewicht zwischen dem Dampfdruck der verflüssigten Dämpfe innerhalb der Kohle und dem Dampfdruck im Gasraum vorhanden ist. Dieses Gleichgewicht wird wie folgt ausgedrückt:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{s R T k}$$

Darin sind: p_s = der normale Dampfdruck an einer freien Oberfläche,
 p = der Dampfdruck über einer Pore,
 σ = die Oberflächenspannung,
 M = das Molekulargewicht,
 s = das Dichteverhältnis der Flüssigkeit,
 R = die Gaskonstante,
 T = die absolute Temperatur,
 k = der Krümmungsradius der konkaven Flüssigkeitsoberfläche innerhalb der Pore.

Die Dampfdruckverminderung ist durch das Verhältnis von $p:p_s$ ausgedrückt. Der Dampfdruck p über der Flüssigkeit vermindert sich um so mehr, je kleiner der Krümmungsradius k ist. Da dieser bei den vorhandenen Poren der Aktivkohle verschwindend klein wird, erniedrigt sich auch der Dampfdruck im selben Maße. Bei der großen Anzahl dieser feinen Poren in der Aktivkohle erhält man eine außerordentlich starke Dampfdruckerniedrigung, wobei die Entziehung der Dämpfe aus dem Raum unter hoher Beladung der Kohle stattfindet.

Was diese letztere anbetrifft, so haben wir in Abb. 67 die Benzolaufnahme von Aktivkohle bei 0° C und 20° C aufgezeichnet. Daraus geht hervor, daß die Beladung der Aktivkohle auch bei sehr niederen Konzentrationen bemerkenswert hoch ist, wodurch sich die Aktivkohle nicht unwesentlich von den Waschölen unterscheidet. Die Beladung an Benzoldampf selbst bei Konzentrationen von 2 g/Nm³ beträgt immer noch

17 g/100 g Kohle bei 20° C, d. h. etwa 50% der Beladung bei 30 g/Nm³, wobei etwa 33 g aufgenommen werden. Bei Silikagel liegen die entsprechenden Werte um etwa die Hälfte niedriger. Aus der Abb. 67 ist ersichtlich, daß auch die Temperatur auf die Adsorption Einfluß hat. Jedoch ist dies in geringerem Maße der Fall als bei Waschöl, wo besonders auf niedrige Temperatur bei der Aufnahme zu achten ist. Eine künstliche Kühlung ist im allgemeinen bei der Aktivkohle nicht notwendig. Die Beeinflussung des Adsorptionsvorganges durch Wasserdampf ist bei Aktivkohle viel geringer als bei dem hydrophilen Silikagel, das bekanntlich auch als Trockenmittel für Gas infolge seiner wasseraufnehmenden Eigenschaft dient (s. Gastrocknung). Frische aktive Kohle nimmt

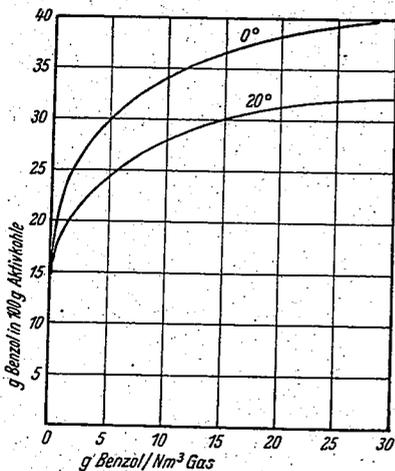


Abb. 67. Benzolaufnahme von Aktivkohle bei Benzolgehalten von 0 bis 30g/Nm³ Gas.

nächst aus einem Lösungsmitteldampfgemisch den Dampf fast augenblicklich und praktisch vollständig auf. Bei der fortschreitenden Beladung kommt jedoch ein Zeitpunkt, bei dem das Adsorptionsmittel die ersten Anteile des Dampfes gerade durchläßt. Dieser Punkt wird als Durchbruchpunkt bezeichnet. Wird die Beladung weitergetrieben, so wird schließlich ebensoviel Dampf am Ausgang wie am Eingang der Aktivkohle festgestellt werden können. Diesen Zustand bezeichnet man als Sättigungspunkt. Wann der Durchbruchpunkt und der Sättigungspunkt erreicht wird, hängt von der Aufnahmefähigkeit der Aktivkohle, vom Partialdruck der aufgenommenen Dämpfe, von der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und außerdem von der Schichthöhe ab. Bei der Aufnahme von Lösungsmitteldämpfen tritt eine Erwärmung infolge der freiwerdenden Kondensations- und Benetzungswärme ein. Die Höhe dieser Wärmetönung ist von der Natur des Lösungsmittels und der Aktivität der Kohle abhängig.

Zur Trennung der aufgenommenen Dämpfe von der Kohle werden drei Wege beschrritten:

1. Außenerhitzung der Aktivkohle,
2. Einleitung von Wasserdampf,
3. Evakuieren der Aktivkohle.

In der Praxis werden in der Hauptsache die beiden erstgenannten Wege begangen. Vor der Wiederbeladung wird die noch heiße und feuchte

Aktivkohle getrocknet und gekühlt, was bei der Benzolgewinnung durch das Gas selbst erfolgt.

3. Die Anwendung von Aktivkohle zur Benzolherstellung.

Die Brauchbarkeit einer Aktivkohle zur Benzolgewinnung muß sich an folgenden Eigenschaften zeigen:

1. Hohe Aktivität,
2. Hohes Schüttgewicht,
3. Hohe mechanische Festigkeit,
4. Grobkörnige Form zur Vermeidung zu großen Strömungswiderstandes.

Eine gewisse Gefahr der Selbstentzündung der Aktivkohle trat namentlich bei älteren Anlagen ein, besonders dann, wenn nach dem Trocknungsvorgang die Gasgeschwindigkeiten zu klein gehalten wurden. Der Grund hierfür lag in dem Vorhandensein von geringen Luftmengen, die durch Autoxydation eine Temperatursteigerung in der Kohle hervorrufen.

Die Aufnahmewirkung von Aktivkohle läßt stark nach, wenn im Gas Verbindungen enthalten sind, die sich mit Wasserdampf aus der Kohle schlecht abtreiben lassen. Dies sind hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die sich polymerisieren und die Poren der Kohle mit asphaltartigem Material anfüllen. Man bezeichnet diesen Vorgang als Verharzung.

Die gleiche schädliche Wirkung haben auch Schwefelverbindungen, da diese zusammen mit stets im Gas vorhandenem Sauerstoff zu Schwefelbildung innerhalb der Kohle Anlaß geben. Dadurch wird wiederum die aktive Oberfläche und damit die Adsorptionswirkung verkleinert. Aktivkohle-Anlagen für Benzolentnahme müssen deshalb stets nach der vorausgehenden Schwefelreinigung in den Gasstrom eingebaut werden. Der Vorgang der Aufnahme von Lösungsmitteldampfgemischen ist von den selektiven Eigenschaften der Aktivkohle abhängig. In der Adsorptionszone werden zunächst alle im Gas vorhandenen Dämpfe und höher molekularen Gase niedergeschlagen. Während des Adsorptionsvorganges rückt diese Schicht langsam von unten nach oben weiter. Dabei sollte erwartet werden, daß sich die aktive Kohle bis zu ihrem Sättigungswert mit den Lösemitteldämpfen beladen würde. Durch die vorhandene Feuchtigkeit des Gases und durch die Erwärmung während der Adsorption ist die Beladungshöhe jedoch stets geringer. Dabei wird die Wärme durch das Gas weitergetragen und durch die ganze Kohleschicht hindurchgetrieben. Der Adsorptionszone eilt eine Erwärmungszone voraus. Hinzu kommt noch, daß die schwersiedenden Bestandteile des Dämpfegemisches die leichtsiedenden aus ihrer Bindung mit der Aktivkohle wieder austreiben. Bei einem solchen Dämpfegemisch wird

entfernen. Dies ist auch der Grund, warum bei Aktivkohlanlagen im Gasausgang stets eine vollständige Naphthalinfreiheit des Gases ermittelt werden kann.

Bei dieser Art der Herausnahme der Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Gas kann — wie die oben gezeigten Diagramme aufweisen — die Beladung nicht bis zum vollen Sättigungswert kommen. Nach Abb. 67 kann die Benzolaufnahme bei 30 g Gas/m³ mit 33 g je 100 g Kohle ermittelt werden. In Wirklichkeit ist jedoch diese Aufladung geringer. Sie geht im Mittel bis etwa 17% des Kohlegewichtes und entspricht etwa der Hälfte der theoretisch möglichen Sättigungspunktausnützung. Die Wiederentfernung der Dämpfe geschieht — wie bereits erwähnt — mit Hilfe von Spüldampf, und zwar in umgekehrter Richtung, so daß die am geringsten beladene Kohleschicht stets in direkte Berührung mit dem zugegebenen Frischdampf kommt. Früher hatte man versucht, das Aktivkohleverfahren kontinuierlich durchzuführen, wobei man die Aktivkohle jeweils nach der Sättigung aus den Adsorbern entfernte und sie nach der Austreibung der Dämpfe, was in einer besonderen Apparatur geschah, wieder den Adsorbern zuführte. Heute ist man durchweg zur diskontinuierlichen Arbeitsweise übergegangen, auf deren Durchführung bei der Beschreibung der Anlage näher eingegangen wird.

Um den nicht unerheblichen Dampfverbrauch zu vermindern, wird die Wärme des aus den Adsorbern abströmenden, mit den Dämpfen angereicherten Wasserdampfes dazu verwendet, um in besonderen Apparaten nach Art der Röhrenerhitzer Wasser indirekt zu erhitzen. Der Raum, in dem sich das erhitze Wasser befindet, wird durch den zum Absorber strömenden Frischdampf mit Hilfe eines Injektors auf Unterdruck gesetzt. Der entstehende Brühdampf mischt sich mit dem Frischdampf und soll den Gesamtdampfverbrauch um rd. $\frac{1}{3}$ vermindern. Dieses Verfahren eignet sich besonders für stärker belastete Anlagen, bei denen diese »Dampfsparer« gut ausgenützt werden können.

Die Aufnahme von Benzoldämpfen durch Silikagel unterscheidet sich kaum von der durch Aktivkohle. Das Schüttgewicht mit 0,63 ist höher als das von Aktivkohle (0,2 bis 0,45). Das hohe Schüttgewicht ermöglicht eine nahezu gleich gute Aufnahme der Benzoldämpfe wie bei der Aktivkohle, obwohl die Aktivität von Silikagel geringer ist. Der Vorteil von Silikagel liegt hauptsächlich in seiner großen mechanischen Festigkeit, da es chemisch mit dem durch seine große Härte ausgezeichneten Quarz identisch ist. Physikalisch unterscheidet es sich von diesem durch die ultramikroskopisch-poröse Struktur, wodurch die adsorptive Wirkung erklärlich wird. Die Austreibung der Dämpfe aus dem beladenen Gel verlangt im Gegensatz zu Aktivkohle hochüberhitzten Dampf, da sonst durch die leichte Aufnahme von Wasser das Gel wasserhaltig und inaktiv wird. Eine Reaktivierung kann auch durch Behandeln mit Luft und anderen Gasen bei höherer Temperatur geschehen. Eine Erhitzung

auf etwa 200° vermindert den Wassergehalt des Gels auf etwa 7%, wobei dieses für die meisten Zwecke verwendungsfähig wird. Stärkere Erhitzung drückt den Wassergehalt noch weiter herab, doch führt dies zu einer Zerstörung der ultra-mikroskopischen Poren. Man sollte deshalb mit der Erwärmung nicht höher als 300° gehen, damit eine rasche Alterung und damit eine Inaktivierung des Gels vermieden wird. Die Oberfläche von Silikagel beträgt ca. 450 m²/g¹).

