

Kurze Ergänzungen zu den Bilanzblättern der R.A.-Versuche mit Eisen-
kontakten in geraden Durchgang.

Verfasser: Dr. Erwin Sauter, Braunkohle-Benzin A.-G., Werk Schwarzeide

I. Versuchsanlage.

1.) Ofen

Druckwasserbeheiztes Mannesmannrohr mit Dampfzähler und Wasserstand, bis 30 atü Betriebsdruck fahrbar. Die Temperaturhaltung erfolgt durch elektrische Heizung mit Kontaktthermostaterregung. Form des Kontaktraumes: Ring von 10 mm Stärke, 24 mm I.D., 44 mm A.D., Höhe $4\frac{1}{2}$ m, Inhalt 4,6 Liter Kontakt.

2.) Mischgasherstellung

Aus Bomben-CO von Ludwigshafen (L.G.), Betriebswasserstoff (ca. 90 % H_2) und Betriebsgaszuges. Ab März 1944 steht ein 240 m³ Stapelbehälter zur Verfügung. Das Mischgas wird ab da aus Bomben-CO, Betriebswasserstoff und Stickstoff gemischt. Der Gehalt an $CO+H_2$ sollte absprachegemäß 80 % betragen. Das Verhältnis $CO:H_2 = 1:1,25$ sein. Ab März mußte aus Mischen Kohlenoxyd aus Holzkohle (im Generator erzeugt) etwa 3-mal verwendet werden, da kein Bomben-CO vorhanden war. Das Mischgas geht vor dem Ofen über eine Aktivkohle-Feinstreinigung. Der Gehalt an organischen Schwefelverbindungen liegt unter 0,1 g/100 Nm³. Analysen: vergl. Bilanzblätter.

3.) Gasmessung, Druckmessung, Temperaturmessung und Eichungen.

Es wurden für Eingang und Ausgang seitlich geeichte trockene Gaszähler von Braun u. Co. in Stuttgart verwendet (kleinste Type). Die Eingangszuhr sitzt in einem Drucktopf. Die Ausgangszuhr befindet sich hinter der Benzinscheidungs durch Tiefkühlung und A-Kohle. Die Eichungen wurden von den Firmenvertretern zusammen mit Dr. Buschenburg und Dr. Sauter vorgenommen. Die Unterlagen befinden sich in den Ofenbüchern. Die Ofentemperatur wurde nach dem Dampfdruck des oberen Ofenmanometers ermittelt. Hier wurde etwa alle 4 Wochen eine Kontrolle vorgenommen.

4.) Produktabscheidung

Unter dem Ofen befindet sich eine beheizte Druckvorlage 1 (ca. 120°, Paraffinvorlage), dann folgt eine wassergekühlte Druckvorlage (Schwefelsäure). Hinter dieser ist die Entspannung. Aus dem Restgasstrom wird das Benzin durch Tiefkühlung mit unseren Tiefkühlvorlagen abgeschieden. Einzelheiten der Abscheidung sind aus den Bilanzblättern und den Laufdiagrammen der Ofen ersichtlich. Zur genauen Erlangung der Gas- und Gasbildung werden in stationären Laufabschnitten Dauerproben für die Stickstoff- und Produktproben für die Feindestillation gezogen. Diese Feindestillationsbilanzen sind in den Laufdiagrammen besonders eingezeichnet.

II. Analytische Untersuchung der Produkte.

1.) Stock-Analyse der K.W. im Restgas und Gasol.

Es wird im wesentlichen das in Leuna verwendete Verfahren der Stock-Analyse benutzt. Die Olefine im Gasol werden außerdem volumetrisch durch katalytische Hydrierung bestimmt.

2.) Feindestillation der flüssigen Fraktionprodukte.

Das gesamte Tiefkühlkondensat wird zuerst in einer besonderen Kolonne mit gekühltem Kolonnenkopf (Kältethermostat) stabilisiert (Abdestillieren unter Rückfluß der C₃- und C₄-Fraktion).

