

6. Referat: Dir. Dr. Ohme, Hoesch-Benzin GmbH.Die Alkoholgewinnung aus dem Abwasser
der AK-Anlage.

Ich möchte im Anschluß hieran gleich das weitere Problem behandeln, das ebenfalls die Gewinnung von Nebenprodukten der Fischer-Synthese zum Gegenstand hat. Genau so wie gewisse Mengen Fettsäuren als Primärprodukte entstehen, bilden sich auch gewisse Mengen Alkohole, Aldehyde und Ketone. Diese nicht sauren sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe haben alle einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt und werden in der Hauptsache nicht in der Kondensation, sondern erst in der A.K.-Anlage abgeschieden. Beim Ausdämpfen der Aktivkohle gelangen diese Kohlenwasserstoffe in das Kondensat und gehen wohl bisher überall im Abwasser verloren. Wir haben schon vor einiger Zeit Untersuchungen darüber angestellt, um welche Größenordnung es sich bei diesen Stoffen handelt und in großen Zügen versucht, festzustellen, welche sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Wir konnten auf unserer Anlage feststellen, daß in dem Abwasser im Durchschnitt etwa 0,4 % Alkohole, Aldehyde und Ketone enthalten sind. Wenn ich im folgenden von Alkoholen spreche, so ist darunter stets das Gemisch von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen zu verstehen. Bei Untersuchungen des Scheidewassers zu verschiedenen Zeiten einer Ausdämpfung konnte festgestellt werden, daß, wie zu erwarten, im ersten Teil der Ausdämpfung der Anteil der leichtsiedenden Alkohole überwiegt, während im zweiten Teil der Anteil der hochsiedenden größer ist. Ebenfalls ist der absolute Betrag während des ersten Teils der Ausdämpfung höher. Wir konnten Werte bis zu 0,7 % ermitteln. Auch die Durchschnittswerte sind gewissen Schwankungen unterworfen. Wenn wir einen Wert von 0,4 % für den Durchschnitt angeben, so ist das etwa die unterste Grenze, die wir festgestellt haben. Wir haben jedoch zeitweise auch im Durchschnitt höhere Werte beobachtet und zwar konnten wir einen gewissen Zusammenhang mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis im Synthesegas feststellen. Diese Variation ist jedoch wohl nur bei der Drucksynthese möglich, da bei Normaldruckanlagen des $\text{CO}:\text{H}_2$ Verhältnis ziemlich fest liegt. Wird jedoch bei

einer Druckanlage das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis, vor allem in der I. Stufe, stark abgesenkt, so kann ein gewisser Anstieg in der Menge der erzeugten Alkohole beobachtet werden. Die Werte gehen dann etwa herauf bis zu 0,6 %.

Nachdem diese immerhin verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen ermittelt waren, wurde geprüft, ob es wirtschaftlich möglich ist, aus diesen verdünnten Lösungen diese Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Es sei hierbei zunächst daran erinnert, daß die gesamten Alkohole aus den Sulfitablaugen aus Lösungen von etwa 0,25 - 0,5 % stammen. In der Sulfitablaugerei ist es eine Selbstverständlichkeit, aus diesen verdünnten Lösungen die Alkohole zu gewinnen. Die Gewinnung erfolgt in allen Fällen wirtschaftlich. Es mußte also auch möglich sein, aus unseren vorliegenden Abwässern die Alkohole wirtschaftlich zu isolieren. Bei Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Alkoholgewinnung aus diesen verdünnten Lösungen kommt noch hinzu, daß bei den Sulfitablaugen im allgemeinen überwiegend Äthylalkohol vorliegt, während die Alkohole des Abwassers der Synthesanlagen von C₁ bis zu C₅ reichen. Die Erlöse für die höheren Alkohole, insbesondere Propylalkohol, Butylalkohol, liegen jedoch wesentlich höher als die für Äthylalkohol, sodaß die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung der Alkohole aus Syntheseabwässern wesentlich günstiger ist als aus Sulfitablaugen.

Die quantitative Untersuchung und Identifizierung der in dem Alkoholgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe bereitet außerordentliche Schwierigkeiten. Infolge der Unmöglichkeit einer restlosen Entwässerung der Alkohole auf destillativem Wege bilden sich stets azeotrope Gemische. Die Unübersichtlichkeit wird noch gesteigert durch die gleichzeitige Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen, die auch wieder azeotrope Gemische liefern. Wir haben bisher noch nicht die langwierige Arbeit und Mühe aufwenden können, um sämtliche Komponenten zu identifizieren.

Wir haben nur in groben Zügen die Untersuchungen angestellt. Im Gesamtprodukt konnten etwa 15-20 % Aldehyde und Ketone festgestellt werden, der Rest besteht aus Alkoholen und zu einem gewissen Anteil aus Estern, vor allem Methyl- und Äthylester der