4. Die technische Durchführung des Benzorbonverfahrens.

Die erste Anwendung der aktiven Kohle fand 1921 auf einigen Gaswerken statt. Diese Anlagen haben zunächst enttäuscht, da die Aktivkohle schon nach verhältnismäßig kurzer Betriebsdauer sich derart verschlechterte, daß eine Benzolgewinnung nicht mehr wirtschaftlich durchgeführt werden konnte. Auch bei der später eingeführten Bayerschen T-Kohle war der Kohleverbrauch 10 und mehr kg je 1000 kg erzeugtem Benzol, wobei nur der seinerzeitige hohe Benzolpreis einen wirtschaftlichen Betrieb erlaubte.

Nachdem man die vorhandenen Schwächen erkannt hatte, gelang es, eine Kohle herzustellen, die besonders fest war gegen die innerhalb der Kohle auftretende Polymerisation ungesättigter Verbindungen zu Harzen. Erst nachdem eine Kohle gefunden wurde, die zur Gewinnung von 1 kg Benzol nur etwa 2 kg Kohle erforderte, war die Größenordnung der Kosten etwa dieselbe wie beim Waschölverfahren. Eine Großanlage wurde bei der Gas Light and Coke Co. in Beckton errichtet, die im Jahre 1932 mit einer Tagesleistung von 80000 kg Benzol in Betrieb genommen wurde. Dabei war der Kohleverbrauch noch geringer wie oben angegeben.

Im nachfolgenden beschreiben wir die Arbeitsweise einer modernen Anlage nach dem Benzorbonverfahren. Das benzolhaltige Gas (vgl. Abb. 69) wird zunächst von einem Gebläse auf den notwendigen Druck gebracht und strömt hierauf über einen Gasdruckregler, über das geöffnete Ventil des ersten Adsorbers durch die frisch regenerierte Aktivkohle nach der Gasausgangsleitung. Zur Sicherung des Gasdurchganges nach dem Gasbehälter bei zu starker Drosselung der Gebläseleistung, bei Falschschaltung der Adsorbergasschieber oder bei Stillstand des Gebläses findet sich zwischen Gasein- und -ausgang ein Sicherheitsumgangsöffner. Dieser spricht bei einem gewissen Druck so an, daß sich die Umgangsleitung selbsttätig öffnet und das Gas unter Umgehung der Aktivkohleanlage zur Ausgangsleitung geführt wird. Die Aktivkohle liegt innerhalb der Adsorber auf Siebböden. Durch ihre Körnung gestattet sie dem Gas, zwischen den Lücken unter weitgehender Verteilung und Berührung mit der Kohle hindurchzuströmen. Da bei frisch regenerierten Adsorbern die Temperatur und der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle ver-

¹) A. Thau, Glückauf 62 (1926), S. 1049.

Die Aufsättigung der Kohle wird an einer Prüf Flamme durch Erscheinen eines leuchtenden Benzolsaumes erkannt. Man arbeitet jedoch stets nach einem durch die Erfahrung gegebenen Zeitplan und verwendet die Prüf flamme nur zur Kontrolle. Inzwischen wird in den zweiten Adsorber (vgl. Abb. 69) schwachgespannter Dampf von oben nach unten eingeleitet. Gleichzeitig wird durch Heizdampf die Austreibung der Benzolkohlenwasserstoffe (Heizschlange) unterstützt. Die Benzoldämpfe wandern zusammen mit dem Wasserdampf nach einem Dämpfkondensator, wo sich Wasserdampf und Benzolkohlenwasserstoffe niederschlagen. In einer Scheideflasche unterhalb des Kondensators trennen sich Wasser und Benzol. Das letztere wird in einem Behälter aufgesammelt und nach der Zuteilung eines Katalysators (Eisenchlorid) in einer Destillierblase rektifiziert. Mehrere Vorlagen ermöglichen die Trennung in Vorlauf und Motorenbenzol. Nach Zuteilung harzverhindernder Inhibitoren (vgl. Abschnitt E) kann das Aktivkohlebenzol dem Verbrauch zugeführt werden.

Um die gefürchteten Schwefelabscheidungen innerhalb der Kohle zu vermeiden, darf die Benzolgewinnung mit aktiver Kohle nur in gereinigtem Gase vorgenommen werden. Die Aktivkohleadsorber müssen deshalb nach der Schwefelreinigung stehen. Beim Vergleich des Reinigungswirkungsgrades der Aktivkohleanlagen mit den Waschölanlagen müssen die Betriebsbedingungen für beide Herstellungsweisen dieselben sein¹⁾. Da diese Voraussetzung im Schrifttum nicht überall vorhanden ist²⁾, können derartige Vergleiche nicht vorbehaltlos als richtig anerkannt werden.

Bei der oben gegebenen Beschreibung der Betriebsweise der Aktivkohleanlage sind nur zwei Adsorber aufgeführt. Um keine Verluste an Benzol durch Abgabe von nicht entbenzoliertem Gas eintreten zu lassen, sind im allgemeinen mindestens drei Adsorber zu empfehlen. Da hierdurch jedoch der Kapitaldienst ansteigt, muß — wenn nur werkswirtschaftliche Interessen maßgebend sind — abgewogen werden, ob der Verlust an Benzol bei nur zwei Adsorbern größer oder kleiner ist wie der Kapitaldienst für die Zusatzadsorber. Für größere Anlagen werden im allgemeinen sogar 4 Adsorber notwendig. So werden für eine Anlage von 250 000 m³/Tag vier Adsorber und ein Reservegasgebläse für eine Maximalleistung von 330 000 m³/Tag genannt. Bei einem Durchmesser eines Adsorbers von 2,2 m und einer Höhe von 2,6 m enthalten diese 4600 l Aktivkohle. Um die Haltbarkeit der Rohrschlängensysteme zu erhöhen, ist eine besondere Aufbereitung des Kühlwassers durch Zusatz von Sulfid und Natronlauge notwendig. Die Gebläse sind für einen Gaswiderstand von im Höchstfall 500 mm WS bemessen.

¹⁾ H. Heckel, Gas- und Wasserfach 76 (1933), S. 648.

²⁾ A. Engelhardt und H. Rüping, Gas- und Wasserfach 76 (1933), S. 478.

5. Betriebswerte, Betriebsmittelverbrauch und -kosten bei der Benzolgewinnung mit Aktivkohle.

Über die Zusatzbeladung in Prozent der Kohlefüllung¹⁾, den Dampfverbrauch, die Anzahl der Ausdämpfungen je Tag und den Kühlwasserverbrauch gibt die Abb. 70 übersichtliche Auskunft. Was die Zusatzbeladung anbetrifft, so sinkt diese von etwa 25% auf nahezu 5% inner-

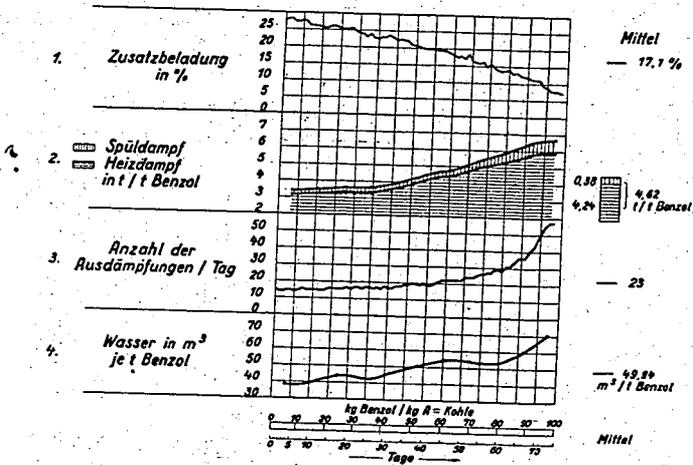


Abb. 70. Betriebsmittelaufwand und Benzolaufnahme beim Benzorbonverfahren.

halb 75 Tagen ab. Im Mittel beträgt sie 17,1%. Die Spül- und Heizdampfmenge steigt auf nahezu 7 t je t Benzol im selben Zeitraum. Die Ausdämpfungen, die zunächst je Tag nur 15 betragen, steigen namentlich nach 1 Monat stark an und betragen zum Schluß 55 je Tag. Auch die Kühlwassermenge ist entsprechend der Steigerung der Ausdämpfungen in dauerndem Anstieg. Im Mittel werden folgende Betriebsergebnisse genannt:

1. Benzolleistung je kg Aktivkohle 100 kg
 2. Dampfverbrauch je t Benzol 4,62 t
- Diese unterteilen sich in
- Spüldampf von 1,25 atü 4,24 t,
 - Heizdampf von 2,5 atü 0,38 t,
3. Kraftstromverbrauch je t Benzol. 92,9 kWh
 4. Wasserverbrauch je t Benzol 49,9 m³
 5. Restbenzolgehalt je m³ Gas 1,77 g

¹⁾ A. Simon, Gas- und Wasserfach 79 (1936), S. 359.

Der Vorlauf steigt von etwa 5% bei frischer Aktivkohle auf etwa 18% nach 11wöchigem Betrieb an. Dementsprechend erhöht sich auch der Harztest je 100 cm³ von etwa 400 mg auf etwa 900 mg. Bemerkenswert ist, daß selbst bei nahezu verbrauchter Benzorbonkohle der Restbenzolgehalt außerordentlich niedrig ist und gleichzeitig die Benzolausbeute ohne große Schwankungen im Mittel 11,94 kg je t Kohle beträgt.

Die Zusammensetzung des gewonnenen Rohbenzols und die Änderungen dieser erkennt man aus der nachfolgenden Zahlentafel, in der die Siedeanalysen des Rohbenzols der 1. und 11. Woche nebeneinander gestellt sind.

Zahlentafel 9.
Siedeanalysen des Rohbenzols nach Krämer-Spilker.