Das Stabilprodukt wird mit dem Schwerbensen vereinigt und ca. 6 mal mit kaltem destilliertem Wasser ausgewaschen (Scheidetrichter), wobei die Hauptmenge der niederen Alkohole in Lösung geht. Das Waschwasser wird wie das Reaktionswasser in der Jantsenkolonne (10 m) destilliert, um den Alkohol abzutrennen. Das Alkoholkonzentrat wird durch Destillation über Kalk wasserfrei gemacht. Von diesem Produkt werden dann die Kennzahlen ausgeführt. Das gewaschene Stabilbensen wird mit wenig wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, mit dem Paraffin zur Destillation anteilmäßig gemischt. Zur Destillation wurden ca. 500 g Produkt verwandt. Es wird zuerst bei Normaldruck bis 179° (C₁₀ eingeschlossen) in der 10 m-Jantsenkolonne feindestilliert. Die nachfolgende Destillation wird in einer 2 1/2 m-Jantsenkolonne bei 10 mm Hg ausgeführt. Wegen der geringeren Trennschärfe der 2. Kolonne wird in die Fraktionen C₁₁/12, C₁₃/14, C₁₅/16, C₁₇/18, Gatsch ca. C₁₉-27 bzw. Kp. 320-450° und Hartparaffin (Rückstand über 450°) zusammengefaßt.

3.) Kennzahlen (Vergl. Bilanzblätter):

- Jodzahl. Wird nach der Brom-Methode von Kaufmann ausgeführt.
- OH-Zahl. Modifizierte Methode Verley-Bölsing (Vergl. Holde, S. 785, Fette und Seifen, Heft 9, Sept. 1939).
- Skure- und Verseifungszahl werden in bekannter Weise (wie bei I.G. und Ruhrchemie üblich) ausgeführt.

Bei einem Kontrollversuch wurde ein reines Hepten mit wasserfreiem Amylalkohol untersucht.

Es wurden folgende Jodzahlen gefunden:

Amylalkohol: 0, Hepten: 251.

Gemisch: 1 Gew.Tl. Alkohol : 1 Gew.Tl. Hepten, Jodzahl 125.

Gemisch 1:4: Jodzahl 202

Gemisch 1:9: Jodzahl 224.

Bei den ersten Feindestillationen ist die Wasserväsche und Alkoholredestillation leider noch nicht durchgeführt worden. Als Folge davon sind die Trennungen weniger genau. Die Hydroxylzahlen der niederen Fraktionen sind ebenfalls fehlerhaft. Wie sich gezeigt hat, besteht die Hauptmenge des niederen Alkohols aus Amylalkohol.

III. Versuchsauswertung und Bilanzaufstellung.

Verbemerkung:

Die Grundlage war durch die in Schwarzheide entwickelte Versuchstechnik und Auswertungsmethode im wesentlichen gegeben. Es erwies sich jedoch als notwendig, den Hydrierwasserstoff und den Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte auch in der Bilanz genauer zu berücksichtigen. In enger Zusammenarbeit der Sachbearbeiter der Firmen (insbesondere Dr. Groß (Lurgi), Dr. Kärtskemeyer (I.G.), Dr. Pichler und Dr. Weinrotter (K.W.I.), Dr. Ruschenburg (Rheinpreußen) mit Dr. Sauter wurde ein verfeinertes Auswertungs- und Bilanzierungsverfahren festgelegt.

Als Resultat dieser Zusammenarbeit können die Ergebnisse der Versuche und ihre Unterschiede in Bezug auf die Kontraktionsleistung und Produktzusammensetzung mit einer Ausführlichkeit wiedergegeben werden, die als erstmalig anzusehen ist.

1.) Bilanzierung nach der Produkt-Feindestillation mit Gasol- und Restgas-Stock-Analyse. Entwicklung der Bilanz-Kontrolle. Berechnung der CH₂-Grenzausbeutenkonstanten.

Die neue Analysenkontraktion.

Zu Beginn der Versuche stellte sich heraus, daß die Vertreter der Firmen im Westen die Berechnung der Ausbeute aus dem CO-Umsatz in anderer Weise ausführen als Dr. Sauter in Schwarzheide. An einem Beispiel sei dies kurz erläutert:

a) direkte Rechnung: $\frac{\text{Zu CH}_2 \text{ umgesetztes CO} \cdot 14,0}{22,4} = \text{Ausbeute in g/Nm}^3$

14,0 = Grundmolgewicht (Grundmolrechnung)
für reines CH₂

b) Sauter'sche Rechnungsart:

Hierzu wird gebraucht: CO-Umsatz und Idealgasgehalt des Sy-Gases, der auf Grund des CO-H₂-Verbrauchsverhältnisses auszurechnen ist, sowie die Idealgasgrenzausbeute. (208,5 g/Nm³ Idealgas bei reiner CH₂-Bildung).

Ausbeute g/Nm³ Sy-Gas = Grenzausbeute x CO-Umsatz x Idealgasgehalt.
(Grenzausbeutenrechnung).