Essigsäure. Eine Übersicht über die Siedelage des Gesamt-Produktes wurde durch mehrmalige Feinfraktionierung erhalten. Die gleichen Proben wurden auch von anderen Stellen untersucht, u. a. von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, die für das Produkt Interesse hat. Eine dritte neutrale Stelle untersuchte ebenfalls das Alkoholgemisch. Leider ergaben sich zwischen diesen drei Untersuchungsstellen beträchtliche Differenzen bei der prozentualen Aufteilung in bestimmte Fraktionen. Der Anteil -70° , der in der Hauptsache aus Methylalkohol, Aceton und Essigsäure-Methylester besteht, wurde von den drei Untersuchungslaboratorien zwischen 9,2 und 13,7 % gefunden. Die Äthylalkoholfraktion, d. h. zwischen 70° - 80° siedend, wurde von der Reichsmonopolverwaltung zu 15 % ermittelt, während wir etwa 30 % und die dritte Stelle etwa 37 % ermittelten. Der Anteil der C_3 -Fraktion lag bei den einzelnen Stellen zwischen 15-28 %, der Anteil an C_4 -Alkoholen wurde zwischen 20-45 % ermittelt, während die höheren Alkohole 10-15 % betrugten. Es zeigt sich aus der großen Differenz der Ergebnisse, daß eine eindeutige Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Jedoch schon diese obige Aufteilung des Gemisches entsprechend seiner Siedelage genügte bereits, um zu erkennen, daß es wünschenswert wäre, diese Produkte zu gewinnen. Von besonderem Interesse wäre die Anwesenheit von Iso-Propanol und Methyl-Äthyl-Carbinol gewesen. Diese Stoffe konnten jedoch nur in untergeordneten Mengen von etwa 5 bzw. 15 % bezogen auf das Gesamtprodukt festgestellt werden. Die Reichsmonopolverwaltung hatte jedoch schon aufgrund der ersten orientierenden Untersuchung einer eingesandten Probe größeres Interesse daran, sodaß sie uns bei der Beschaffung einer geeigneten Anlage behilflich war. Wir haben uns nunmehr entschlossen, die Gewinnung der in dem Abwasser der A.K.-Anlage enthaltenen Alkohole großtechnisch zu betreiben.

Da das Problem der Alkoholgewinnung aus derartig verdünnten Lösungen, wie schon gesagt, bereits anderweitig gelöst ist, war es bei uns nur notwendig, auf die dort gemachten Erfahrungen zurückzugreifen. Das Abwasser wird in einer Kolonne mit 50 Böden einer Vorkonzentrierung unterworfen, wobei etwa ein Alkoholgehalt im Destillat von 70 - 75 % erzielt wird. Eine noch weitgehendere Entwässerung durch einfache Destillation ist nicht

möglich, da die azeotropisch siedenden Gemische z. B. von Äthylalkohol noch 4,4 % Wasser, von n-Propylalkohol 28,3, von n-Butylalkohol 42,5 % Wasser enthalten. Eine weitergehendere Entwässerung erfolgt daher in einer Entwässerungskolonne, die mit einem wasserentziehenden Mittel, wie z.B. Benzol oder Benzol-Benzin-Gemisch oder Trichloräthylen arbeitet. Das Entwässern mit Trichloräthylen, das sogenannte Drawinol-Verfahren, bietet gewisse Vorteile in Bezug auf den Wassergehalt des ternären Gemisches, das als Kopfprodukt anfällt, sodaß wir nach diesem Verfahren unsere Produkte aufarbeiten werden. Die vorkonzentrierten Alkohole werden in den oberen Teil einer Kolonne eingespeist, bei Gegenwart von Trichloräthylen wird das Wasser in Form des ternären Gemisches, Alkohol, Wasser, Trichloräthylen, am Kopf der Kolonne entweichen und über einen Kondensator und Kühler in einen Abscheider gelangen. In dem Abscheider scheidet sich eine wasserreiche und wasserarme Schicht ab, wobei die wasserarme, die vorwiegend Trichloräthylen enthält, wieder in die erste Kolonne zurückgelangt, während die wasserreiche Schicht einer zweiten Kolonne zugeführt wird. An dem Kopf dieser zweiten Kolonne wird ein binäres Gemisch von Alkohol-Trichloräthylen abgezogen, das vorwiegend aus Alkohol besteht, während das Wasser am Boden dieser zweiten Kolonne abgeführt wird. Das Kopfprodukt der zweiten Kolonne, das binäre Alkohol-Trichloräthylengemisch, gelangt ebenfalls wieder in die Hauptkolonne zurück. Die wasserfreien Alkohole werden in der Hauptkolonne am Boden abgezogen und dann mit Hilfe eines Blasengerätes in die einzelnen Fraktionen zerlegt.

Auf unserer Anlage wird in diesem Monat eine Kolonne für die Vorkonzentrierung der Alkohole aufgestellt werden, die uns von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein zur Verfügung gestellt worden ist. Das Vorkonzentrat mit einem Alkoholgehalt von 70 % wird dann zur Aufarbeitung auf die wasserfreien Alkohole einer Verwertungsstelle der Reichsmonopolverwaltung zugeführt, wo die Aufarbeitung im Lohn für uns erfolgt. Der Äthylalkohol bleibt dann selbstverständlich in Händen der Reichsmonopolverwaltung, während die anderen Alkohole uns zur Verfügung gestellt werden. Insgesamt sind wir dann in der Lage, täglich etwa 600 kg Alkoholgemisch zu gewinnen, was monatlich etwa 20 t beträgt. Obwohl

auch diese Mengen absolut betrachtet wiederum nur gering sind, besteht jedoch sowohl bei der Reichsmonopolverwaltung als auch bei der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau starkes Interesse, auch diese Mengen zu gewinnen.

gez. O h m e .

Martin empfiehlt, da diese Untersuchungen von Ohme nur in einer Drucksynthese durchgeführt wurden, diese auch auf die Normalsynthese auszudehnen. Grimme macht darauf aufmerksam, dass durch die direkte Kondensation der Ölfraktionen in der Normalsynthese durch das umlaufende Kühlwasser die Alkohole zum grössten Teil ausgewaschen werden, sodass ihre Konzentration in den Aktiv-Kohle-Dampfkondensaten bei diesen Anlagen sehr gering sein dürfte. Ebenso ist die Säurekonzentration durch die direkte Kühlung ebenfalls äusserst gering, zumal bei der Normalsynthese nur etwa 2-3 gr Säure je Liter Reaktionswasser gegen rd. 10 gr bei der Drucksynthese gefunden werden.