Woche	1	11
Siedebeginn:	°C	°C
	64	43,2
Es gehen über: 95 Vol. % bis	80,25	69,25
10 » » »	83,00	74,50
15 » » »	85,25	83,25
20 » » »	86,75	82,00
25 » » »	88,50	85,00
30 » » »	89,50	87,00
35 » » »	91,25	88,75
40 » » »	92,25	90,50
45 » » »	94,00	92,25
50 » » »	96,25	94,25
55 » » »	98,50	97,00
60 » » »	101,75	100,00
65 » » »	105,25	103,50
70 » » »	110,50	108,50
75 » » »	118,50	115,00
80 » » »	125,50	124,50
85 » » »	136,50	137,25
90 » » »	150,75	153,50
95 » » »	178,25	180,75

Was die Kosten anbelangt, so sind die Angaben hierüber stark auseinandergehend. U. a. werden an Ersatzkosten für Aktivkohle RM. 22,— t angegeben¹⁾. Bei einer Jahreserzeugung von 1000 t werden an Betriebskosten einschließlich Unterhaltung RM. 84,—/t genannt. In einer anderen Zusammenstellung der Betriebsunkosten²⁾ werden für eine Erzeugung von 1000 kg RM. 56,40 angeführt. Wieder in einer ähnlichen Zusammenstellung werden für dieselbe Erzeugungsmenge RM. 74,70 errechnet. Der Unterschied in diesen Angaben dürfte von den verschiedenen hohen Betriebsmittelkosten und von der Größe der betreffenden Anlage abhängig sein. Um Werte zu erhalten, die mit denjenigen anderer Verfahren ver-

¹⁾ R. Nübling, Gas- und Wasserfach 77 (1934), S. 160.

²⁾ F. Rosendahl, Motorenbenzol. Verlag Ferdinand Enke 1936, S. 75.

gleichbar sind, müssen die Kosten für Betriebsmittelaufwand die gleiche Höhe haben. Wir haben deshalb für Dampf, Wasser und Strom dieselben Grundwerte (Kosten der Einheit) eingesetzt, wie wir diese in der Kostenzusammenstellung für das Waschölverfahren angegeben haben.

Kostenzusammenstellung (für 1000 kg Benzolerzeugung).

Verbrauch an Aktivkohle	RM. 22,—
Dampfverbrauch 4,62 · RM. 3,84	» 17,70
Kraftstrom 93 kWh · RM. 0,0434	» 4,04
Kühlwasser 50 m ³ · RM. —,10	» 5,—
	<hr/>
	RM. 48,74

Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die Betriebskosten bei der Washölanlage (vgl. Abschnitt B 13c). Da die Bedienungskosten bei den Aktivkohleanlagen durch den häufigen Wechsel der einzelnen Adsorber verhältnismäßig hoch sind, dürfte noch ein weiterer Zuschlag zu den oben errechneten Kosten hinzukommen.

Durch die gleichzeitige Herausnahme von Verunreinigungen aus dem Gas ist das Reinigungsbedürfnis für das Benzorbon-Benzol mindestens nicht kleiner wie für das Washölbzöl. Es muß, wie wir bereits oben beschrieben haben, eine Redestillation erfolgen. Selbst nach dieser Redestillation ist die Zugabe von Inhibitoren notwendig. Die Kosten für die Stabilisierung sollen sich auf ungefähr RM. 5,—/t belaufen.

6. Die Feinreinigung des Gases mit Aktivkohle.

Wenn auch die Betriebskosten für die Aktivkohleanlage etwas höher liegen wie die für das alte Washölverfahren, so dürfen die Vorteile, die durch die Feinreinigung des Gases erhalten werden, nicht unberücksichtigt bleiben. Auf diese Gasfeinreinigung wollen wir im nachfolgenden durch Ausführung einiger bemerkenswerter Ergebnisse eingehen:

Obwohl die Entfernung von schädlichen Bestandteilen aus dem Gas nicht nur mit dem Aktivkohleverfahren, sondern auch mit anderen Spezial-einrichtungen erreicht werden kann, so darf dabei nicht vergessen werden, daß diese Feinreinigung sozusagen als Nebenwirkung bei der Benzol-entfernung mit auftritt. Besondere Zusatzapparate brauchen dabei nicht vorhanden sein, so daß der hierfür etwa aufzuwendende Kapital-dienst an den Benzolherstellungskosten abgesetzt werden müßte.

Die Herausnahme des Naphthalins kann nur mit Hilfe der Aktivkohle so weitgehend geschehen. Dadurch werden die gefürchteten Naphthalinverstopfungen, die mit beträchtlichen Reinigungskosten verbunden sind, wegfallen. Gleichzeitig können unter besonderen Verhältnissen die Gasförderkosten im Leitungsnetz verringert werden, da die Reibungswiderstände in den Leitungen kleiner werden. Da etwa noch vorhandener Cy-anwasserstoff und Ammoniak bis 93% aus dem Gas entfernt werden,

werden die Rohrkorrosionen etwa gleichlaufend vermindert. Auch werden die Lederbälge der trockenen Gasmesser durch die verminderte Ammoniakmenge geschont. Der organische Schwefel wird nahezu zur Hälfte aus dem Gas herausgenommen. Dies bedeutet eine Schonung der Heiz- und Kochapparate, bei denen sich vielfach Ausblühungen von Metallsulfaten zeigen. Auch das Stickoxyd erfährt eine Verringerung um nahezu 50%. Da das Stickoxyd für die Harzbildung verantwortlich gemacht werden muß, werden auch Störungen an Reglerorganen, Zündflammen, Schiebergleitflächen und an Ledermembranen trockener Gasmesser nur noch in verringertem Maße in Erscheinung treten.

Nach den bisherigen Erfahrungen werden durchschnittlich folgende Gasreinigungseffekte erzielt:

1. Naphthalin	100% Entfernung (es ist hinter Benzorbönanlagen noch niemals Naphthalin nachgewiesen worden),
2. Organischer Schwefel	50—80% Entfernung,
3. Blausäure	40—80% Entfernung,
4. Ammoniakreste	90—100% Entfernung,
5. Stickoxyde	30—60% Entfernung,
6. Teerspuren	100% Entfernung,
7. Schwefelwasserstoffspuren	100% Entfernung,

Inwieweit sich ein durch Benzol gereinigtes Stadtgas auf die Austrocknung und Entfernung des Ölfilms der Rohrleitungen auswirkt, läßt sich schwer beurteilen. Beim Waschölvfahren dürften immerhin gewisse Ölbestandteile mit dem Gas mitgetragen werden, die sich im Laufe längerer Zeit an den Rohrwandungen absetzen. Bei dem Benzorbongas besteht diese Möglichkeit nicht, so daß sich dort, besonders bei nichtgetrocknetem, sauerstoff- und kohlen säurehaltigem Gas, Rostungserscheinungen zeigen können.

D. Das Tiefkühlverfahren.

1. Die Bedeutung der Temperatur auf den Waschvorgang.

Bei der Besprechung der Gewinnungsweise des Benzols mit Hilfe von Waschölen ebenso wie durch Adsorption mit Aktivkohle haben wir immer wieder darauf hingewiesen, daß die Temperatur, bei der der Waschvorgang vorgenommen wird, von maßgebender Bedeutung für den Wirkungsgrad ist. Alle Reinigungsverfahren in der Gastechnik erfordern bei einwandfreier Betriebsweise eine möglichst niedere Temperatur. Dies ist einer der Gründe, warum vor der Gaswäsche direkte und indirekte

Kühlung durchgeführt wird. Abgesehen von der besseren Washwirkung wird das von den Gaswascherapparaten aufzuarbeitende Gasvolumen bei niederer Temperatur kleiner. Außerdem wird der Wasserdampfgehalt des Gases bei niederer Temperatur ebenfalls geringer. Diese Überlegung hat dazu geführt, daß die Erniedrigung des Taupunktes auch durch künstliche Tiefkühlung des Gases erreicht werden kann (s. Gastrocknung). Durch eine verhältnismäßig geringe Abkühlung auf etwa 0° C kann außer dem größten Teil des Wassers auch das Ammoniak und das Naphthalin so weit aus dem Gas befreit werden, daß ein Schaden nicht mehr zu erwarten ist¹⁾. Mit derartigen Kühlverfahren — besonders nach dem System Dr. Lenze — kann demnach neben der Gastrocknung eine weitgehende Gasreinigung erreicht werden. Ein gewisser Nachteil des genannten Verfahrens besteht darin, daß vor Eingang in die trockene Schwefelreinigung eine Beladung des Gases mit Wasserdampf durchgeführt werden muß, da sonst bei der Schwefelwasserstoffentfernung mit Hilfe von Eisenoxydhydrat Schwierigkeiten auftreten. Nach der Schwefelreinigung muß dann das Gas in einer weiteren Stufe der Tiefkühlung auf den gewünschten Taupunkt gebracht werden. Zur Kühlung des Gases wird dabei eine Sole von Ammoniak und Ammoniumkarbonat als Wärmeüberträger verwendet. Bei den Naphthalinausscheidungen nach diesem Verfahren können gewisse Beimischungen von Benzolkohlenwasserstoffen festgestellt werden. Diese haben sich nicht etwa durch die tiefe Kühlung des Gases gleichzeitig mit dem Naphthalin ausgeschieden, sondern sie sind von dem sich ausscheidenden Naphthalin in ähnlicher Weise, wie wir das beim Waschöl erklärt haben, mit ausgewaschen worden.

Der Gedanke, die Temperatur des Gases weit unter 0° C zu bringen und dabei den Taupunkt des Benzols zu unterschreiten, liegt nahe. In einzelnen Kokereien wird bereits von diesem Verfahren Gebrauch gemacht, während Gaswerke sich bis jetzt wohl aus Gründen der Wirtschaftlichkeit noch nicht zur extremen Tiefkühlung entschließen konnten.

2. Die physikalischen Vorgänge bei der Tiefkühlung.

Bei der Destillation des Waschöles und angereicherten Öles wird durch die Erwärmung des Waschöles das Benzol ausgetrieben und in einem Wasser-Benzol-Dampf-Gemisch angereichert. In den nachgeschalteten Kühlern wird dann dieses mit Benzolkohlenwasserstoffen angereicherte Dämpfegemisch niedergeschlagen. — Würde man das verhältnismäßig benzolarme Steinkohlengas durch einen derartigen Wasserkühler hindurchleiten, so würde sich dabei kein Benzol ausscheiden können, da der Taupunkt des Benzols bei den üblichen Kühlwassertemperaturen nicht erreicht würde.

¹⁾ F. Steding, Gas- und Wasserfach 75 (1932), S. 164.

In Abb. 71 ist der Dampfdruck von Benzol, Toluol und Naphthalin ausgedrückt in g/m^3 dargestellt¹⁾. Nach der Benzol-Dampfdruckkurve müßten bei Sättigung z. B. bei 30°C Gastemperatur etwa 500 g Benzol im Nm^3 enthalten sein. Da im Gas bestenfalls $30\text{ g}/\text{Nm}^3$ vorhanden sind, so findet man ebenfalls wieder in der betreffenden Abbildung, daß eine Sättigung des Gases mit Benzol erst erreicht wird, wenn die Temperatur etwa -17°C beträgt. Eine derart tiefe Temperatur kann naturgemäß nur durch künstliche Kühlung erzielt werden. Die unterhalb des Taupunktes des Benzols ausgeschiedenen Benzolmengen sind um so größer, je näher die Abkühlungstemperatur dem Taupunkt liegt. Bei weiterer Abkühlung wird die Benzolausscheidung immer geringer. Es werden z.B. in der Nähe des Taupunktes bei Abkühlung um 10° etwa $18\text{ g Benzol}/\text{m}^3$ verflüssigt, während ebenfalls wieder bei einer Abkühlung um 10° bei tieferen Temperaturen, d. h. von beispielsweise -45° bis -55°C nur noch $1,3\text{ g Benzol je m}^3$ zu erwarten sind. Wird eine Benzolauswaschung bis zu $2\text{ g}/\text{Nm}^3$ verlangt, so müßte das Gas auf -45°C gebracht werden.