A. Die neue Analysenkontraktion.

Dr. Ruschenburg hat sich der Mühe unterzogen, an Hand von Modellbeispielen die Verhältnisse der beiden Ausbeuterechnungen bei richtiger und falscher Kontraktion zu verfolgen. Es ergaben sich nun folgende Regeln, die in gemeinsamer Diskussion herausgearbeitet wurden.

Regel 1: Bei richtiger Kontraktion ergeben beide Rechnungsarten die gleiche Ausbeute.

Regel 2: Bei falscher Kontraktion liegt der Wert über Idealgasgehalt-Grenzausbeute dem richtigen Wert am nächsten. Der Fehler ist hier durch die Einbeziehung des verbrauchten Wasserstoffs stets geringer als bei der anderen Rechnungsart. Deshalb ist auch die Annahme nicht haltbar, etwa den Mittelwert zwischen den beiden Ausbeutewerten als richtig anzusehen.

- Regel 3: Ist die Kontraktion zu hoch, so ist die über Grundmol gerechnete Ausbeute höher als die über Idealgasgrenzausbeute. Beide sind höher als die wahre Ausbeute. Ist die Kontraktion zu niedrig, so liefert die Grundmolrechnung einen niedrigeren Wert als die Idealgasgrenzausbeutenrechnung. Beide Werte sind niedriger als der richtige. Es läßt sich mit den beiden Rechnungsarten durch Probieren aus der Sy-Gas- und Restgasanalyse die richtige Kontraktion direkt ermitteln, ohne daß die Volumkontraktion oder eventuell die Stickstoffkontraktion benötigt wird. Das heißt, daß sowohl die Stickstoffkontraktion, die Volumkontraktion und die Analysenkontraktion einander unabhängig kontrollieren. Hieraus ergeben sich folgende weitere Regeln:
- Regel 4: Beim ordentlichen Versuch müssen alle drei Kontraktionen übereinstimmen.
- Regel 5: Weicht die Analysenkontraktion stark von der Volumkontraktion ab, so liegen sehr wahrscheinlich Ungenauigkeiten in der Gasmessung oder Undichtigkeiten im Gasweg vor.
- Regel 6: Weicht die Analysenkontraktion stärker von der Stickstoffkontraktion ab, so liegen wahrscheinlich Fehler in der Gasanalyse, insbesondere der Stickstoffbestimmung im Restgas vor (schlechte Methanverbrennung).
- Regel 7: Größere Analysenfehler in der CO_2 -, CO -, H_2 -Bestimmung bewirken Fehler in der Analysenkontraktion, die sich besonders in den unregelmäßigen Änderungen des CO-H -Verbrauchsverhältnisses zu erkennen geben.

B. Verfeinerung der Kontraktionsrechnung durch Einführung der Durchschnitts-
CH-Grundmolkonstanten und der Durchschnitts-CH-Grenzausbeuten-Konstanten.

Bei Kontakten, die stärker nach der Benzol- und Gasseite arbeiten, kann nicht mehr mit dem CH_2 -Grundmolgewicht 14 und der CH_2 -Grenzausbeute 208,5 gerechnet werden, sondern es muß der Mehrverbrauch an Wasserstoff zur CH_2 -Hydrierung berücksichtigt werden. Dies bedingt, daß das Grundmolgewicht größer als 14,0 wird und die Grenzausbeute kleiner als 208,5 g/ Nm^3 (Verschiebung des CO-H_2 -Verbrauchsverhältnisses nach der Wasserstoffseite). Der Hydrierwasserstoffverbrauch wird auf Grund der Restgas-, Gasol-Stock-Analyse, der Gasmengen und der Feindestillation (quantitative Molverteilung) ausgerechnet.

C. Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes der Produkte. Gang der Konstantenberechnung.

Durch die Aufnahme von Sauerstoff bei der Alkohol-, Ester- und Säurebildung entstehen höhere Ausbeuten in g/ Nm^3 als bei der reinen Kohlenwasserstoffsynthese. Bei der Säure- und Esterbildung sind außerdem die stöchiometrischen Verbrauchsverhältnisse für CO und H_2 für jeden Ester anders. Außer Kohlenwasserstoffverbindungen können in der Synthese nur sauerstoffhaltige Verbindungen auftreten. Nach dem Vorschlage Dr. Pichlers wurden alle auftretenden Sauerstoffverbindungen in einen CH-Rest und Sauerstoffrest zerlegt und in jedem Falle die CH-Grenzausbeute der Al-