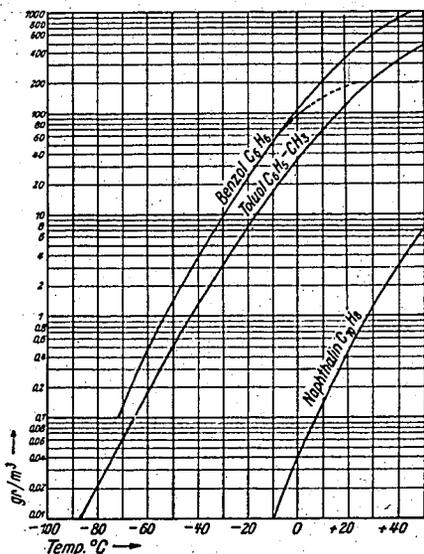


Abb. 71. Dampfdrücke von Benzol, Toluol und Naphthalin zwischen -100°C bis $+50^\circ\text{C}$.

Hieraus sieht man, daß man den Grad der Auswaschung durch die mehr oder weniger tiefgehende Kühlung in der Hand hat. Der Gasdruck spielt dabei eine maßgebliche Rolle. Je höher dieser ist, um so geringer muß die Abkühlung getrieben werden, wenn eine bestimmte Menge Benzol gewonnen werden soll. Wird das Gas, das wir oben betrachtet haben und das $30\text{ g Benzol}/\text{Nm}^3$ enthält, unter einem Druck von 1 atü gebracht, so enthält 1 m^3 eines derart verdichteten Gases nicht nur 30 g , sondern 60 g Benzol . Der Taupunkt des Benzols eines derart verdichteten Gases liegt dann nicht mehr — wie oben — bei -17°C , sondern bei -8°C . Der Gehalt 1 Nm^3 wird erhalten, wenn man den aus der obigen Abbildung zu entnehmende Gehalt durch den Druck dividiert. Bei einer Verdichtung auf $3\text{ atü} = 4\text{ ata}$ und einer Abkühlung bis -45°C ist dann der Benzolgehalt $0,5\text{ g}/\text{Nm}^3$.

Daraus geht hervor, daß man vorteilhaft die Gaskühlung mit verdichtetem Gas durchführt. Im Gegensatz zu den üblichen Tiefkühl-

¹⁾ J. Wucherer, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 118.

methoden, bei welchen die Temperaturen nicht niedriger wie etwa 0° C liegen, können beim Druck-Tiefkühlverfahren keine Flüssigkeiten bzw. Solen zur Wärmeübertragung verwendet werden. Außerdem läßt sich bei diesen »nassen« Verfahren die Kälte des abgekühlten Gases nicht mehr zurückgewinnen. Die Tiefkühlanlagen zur Benzolgewinnung arbeiten aus diesem Grunde mit trockener Gaskühlung.

Die zur Ausscheidung des Benzols notwendige Kälte kann auf zwei Arten erzeugt werden, entweder durch Entspannung des Gases selbst in einer Expansionsmaschine oder durch eine Kältemaschine, in der durch Kompression Ammoniakgas verflüssigt wird, das seinerseits durch Entspannung kälteerzeugend wirkt.

3. Tiefkühlanlagen für Benzol.

a) Das Expansionsverfahren.

Das Gas wird in einem Kompressor auf etwa 2 bis 3 atü verdichtet (vgl. Abb. 72) und in einem darauffolgenden Nachkühler bis nahe dem Erstarrungspunkt des Naphthalins vorgekühlt. Der nun folgende Kühler,

in den das Gas von unten eintritt, wird in seinem unteren Teil durch Kühlwasser, in seinem oberen Teil durch das später anfallende kalte Restgas gekühlt. Zunächst scheidet sich im unteren Teil des Kühlers hauptsächlich Naphthalin aus. Durch die tiefere Abkühlung im oberen Teil beginnt dort die Ausscheidung der höhersiedenden Benzolkohlenwasserstoffe. Diese laufen nach dem unteren Teil des Kühlers, lösen dort das ausgeschiedene Naphthalin auf. Besonders die niedrig siedenden Benzole verdunsten hier in der höheren Temperatur des unteren wärmeren Kühlerteiles wieder, so daß sich dabei eine Art Rektifikation ergibt. Die ausgeschiedene Flüssigkeit sammelt sich in einer besonderen Vorlage an. Sie besteht zum größten Teil aus Naphthalin, Toluol und Xylol und enthält nur sehr wenig Benzol. Das Gas führt beim Austritt aus dem obengenannten Kühler nur noch wenig Naphthalin, Toluol und Xylol mit sich. Der in ihm vorhandene Benzolgehalt wird im nächsten Kühler, bei dem eine weitere Abkühlung auf etwa —50° C erfolgt, fast

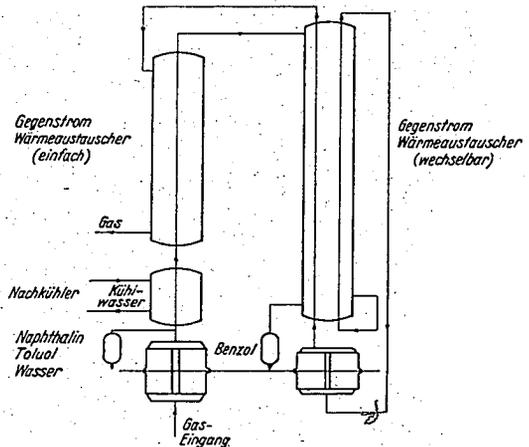


Abb. 72. Tiefkühlanlage im Expansionsverfahren.

Das Gas führt beim Austritt aus dem obengenannten Kühler nur noch wenig Naphthalin, Toluol und Xylol mit sich. Der in ihm vorhandene Benzolgehalt wird im nächsten Kühler, bei dem eine weitere Abkühlung auf etwa —50° C erfolgt, fast

vollständig abgeschieden. Durch die vorhergehende Abtrennung von Toluol und Xylol, ebenso von Naphthalin, erhält man ein Benzol mit besonders günstigen Siedeeigenschaften. Das kalte Restgas kann nun entweder in die Expansionsmaschine oder aber wieder in den Gegenströmer eingeführt werden, wo es sich auf etwa -15°C anwärmt. Mit dieser Temperatur gelangt es dann in die Expansionsmaschine, wo es sich durch Entspannung von neuem auf etwa -60°C abkühlt. Infolge des verminderten Druckes werden dort keine Flüssigkeiten mehr ausgeschieden, wodurch die Expansionsmaschine von den sonst so gefürchteten Ablagerungen freibleibt. Nachdem das Gas noch einmal durch beide Gegenströmer durchgeleitet worden ist, verläßt es die Anlage mit Kühlwassertemperatur.

Da bei dem Expansionsverfahren feste Ablagerungen nicht zu befürchten sind, so hat es gegenüber dem nachfolgend zu beschreibenden Ammoniakverfahren gewisse Vorteile.

b) Das Ammoniakverfahren.

Die Abb. 73 zeigt die Schaltung einer Benzolgewinnungsanlage nach dem Ammoniakverfahren. Mit einem Druck von etwa 1 atü wird das Gas in einem Wärmeaustauscher im Gegenstrom mit dem kalten Rest-

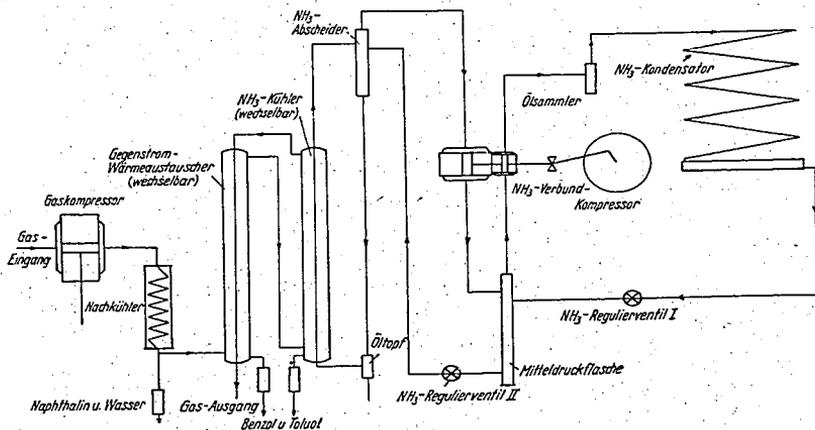


Abb. 73. Tiefkühlanlage im Ammoniakverfahren.

gas vorgekühlt. Hierauf tritt es in einen zweiten Gaskühler ein, wo es durch Verdampfen des Ammoniaks z. B. auf eine Temperatur von -50°C abgekühlt werden kann. Im Gas verbleiben dann nur noch 0,6 g Benzol-Nm³. Das wieder erwärmte Restgas kann dann unter einem Druck von 1 atü — falls dies erwünscht ist — in eine Fernleitung abgegeben werden. Durch die Ausscheidung fester Stoffe innerhalb der Wärme-

austauscher müssen diese letzteren in doppelter Anzahl ausgeführt sein, damit, während der eine in Betrieb ist, der andere durch Abtauung von den darin befindlichen Abscheidungen befreit wird.

4. Vorteile des Tiefkühlverfahrens.

Da mit Hilfe des Tiefkühlverfahrens nicht nur die Benzolkohlenwasserstoffe und das Naphthalin aus dem Gas entfernt werden können, sondern auch Schwefelkohlenstoff und Cyan, wird damit neben der Gastrocknung eine beachtliche Feinreinigung des Gases erreicht. Es ist dann aber außerdem notwendig, daß im Gegensatz zu der obigen Beschreibung bei der Expansionskühlung das Restgas vor der Entspannung nicht wieder erwärmt, sondern bei -50°C der Expansionsmaschine zugeführt wird. Dadurch läßt sich eine Abkühlung bis -100°C erreichen, wobei die noch tiefer siedenden Bestandteile größtenteils zur Ausscheidung gelangen.

5. Betriebswerte und -kosten des Tiefkühlverfahrens.

Das durch die Tiefkühlung erhaltene Benzol hat, wie wir bereits oben erwähnt haben, eine gewisse »natürliche« Reinheit, was durch die Fraktionierung während der Kühlung erreicht wird. Der Vorlauf ist etwa gleich groß wie beim BV-Benzol und ist im Gegensatz zu Aktivkohle-Benzol geringer¹⁾. Dagegen ist der Gehalt an höhersiedenden Bestandteilen größer als beim BV-Benzol. Als besonderer Vorteil des Tiefkühlverfahrens soll noch die Trockenheit des Abgabegases und die Unabhängigkeit von Hilfsstoffen wie Waschöl, Aktivkohle u. dgl. genannt werden. An Betriebsmitteln werden nur Arbeitsenergie und Kühlwasser benötigt.

Bei einer stündlichen Gewinnung von 196 kg Benzol betragen die reinen Betriebskosten je t erzeugtes Benzol RM. 70,20. Eine Verbesserung der Kosten läßt sich erreichen, wenn das Gas oder ein Teil davon mit erhöhtem Druck abgegeben werden muß, wie dies z. B. bei Ferngasversorgungen der Fall ist. Die reinen Betriebskosten sollen sich dabei auf RM. 35,50 je t Benzol ermäßigen.

E. Die Harzbildung im Motorenbenzol (Inhibitor-Prozeß).

1. Die Entstehung der Harze.

Aus der Beschreibung der Reinigung des Benzols geht hervor, daß die bis vor kurzem noch angewandte Schwefelreinigung mit möglichst hochkonzentrierter Säure einen großen Teil der im Benzol enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zerstört. Bei dem damaligen Stand der Kenntnisse über das Benzol war diese Reinigungsmethode gerecht-

¹⁾ J. Wucherer, Gas- und Wasserfach 78 (1935), S. 120

fertigt. Je nach dem Gehalt an ungesättigten Verbindungen entstand dabei jedoch ein Verlust von etwa 10%. Daß diese Art der Reinigung nicht befriedigen konnte, zeigte sich bald an Bestrebungen, durch mildere Behandlung des Benzols diese Verluste zu vermindern. Dabei war es jedoch unvermeidbar, daß die Beschaffenheit des Benzols nicht mehr so gut war wie bei einer schärferen Wäsche. Obwohl die ungesättigten Kohlenwasserstoffe an sich die günstige Eigenschaft der erhöhten Antiklopfwirkung haben¹⁾, verbinden sie sich gegenseitig sehr leicht miteinander und können auch durch den Luftsauerstoff aufoxydiert werden. Die dabei entstehenden größeren Moleküle sind der Anlaß für die bei der Lagerung einsetzende Harzbildung.

In England ist diesen Vorgängen schon sehr frühzeitig große Aufmerksamkeit geschenkt worden. Bei der Bearbeitung dieser Fragen führte eine mehr zufällige Beobachtung zu einem Weg, der die an sich wertvollen ungesättigten Verbindungen im Benzol beläßt, ohne daß die geschilderten Nachteile der Harzbildung auftreten. Es hat sich dort gezeigt, daß die in einem Benzol vorgebildeten Harze dann eine dunkle Färbung besaßen, wenn die insgesamt vorhandene Harzmenge klein war. Waren die Harze jedoch hell oder farblos, so konnte im allgemeinen mit einer verhältnismäßig großen Harzbildung gerechnet werden. Die nähere Untersuchung ergab, daß die Dunkelfärbung durch Phenole maßgebend beeinflußt wird. Wurden nämlich diese Phenole aus dem Benzol durch Waschung weggenommen, so ergab sich keine Dunkelfärbung und die Harzbildung stieg außerordentlich rasch an. Die Phenole üben also eine stark verzögernde Wirkung auf die Harzbildung aus. Diese Erkenntnis wurde von den englischen Forschern in einem Patent niedergelegt²⁾. Es wurde in der Benzolerzeugung unter der Bezeichnung Inhibitor-Prozeß eingeführt.

Wir haben bewußt davon abgesehen, den im nachfolgenden näher beschriebenen Inhibitor-Prozeß unter der eigentlichen Benzolreinigung aufzuführen. Bei diesem Verfahren handelt es sich nicht um eine Reinigung im eigentlichen Sinn, sondern, wie wir später noch ausführen, um die Zugabe von besonderen Stoffen, die die Eigenschaft haben, die Harzbildung im Benzol zu verhindern. Nicht ohne Berechtigung kann man die Harzbildung im Benzol als eine Art »Krankheitserscheinung« auffassen, wobei durch außerordentlich geringe Mengen eines geeigneten Stoffes diese Krankheit weitgehend zurückgedrängt bzw. verhindert werden kann. Fast übereinstimmend mit der Erkenntnis, daß zur Gesunderhaltung von Mensch und Tier die Zuführung außerordentlich geringer Mengen von Stoffen, die sog. Vitamine, notwendig ist, hat sich auch die Zugabe von Inhibitoren zum Benzol als »krankheitshemmend« erwiesen. Die Vermeidung der Harzbildung im Treibstoff Benzol muß

¹⁾ H. A. J. Pieters und H. S. Visser, Brennstoff-Chemie 12 (1931), S. 470.

²⁾ Sommerville u. Hoffert, Brit. Patent Nr. 289347.

deshalb unabhängig von der eigentlichen Reinigung betrachtet werden, da es erst durch dieses Verfahren möglich wurde, einen nicht unbeträchtlichen Teil des Benzols, der bisher bei der Reinigung zerschlagen werden mußte, nutzbringend zu verwerten. Die früher vorhandene Furcht vor der allmählichen Bildung dieser harzbildenden Substanzen hat bei der Reinigung zu einer mehr oder weniger strengen Verbannung aller ungesättigten Bestandteile aus dem Treibstoff geführt.

Nachdem man, wie wir oben beschrieben haben, erkannt hatte, daß das Fehlen der Phenole für die Harzbildung aus den ungesättigten Verbindungen des Benzols verantwortlich gemacht werden muß, lag die Frage nach dem chemischen Vorgang der Harzbildung nahe. Die größte Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Theorien ergab sich aus den nachfolgenden Überlegungen:

Die Bildung von Harzen in Benzol und anderen Treibstoffen ist in erster Linie der Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch Luft zuzuschreiben. Beschleunigt wird dieser Vorgang durch Licht. Dabei bilden sich wahrscheinlich in der ersten Vorstufe Kohlenwasserstoff-Peroxyde, die sich kondensieren oder polymerisieren und dann noch weitere Verbindungen mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen bilden können. Dadurch entstehen feste Stoffe mit hohem Molekulargewicht. Aus solchen Verbindungen bestehen diese Harze. Durch Zugabe von Inhibitoren in Form von Phenolen und anderen geeigneten meist basischen Stoffen (s. unten) kann die Vorstufe der Harzbildung die Oxydation verhindert werden. Eigenartig dabei ist, daß diese Substanzen selbst leicht oxydierbar sind. Beschleunigende Wirkung zur Harzbildung haben im Gegensatz hierzu Stoffe, die einen unverkennbaren Säurecharakter tragen. Dies ist wiederum der Grund, daß sich besonders im säuregewaschenen Benzol die Harzbildung leichter vollzieht wie im ungewaschenen Benzol.

2. Der Nachweis der Harzbildner.

Die Wirkungsweise der Inhibitoren kann mit Hilfe der bereits oben beschriebenen Methode zur Bestimmung der Harzbildner geprüft werden. In seinen Grundzügen besteht dieses Verfahren darin, daß Sauerstoff über längere Zeitdauer durch im Wasserbad erhitztes Benzol geleitet wird. Dabei kann festgestellt werden, wieviel Harze bei einem unbehandelten Benzol in verschiedenen Oxydationszeiten erhalten werden. Bei Zugabe von Inhibitoren zum Rohbenzol kann dann die Bildung der Harze mit derjenigen ohne Zugabe verglichen werden. Man wird dabei finden, daß eine Verzögerung der Harzbildung eintritt, die als sog. Induktionsperiode bezeichnet wird. Die Induktionsperiode ist demnach die Zeit der künstlichen Oxydation, die notwendig ist, bevor eine nennenswerte Harzbildung eintritt.

Der Grund für die Einführung des eben beschriebenen Harzbildner-testes lag in der Unzulänglichkeit des früher geübten Schwefelsäuretestes auf die Qualitätsbeurteilung des Benzols. Im Schwefelsäuretest kann nur nachgewiesen werden, ob und wieviel ungesättigte Verbindungen im Motorenbenzol enthalten sind. Dagegen gibt er keinen Aufschluß über die etwa zu erwartende Harzmenge des Treibstoffes. Es war deshalb zunächst notwendig, an Stelle der Schwefelsäuremethode den Oxydationstest treten zu lassen. Nachdem die Erkenntnis, im Harzbildner-test eine bessere Untersuchungsmethode zu besitzen, allgemein durchgedrungen war, konnte auch an die Einführung des Inhibitorverfahrens gegangen werden. Die Grundlage zur Durchführung des neuen Testes geht von der berechtigten Voraussetzung aus, daß die Harzmenge, die nach dreistündigem Durchleiten von Sauerstoff entsteht, derjenigen gleichzustellen ist, die beim Lagern von Motorenbenzol über 6 Monate in Eisenbehältern auftritt.

3. Die Verhinderung der Harzbildung durch Inhibitoren.

Die Abb. 74¹⁾ veranschaulicht einmal die Kurven der Harzmenge, die in einem Benzol ohne Inhibitorzugabe nach mehrstündiger Oxydationszeit erhalten wurden und weiter beim gleichen Benzol, wenn diesem wechselnde Mengen p-Kresol zugesetzt worden waren. Die Wirkung ist ungefähr der Konzentration des Inhibitors p-Kresol verhältnisgleich. Aus diesen Kurven geht hervor, daß 0,01 Gew.-% p-Kresol genügen, um der Induktionsperiode die notwendige Länge zu geben. Bei der Prüfung auf den Harzbildner-test muß außerdem beachtet werden, daß Glas eine beschleunigende Wirkung auf die Harzbildung ausübt²⁾. Da die Lagerbedingungen wie Temperatur, Beschaffenheit des Lagerbehälters, Vorhandensein von Wasser, Berührung mit Luft usw., sehr verschieden sind, ist es nicht möglich, eine einwandfreie Angabe über die Menge der Inhibitorzugabe zu machen. Aus Sicherheitsgründen muß deshalb eine ausreichende Menge dieser Verhinderungsstoffe zugegeben werden, damit durch eine Verlängerung der Induktionsperiode die Harzbildung möglichst lange hinausgezögert wird. Im allgemeinen genügen jedoch 0,03 bis 0,05 Gew.-% o- oder p-Kresol. Höhere Zugaben sind zu vermeiden, da hiedurch eine Verschlechterung der Benzolqualität eintritt.

Unter anderem wurde beobachtet, daß der Inhibitor seinerseits gewissen chemischen Reaktionen innerhalb der Benzolmischung unterworfen ist. Dies zeigt sich durch Bildung von geringen Mengen gefärbter, nichtflüchtiger Stoffe. Durch Versuche muß daher im Einzelfall festgestellt werden, welche Harzverhinderer für das zu behandelnde Benzol

¹⁾ W. H. Hoffert und G. Claxton, Gas- und Wasserfach 76 (1933), S. 704.

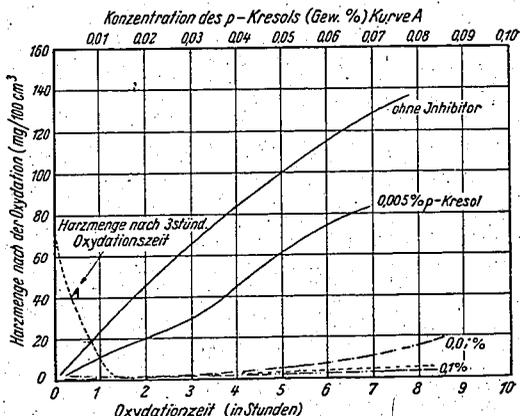
²⁾ H. A. J. Pieters und H. S. Visser, Brennstoff-Chemie 12 (1931), S. 470.

geeignet sind. U. a. wurde das p-Methyl-Amino-Phenol, das p-Phenylendyamin, das Benzylaminophenol, das Pyrrol, das Hydrochinon, das Pyrrogallol und noch mehrere andere als geeignet befunden. Die Neigung zur Farbbildung mit bestimmten Benzolanteilen ist bei jedem dieser Inhibitoren verschieden. Die Wirtschaftlichkeit spielt insofern eine gewisse Rolle, als der Preis mancher dieser Stoffe recht hoch ist. Es tritt jedoch insofern ein Ausgleich ein, als die teureren Stoffe bei geringerer Anwendungsmenge die gleiche Wirkung ergeben.

Bei der Verwendung von Inhibitoren ist auf deren Löslichkeit in Wasser Rücksicht zu nehmen. Es läßt sich bekanntlich nicht vermeiden, daß Benzol beim Lagern Feuchtigkeit abscheidet. Einige der die Harzbildung verhin­dernden Stoffe lösen sich in Wasser leichter als in Benzol und werden damit unwirksam. Bei einer Mischung von Benzol mit einem Viertel seines Volumens mit Wasser gehen etwa 60% des Pyrrogallols in letzteres über und werden damit ihrem Zweck, die Harzbildung im Benzol zu verhindern, entzogen. Bei Kresol kann unter den gleichen Verhältnissen mit einer Abnahme von ungefähr $\frac{1}{9}$ gerechnet werden.

Im Benzol können außerdem Stoffe enthalten sein, die auf die Kondensation oder Polymerisation der ungesättigten Verbindungen beschleunigend wirken. Unter gewissen Voraussetzungen kann damit die Zugabe von harzverhin­dernden Stoffen wirkungslos sein oder sogar zu einer vergrößerten Harzbildung führen. Zu diesen Stoffen gehören das Schwefeldioxyd und das Thiophenol. Es ist verständlich, daß diese Stoffe so vollständig wie möglich aus dem Benzol entfernt werden müssen, bevor das Verfahren der Harzverhinderung durchgeführt wird.

Manche Benzole enthalten bereits einen gewissen Anteil an Phenolen, wodurch eine Verminderung der Harzbildung eintritt. Die Menge dieser »natürlichen« Inhibitoren ist jedoch meistens stark wechselnd und hängt von den Bedingungen bei der Wäsche des Rohbenzols ab. Auch die Art der Ausgangskohle kann auf den Phenolgehalt von Einfluß sein. Es ist deshalb allgemein besser, zuerst alle harzverhin­dernden Stoffe aus dem Benzol zu entfernen und dann durch Zugabe einer ganz bestimmten, im



74. Veränderung der Harzbildung durch Inhibitorzusätze.

Kleinversuch vorgeprüften wirkungsvollen Menge eines Inhibitors die Harzverhinderung nicht dem Zufall zu überlassen. Die Herausnahme dieser unerwünschten Verunreinigung kann durch Wäsche mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Säure erreicht werden. Zum Schluß ist stets mit verdünnter Lauge und Wasser nachzuwaschen. Vor Zugabe des Inhibitors wird das Benzol in gut arbeitenden Kolonnen und Kühlern einer Fraktionierung unterworfen. Bei besonders schwefelreichen Kohlen enthält das Benzol eine gewisse Menge Schwefelkohlenstoff, der vorteilhaft bei der Fraktionierung im Vorlauf von der eigentlichen Benzolfraktion abgetrennt wird. Die Aufarbeitung dieses Vorlaufes kann nach der Anweisung, die wir im Abschnitt B 12b α gegeben haben, vorgenommen werden. Der Kresol-Inhibitor dürfte bei einer Konzentration von 0,05 Gew.-% für die meisten Benzole genügen. Als oberste Grenze können etwa 0,1 Gew.-% angegeben werden. Auf 10000 l Benzol werden demnach etwa 1 bis 8 l Inhibitor sofort in das aus der Destillation ablaufende Benzol zugegeben. Im Lagerbehälter sich ansammelndes Wasser ist möglichst laufend zu entfernen.

4. Die Vorteile des mit Inhibitorzusatz versehenen Motorenbenzols.

Die Lagerzeiten für das inhibitor-versetzte Benzol können im Gegensatz zum ungeschützten Benzol bedeutend verlängert werden, ohne daß eine Harzbildung zu befürchten ist. Die wertvollen ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden nur zu einem kleinen Teil vernichtet, so daß mit einem Mehranfall von etwa 7% Benzol gerechnet werden kann. Der Verbrauch und die Kosten für die Schwefelsäure und die anderen chemischen Reagenzien bei der Reinigung sind bedeutend geringer. Die Klopfestigkeit des Benzols wird durch den höheren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbessert. Besondere Herstellungsanlagen sind nicht erforderlich, wobei darauf hinzuweisen ist, daß sich das Verfahren besonders für kontinuierliche Betriebe eignet. Der im alten Verfahren anfallende Säureteer wird bedeutend verringert oder fällt überhaupt vollkommen weg.

F. Die fertigen Benzolerzeugnisse.

1. Messung.

Die genaue Mengenerfassung der Erzeugung des Benzols ist schon von der Gewinnung des Rohbenzols ab notwendig. Durch derartige Messungen erhält der Betriebsleiter einen Überblick über die augenblickliche Erzeugung. Ist die Ware aber außerdem steuerpflichtig, dies trifft auf das Benzol und seine Homologen zu, so kann die Mengenmessung nicht entbehrt werden. Beim Fertigerzeugnis Motorenbenzol, Toluol,

Xylol, ergeben sich meßtechnisch keine Schwierigkeiten, da nach der weitgehenden Vorreinigung zu Rostungen kein Anlaß vorhanden ist. Man kommt meist mit gewöhnlichen Trommelmessern aus. Beim Rohbenzol dagegen müssen besondere Schutzmaßnahmen getroffen werden, damit ein derartiger Messer längere Zeit den meßtechnischen Erfordernissen genügt. Die im Rohbenzol enthaltenen Aggressiven Bestandteile (Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Cyan) würden die handelsüblichen Trommelmesser sehr rasch zerstören. Es ist deshalb zu verlangen, daß die Kammern derartiger Trommelmesser bleiplattiert hergestellt sind, daß ferner die Welle aus V2a-Material gewählt wird und außerdem die

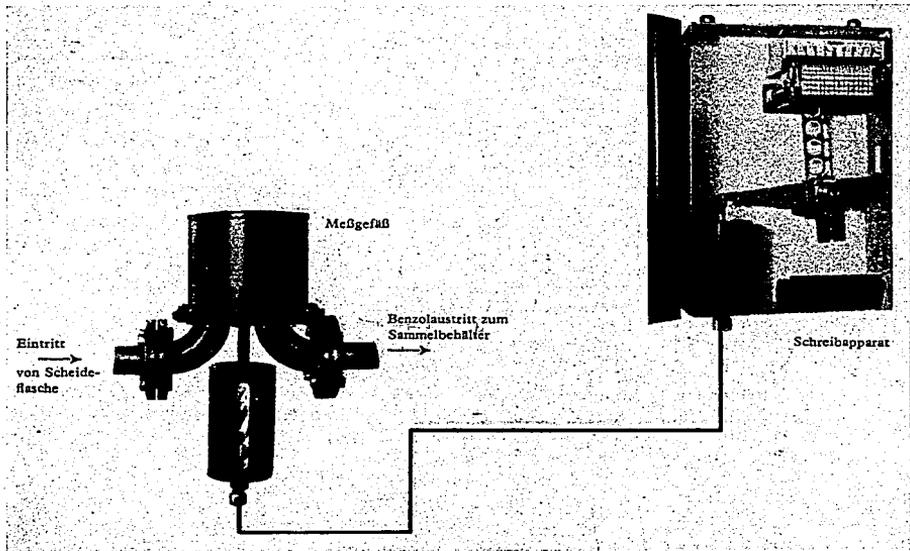


Abb. 75. Rohbenzol-Messer.

Wellenaufgaben aus Graphit bestehen. So ausgerüstete Trommelmesser zeigen selbst nach jahrelanger Tätigkeit keine merkbaren Fehler¹⁾. Da außerdem stets die Möglichkeit besteht, den Messer durch Behälterabstich nachzueichen, kann der Gang jederzeit nachgeprüft werden.

Zur Messung, Aufzeichnung und Summierung ist neuerdings ein Rohbenzolmesser²⁾ in Gebrauch, der darauf beruht, daß die ablaufende Flüssigkeit sich in einem Gefäß staut. Ein spaltförmiger Ablauf beeinflußt die Höhe der Flüssigkeitssäule je nach dem mehr oder weniger großen Zulauf. Die Stauhöhe wird durch ein Kommunizierendes Rohr auf

¹⁾ Hersteller J. C. Eckardt, Stuttgart-Bad Cannstatt.

²⁾ Hersteller Paul de Bruyn GmbH., Düsseldorf.

den als Pegelschreiber arbeitenden Registrierapparat übertragen. Die Vorrichtung ist in 1/h geeicht. Mit Hilfe eines zusätzlichen Summierwerkes kann die Gesamtmenge gezählt werden. Die Abb. 75 zeigt den Aufbau der erwähnten Meßvorrichtung. Der zuletzt beschriebene Meßapparat hat den Vorteil, daß Unregelmäßigkeiten in der Benzolherstellung rasch erkannt werden.

Der Anfall an Benzolerzeugnissen läßt sich bei senkrecht aufgestellten zylindrischen Behältern sehr einfach bestimmen. Die Flüssigkeitsmenge

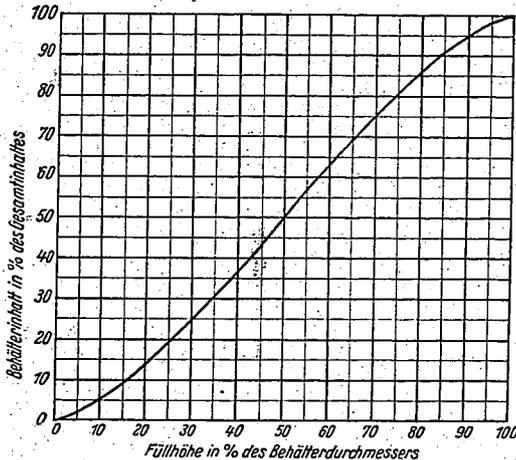


Abb. 76. Inhaltsbestimmung liegender zylindrischer Behälter.

ist der Flüssigkeitshöhe im Behälter verhältnismäßig, so daß bei einmaliger Festlegung der Menge, die z. B. 1 cm Erhöhung des Behälters bedingt, eine Umwandlung des Zentimetermaßes in l, m³ oder kg bzw. t leicht möglich ist. Schwieriger ist diese Inhaltsbestimmung in zylindrischen Behältern, wenn diese liegend angeordnet sind. Die Gleichung

$$F = \frac{1}{2} r^2 \left(\frac{\varphi \pi}{180} - \sin \varphi \right) \cdot 1)$$

ermöglicht die Bestimmung des Inhalts liegender zylindrischer Gefäße. In der nebenstehenden Abb. 76 läßt

sich diese Auswertung graphisch durchführen. Auf der linken Seite der Kurventafel ist der Inhalt in Prozent des Gesamtvolumens und am unteren Rand die Füllhöhe in Prozent des Durchmessers aufgetragen. Mit Hilfe dieser Kurventafel ist es möglich, die Abstiche liegender Behälter auszuwerten.

2. Zusammensetzung (Handelsnormen).

Die Untersuchungsmethoden für die Benzolerzeugnisse sind in Band V beschrieben. Im nachfolgenden geben wir einen Überblick über die Beschaffenheitsmerkmale²⁾ von Benzol, Toluol, Xylol und die Lösungsbenzole.

¹⁾ GWF-Kalender 1927, S. 29.

²⁾ Normen des Benzolverbandes.

a) Motorenbenzol.

Siedegrenzen: Siedebeginn 80 bis 87° C,
Vom Siedebeginn müssen bis 100° C 65% bis 75%,
» 140° C 90%,
» 145° C 95% übergehen.

Farbe: wasserhell bis schwach gelblich,
Harzbildnertest 10 mg aus 100 cm³,
Dichteverhältnis etwa 0,785,
Kennziffer: > 96 < 104,
Naphthalingehalt: $\frac{1}{10}$ %,
Aktiver Schwefel: 2 mg/100 cm³.

b) 90er Benzol, gereinigt.

Siedegrenzen: vom Siedebeginn bis 100° C müssen 90 bis 93% übergehen.

Farbe: wasserhell,
Schwefelsäurereaktion: höchstens 1,5,
Dichteverhältnis: etwa: 0,88,
Sonstige Bedingungen: Bromverbrauch höchstens 0,8.

c) Farbenbenzol.

Siedegrenzen: vom Siedebeginn bis 100° C müssen 90 bis 93% übergehen,
Farbe: wasserhell,
Schwefelsäurereaktion: höchstens 0,5,
Dichteverhältnis: 0,88,
Sonstige Bedingungen: Bromverbrauch höchstens 0,4.

d) Gereinigtes Toluol.

Siedegrenzen: vom Siedebeginn nicht unter 100° C, bis 120° C müssen mindestens 90% übergehen,
Farbe: wasserhell,
Schwefelsäurereaktion: höchstens 0,5,
Dichteverhältnis: etwa 0,87,
Sonstige Bedingungen: Bromverbrauch höchstens 0,8.

e) Gereinigtes Xylol.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 120° C, bis 145° C müssen mindestens 90% übergehen,
Farbe: wasserhell,
Dichteverhältnis: etwa 0,86,
Schwefelsäurereaktion: höchstens 3,0,
Sonstige Bedingungen: lichtbeständig.

f) Gereinigtes Lösungsbenzol I.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 120°C , bis 160°C müssen mindestens 90% übergehen,

Farbe: wasserhell bis schwach gelblich,

Schwefelsäurereaktion: höchstens 3,0,

Dichteverhält: etwa 0,87,

Sonstige Bedingungen: lichtbeständig, schwach und mild von Geruch.

g) Gereinigtes Lösungsbenzol II.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 135°C , bis 180°C müssen mindestens 90% übergehen,

Farbe: wasserhell bis gelblich,

Schwefelsäurereaktion: Ausscheidung braungelber harzartiger Massen gestattet,

Dichteverhältnis: etwa 0,865 oder höher,

Sonstige Bedingungen: nicht ganz lichtbeständig, milder, nicht rohteerölicher Geruch.

h) Reinbenzol.

Siedegrenzen: vom Siedebeginn müssen 90% innerhalb $0,6^{\circ}\text{C}$, 95% innerhalb $0,8^{\circ}\text{C}$ übergehen,

Farbe: wasserhell,

Schwefelsäurereaktion: höchstens 0,3,

Dichteverhältnis: etwa 0,88; keine Gewähr für den Erstarrungspunkt,

Sonstige Bedingungen: Bromverbrauch höchstens 0,5.

i) Reintoluol.

Siedegrenzen: vom Siedebeginn an müssen 90% innerhalb $0,6^{\circ}\text{C}$, 95% innerhalb $0,8^{\circ}\text{C}$ übergehen,

Farbe: wasserhell,

Schwefelsäurereaktion: höchstens 0,3,

Dichteverhältnis: etwa 0,87,

Sonstige Bedingungen: Bromverbrauch höchstens 0,8.

k) Reinxylool.

Siedegrenzen: vom Siedebeginn an müssen 90% innerhalb $3,6^{\circ}\text{C}$, 95% innerhalb $4,5^{\circ}\text{C}$ übergehen,

Farbe: wasserhell,

Schwefelsäurereaktion: höchstens 2,0,

Dichteverhältnis: etwa 0,86,

Sonstige Bedingungen: Bromverbrauch höchstens 2,5.

l) Schwerbenzol.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 160° C, bis 200° C müssen mindestens 90% übergehen,

Sonstige Bedingungen: geringe Verunreinigungen durch Phenole und Basen sind zulässig. Nicht mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen.

m) Benzolvorlauf.

Siedegrenzen: bis 79° C müssen mindestens 60% übergehen.

n) 90er Rohbenzol.

Siedegrenzen: vom Siedebeginn bis 100° C müssen 90 bis 93% übergehen.
Dichteverhältnis 0,86 bis 0,88.

o) Rohtoluol.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 100° C, bis 120° C müssen mindestens 90% übergehen.

p) Rohxylol.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 120° C, bis 150° C müssen mindestens 90% übergehen,

Farbe: wasserhell bis gelblich.

q) Rohes Lösungsbenzol.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 120° C, bis 180° C müssen mindestens 90% übergehen.

r) Rohes Lösungsbenzol I.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 120° C, bis 160° C müssen mindestens 90% übergehen,

Farbe: wasserhell bis gelb.

s) Rohes Lösungsbenzol II.

Siedegrenzen: Siedebeginn nicht unter 135° C, bis 180° C müssen mindestens 90% übergehen,

Farbe: wasserhell bis gelb.

3. Probenahme.

Auf die einwandfreie Probenahme ist besonders zu achten. Nur bei einer zuverlässigen Durchschnittsprobe kann auf die Zusammensetzung des Behälterinhalts geschlossen werden. Die Flüssigkeit muß zuvor mit Hilfe eines Rührers, der vorteilhaft aus einer waagerechten durchlöcher-ten Holzscheibe von etwa 30 cm besteht, gut gemischt werden. Der

Stechheber, mit dem die Probe entnommen wird, besteht aus einer 10 mm weiten Röhre, die am unteren Ende mit einem Hahn geschlossen werden kann. Die Länge des Hebers muß der Behältertiefe angepaßt sein. Durch langsames Einführen dieses Probenehmers bis auf den Grund des Behälters wird die Flüssigkeit über den gesamten Behälterdurchmesser in das Proberohr eingelassen. Nach dem Aufstoßen auf dem Grund wird der Hahn geschlossen und das Rohr rasch herausgezogen. Der Inhalt wird in ein sauberes gläsernes Probengefäß eingefüllt. Die Probenahme soll so oft wiederholt werden, bis etwa 2 bis 3 l aufgesammelt sind.

4. Lagerung und Feuerschutz.

Die Lagerung größerer Mengen Benzol geschieht im allgemeinen in zylindrisch liegenden Tanks, die sich ihrerseits in einer Behältergrube (s. Abb. 77) befinden. Die Erzeugnisse werden sofort nach ihrer Fertigung

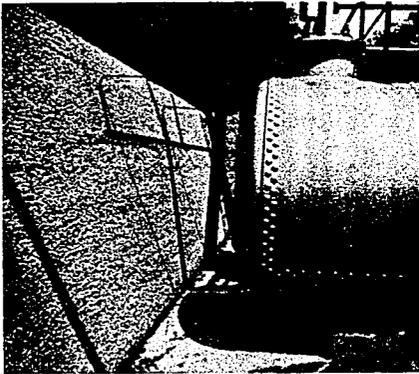


Abb. 77. Benzolbehälter in Auffanggrube.

in diese Behälter geleitet, wobei besonders bei ungleichmäßigem Anfall der einzelnen Fraktionen eine Mischmöglichkeit in Form einer Umlaufpumpe vorhanden sein sollte. Die Grube, in der die Behälter lagern, muß ihrem freien Raum nach größer sein wie der Inhalt der Behälter, um bei einem zufälligen Leckwerden die Flüssigkeit in der Grube auf sammeln zu können. Ein Ablauf nach irgendeinem Kanal oder Wasserabfluß darf nicht vorhanden sein. Wasser, das sich in den Behältern abgesetzt hat, wird ebenfalls in diese Grube abgelassen und sammelt sich

in einem Pumpensumpf. Erst nachdem sich der Benzolwärter davon überzeugt hat, daß sich im Pumpensumpf nur Wasser befindet, kann er dieses nach dem Abwasserkanal mit einer entsprechenden Vorrichtung abziehen. Es ist empfehlenswert, die gesamte Benzolherstellungsanlage mit einem unübersteigbaren Zaun zu versehen und an den Eingängen auf vorhandene Feuergefahr hinzuweisen. Größere Behälter und Tanks können mit Schwimmdecken ausgerüstet werden, die mit besonderen Feuerlöschrichtungen versehen sind¹⁾.

Dem Feuerschutz in der Benzolauarbeitungsanlage muß besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden²⁾. Die Antriebsmotoren³⁾ sind in

¹⁾ Fritz, Arbeitsschutz 1936, S. 146.

²⁾ Sauer, Feuer und Wasser 1930, S. 258.

³⁾ Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke. April 1934 §§ 568—579 und 636—637.

einem besonderen Raum aufzustellen, der keine direkte Verbindung zum Destillationsraum besitzt. Außerdem sollten sie explosionsicher eingekapselt sein. Ist das Unterbringen von Antriebsmaschinen in Nebenräumen nicht möglich, so kann man sich mit Dämpfmaschinen helfen. Die Türschwellen sollen höher liegen wie der Fußboden, so daß beim Leckwerden von Apparaten die Flüssigkeit innerhalb des Raumes verbleibt. In kleineren Lagerräumen für Benzolkohlenwasserstoffe und auch in Destillationsanlagen ist zum Löschen und Überdecken auslaufender feuergefährlicher oder brennender Flüssigkeiten trockener Sand in hinreichender Menge bereit zu halten. Mit Benzol getränkter Sand muß aus dem Gefahrenbereich umgehend entfernt werden. Zur Ablöschung brennender Kleidung muß an einer leicht erreichbaren Stelle eine flammensichere Decke bereit liegen. Um bei ausbrechendem Feuer eine rasche Ablöschung zu ermöglichen, muß der Raum unter Dampf gesetzt werden können. Hierzu ist außerhalb des Raumes an einer leicht zugänglichen Stelle ein Dampfventil anzubringen, das bei Ausbruch des Feuers geöffnet wird. Mit Hilfe der geöffneten Dampfzuleitung kann der Fabrikationsraum mit Wasserdampf angefüllt werden. Der Grubenraum für die Behälter ist mit einem Schaumlöschsystem zu versehen, durch das von geschützter Stelle aus mittels Schaumlöschgeneratoren im Brandfall Schaum über die Behälter und in die Gruben eingelassen wird (s. Abb. 78). Zur Bekämpfung kleinerer Brände sind am Eingang der Arbeitsräume frostsichere Handfeuerlöschapparate bereitzuhalten. Sprinkler-Anlagen können insofern Vorteile bringen, als durch die raschere Abkühlung der Apparate eine wertvolle Unterstützung bei der Brandbekämpfung erhalten wird. Auch Kohlsäureschnee wird zur Löschung von Benzolbränden vielfach empfohlen.

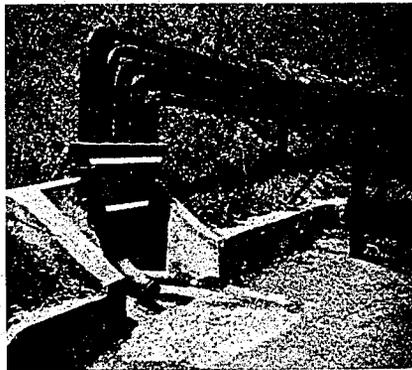


Abb. 78. Schaumlöschersanschluß zur Brandbekämpfung.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Entzündungsgefahr hingewiesen, die durch die elektrische Erregung feuergefährlicher Flüssigkeiten, wie Benzol und Benzin, entstehen kann¹⁾.

Da die spezifische Leitfähigkeit von Handelsbenzol mit 10^{-10} sehr niedrig ist, ist eine elektrische Aufladung bei raschem Hindurchfließen durch Leitungen möglich. Gefährlicher als Benzol ist Benzin und Petrol-

¹⁾ Erdöl und Teer, 1927, S. 487.

äther, bei welchen die spezifischen Leitfähigkeiten noch niedriger sind. So wurde u. a. festgestellt, daß beim Einströmenlassen von Benzin in ein isoliert stehendes Eisenfaß eine Aufladung bis 4500 V in wenigen s eintrat. Unter besonders ungünstigen Verhältnissen kann eine derartige Aufladung auch beim Füllen von Kesselwagen oder Behältern mit Benzol beobachtet werden. Eine Entzündung kann dann sehr leicht erfolgen, wenn z. B. der auf dem Erdboden stehende Bedienungsmann sich der Einfüllöffnung nähert, einen Spunten in das Faß einsetzt usw., wodurch der dabei entstehende Funken die Zündung auslöst. Es müssen deshalb alle freistehenden Behälter ebenso wie Zulaufleitungen einwandfrei geerdet sein (s. Abb. 77), wodurch die Aufladeelektrizität sofort abgeleitet und unschädlich gemacht wird.

Freistehende Behälter werden gegen Sonneneinstrahlung durch weißglänzende Aluminiumanstriche geschützt. Damit werden außerdem Verluste, die durch Verdampfen der durch die Sonne erwärmten Behälter entstehen können, vermieden. Durch die neuerdings auf dem Markt befindlichen benzolfesten Anstriche ist es außerdem möglich, das Innere der Behälter gegen Rostangriff zu schützen¹⁾.

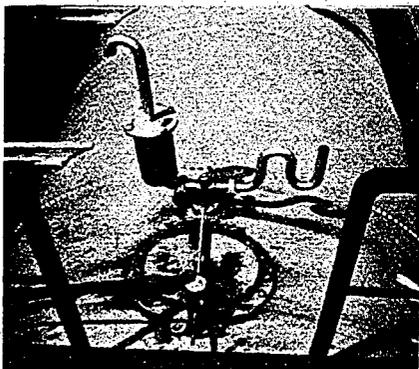


Abb. 79. Sicherheitseinrichtungen an Benzolbehältern.

Die Öffnungen am Behälteroberteil müssen stets geschlossen sein. Der Verschluss wird dadurch erreicht, daß der Deckel der Öffnung mit einem Rand versehen ist, der in eine mit Schweröl gefüllte Tasse am Behälter hinreicht. Dadurch wird ein Austreten von Gasen an dieser Stelle unterbunden. Zum Druckausgleich dient ein Kiestopf, in dem sich feinkörniger Kies befindet. Dieser wirkt wie ein Davysches Sicherheitssieb. Ein Syphon (Abb. 79), welcher sich seitlich vom Kiestopf befindet und mit Wasser gefüllt ist, ergibt einen weiteren Schutz gegen eine zufällige Zündung.

5. Die physiologische Wirkung des Benzols.

Alle Benzolkohlenwasserstoffe bringen gesundheitliche Gefahren mit sich, falls nicht durch besondere Aufmerksamkeit auf die Vermeidung derartiger Vergiftungen geachtet wird. Einmal in den Körper eingedrungenes Benzol übt in der Hauptsache drei Wirkungen aus:

¹⁾ U. a. werden derartige Anstrichfarben von der Firma Grau-Relius, Hamburg, hergestellt.

1. Zunächst wird, ähnlich wie bei Narkotika, Schwindel, Mattigkeit und Schlagsucht beobachtet,
2. werden durch die Reizung der Nerven eigenartige krampfartige Bewegungen festgestellt,
3. zeigt sich die Wirkung der Benzolvergiftung durch eine Zerstörung der Blutkörperchen, was besonders bei chronischen Vergiftungen eintritt¹⁾.

Die Symptome einer akuten Benzolvergiftung zeigen sich außer den oben bereits angeführten Angaben durch Blässe und Blaufärbung von Lippen und Fingerspitzen, schwachem und schnellem Puls, Atemnot, Sehstörungen und rötlichen Stellen auf der Haut. Bei chronischen Vergiftungen ist eine allgemeine Gesundheitsstörung mit Begleiterscheinungen, wie Kopfschmerzen, Schwäche, Appetitlosigkeit, Gewichtsabnahme, Blutarmut, Blutungen an den Schleimhäuten, wundes Zahnfleisch, Zittern, mitunter auch Unterleibsschmerzen und Erbrechen feststellbar. Das Hauptmerkmal einer chronischen Vergiftung bildet die Verringerung der weißen Blutkörperchen. Die normalerweise vorhandenen 7500 bis 9000 weiße Blutkörperchen je 1 cm³ Blut können auf 5600 und weniger zurückgehen. Je frühzeitiger die Entdeckung der Krankheit erfolgt, um so sicherer kann durch vollständige Entfernung des Erkrankten aus der gefährdeten Umgebung eine völlige Genesung erwartet werden. Im allgemeinen ist in einem geordneten Benzolbetrieb Gefahr nicht vorhanden. Die Vergiftungen treten hauptsächlich durch Unvorsichtigkeit beim Reinigen von Behältern ein. Es ist deshalb zu dieser Arbeit²⁾ das Tragen von Gasmasken unbedingt vorzuschreiben. Noch vorteilhafter wie der Schutz durch Gasmasken mit Filtergerät ist die Verwendung von Preßluftzuführung in die Masken. Diese kann mit Hilfe von Preßluftleitungen oder den besonders dafür hergestellten Injektorgeräten geschehen. Im Gegensatz zu Benzol soll angeblich Toluol und Xylol eine geringere Schädigung des Nervensystems oder Blutes ergeben. (Vorsicht sollte jedoch auch bei diesen Produkten nicht außer acht bleiben³⁾).

6. Die Anwendung des Mineralölsteuergesetzes auf die Benzolerzeugnisse.

Das Mineralölsteuergesetz vom 24. April 1930 stellte zum erstenmal in Deutschland das Benzol und seine Homologen unter zollamtliche Aufsicht⁴⁾. In den Durchführungsbestimmungen sind die Rechte und Pflichten der Hersteller und der aufsichtsführenden Zollbehörde niedergelegt. Die wichtigsten Bestimmungen führen wir nachfolgend auf, müssen je-

¹⁾ Erdöl und Teer, 1927, S. 94.

²⁾ Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke, April 1934 §§ 35, 36, 567, 664.

³⁾ Benzolmerkblatt.

⁴⁾ Reichszollblatt, Ausgabe A 1930 Nr. 33, S. 255 ff.

doch den Betriebsleitern der Benzolherstellungsanlagen dringend empfehlen, sich eingehend mit den Mineralölsteuerdurchführungsbestimmungen zu beschäftigen. Die Bestimmungen des Gesetzes treten in Kraft, sobald ein Mineralöl, das gemäß seiner Zusammensetzung steuerpflichtig ist, in den freien Verkehr übergeht. Darunter ist zu verstehen, daß jede Abgabe aus dem Herstellungsbetrieb und der Verbrauch durch den Hersteller selbst zu anderen Zwecken als zur Aufrechterhaltung des Mineralölbetriebes, steuerpflichtig ist. Die Steuerpflicht ist nicht von dem nachfolgenden Gebrauch abhängig. Ein Kohlenwasserstoff oder Teeröl ist auch dann steuerpflichtig, wenn es sich nicht zum Betrieb von Motoren eignet, jedoch die nachfolgende Zusammensetzung besitzt: Die bei der Benzoldestillation anfallenden Steinkohlenteeröle, worunter Benzol, Toluol, Xylol, Lösungsbenzol usw. zu verstehen sind, sind steuerpflichtig, wenn bei der fraktionierten Destillation bis 200° C mehr als 15 Raumteile von 100 übergehen.

Wer einen Betrieb zur Herstellung von Mineralöl eröffnen oder übernehmen will, hat dies vor der Eröffnung oder Übernahme der Zollstelle schriftlich anzumelden. Die Räume, in denen unversteuertes Mineralöl gelagert werden soll, sind besonders zu kennzeichnen. Über Zu- und Abgang von fertigem Mineralöl in den genehmigten Räumen ist ein Lagerbuch zu führen. In diesem ist sämtliches fertiggestelltes Material nachzuweisen, gleichviel ob es zunächst noch gelagert oder gemischt oder so gleich versteuert ausgeführt oder an andere angemeldete Herstellungsbetriebe abgegeben wird. Der Zollbehörde ist jederzeit zur Nachschau Zutritt zu gewähren. Die Aufsichtsbeamten sind befugt, sämtliche Behältnisse in den Betriebs- und Lagerräumen auf ihren Inhalt zu untersuchen. Der Hersteller hat bis zum 5. Tage des auf den Monatsschluß folgenden Monats der Zollstelle die monatliche steuerpflichtig gewordene Mineralölmenge zur Versteuerung anzumelden.