

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

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

I. Versuchsanlage.

1.) Ofen:

Druckwasserbeheiztes Mannesmannrohr mit Dampfsamler und Wasserstand, bis 30 atü Betriebsdruck fahrbar. Die Temperaturhaltung erfolgt durch elektrische Heizung mit Kontaktthermometerregelung. Form des Kontakttraumes: Ring von 10 mm Stärke, 24 mm i.D., 44 mm h.D., Höhe 4,2 m, Inhalt 4,8 Liter Kontakt.

2.) Mischgasherstellung:

Aus Bomben-CO von Ludwigshafen (I.G.), Betriebswasserstoff (ca. 90 % H₂) und Betriebs-synthesegas. 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+H₂ sollte absprachegemäß 88 % betragen. Das Verhältnis CO:H₂ = 1:1,25 sein. Ab März mußte zum 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-Feinreinigung. Der Gehalt an organischen Schwefelverbindungen liegt unter 0,1 g/100 Nm³. Analysen: verl. Bilanzblätter.

3.) Gasmessung, Druckmessung, Temperaturmessung und Eichungen.

Es wurden für Eingang und Ausgang entlich geeichte trockene Gasuhren von Braun u. Co in Stuttgart verwendet (kleinste Type). Die Eingangs- uhr sitzt in einem Drucktopf. Die Ausgangsuhre befindet sich hinter der Benzinscheidung durch Tiefkühlung und A-Kohle. Die Eichungen wurden von den Firmenvertretern zusammen mit Dr. Ruschenburg 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 (Schwefelbenzin). 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 Erfassung der Gas- und Gasolbildung werden in stationären Laufabschnitten Dauerproben für die Stock-Analyse und Produktproben für die Feindestillation gezogen. Diese Feindestillationsbilanzen sind in den Laufdiagrammen besonders eingezeichnet.

II. Analytische Untersuchung der Produkte.

1.) Stoek-Analyse der K.W. in Restgas und Gasol.

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

2.) Feindestillation der flüssigen Primärprodukte.

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

Das Stabilprodukt wird mit dem Schwerbenzin 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 Jantzenkolonne (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 Stabilbenzin 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-Jantzenkolonne feindestilliert. Die nachfolgende Destillation wird in einer 2 1/2 m-Jantzenkolonne bei 10 mm Hg ausgeführt. Wegen der geringeren Trennschärfe der 2. Kolonne wird in die Fraktionen C_{11/12}, C_{13/14}, C_{15/16}, C_{17/18}, 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.
- OK-Zahl. Modifizierte Methode Vorley-Bölsing (Vergl. Holde, S. 785, Fette und Seifen, Heft 9, Sept. 1939).
- SEuro- 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 Wasserwäsche 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 Athylalkohol.

III. Versuchsauswertung und Bilanzaufstellung:

Vorbemerkung:

Die Grundlage war durch die in Schwarzhoide 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. Körtkemeyer (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 Kontaktleistung 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 CH₄-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 Schwarzhoide. An einem Beispiel sei dies kurz erläutert:

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

14,0 = Grundmolgewicht für reines CH₂ (Grundmolrechnung)

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 CH₄-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 hierdurch 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 CO₂-, CO-, H₂-Bestimmung bewirken Fehler in der Analysenkontraktion, die sich besonders in den unregelmäßigen Änderungen des CO-H-Verbrauchsverhältnisses zu erkennen geben.

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

Bei Kontakten, die stärker nach der Benzin- und Gasseite arbeiten, kann nicht mehr mit dem CH₂-Grundmolgewicht 14 und der CH₂-Grenzausbeute 208,5 gerechnet werden, sondern es muß der Mehrverbrauch an Wasserstoff zur CH₂-Hydrierung berücksichtigt werden. Dies bedingt, daß das Grundmolgewicht größer als 14,0 wird und die Grenzausbeute kleiner als 208,5 g/Nm³ (Verschiebung des CO-H₂-Verbrauchsverhältnisses nach der Wasserstoffseite). Der Hydrierwasserstoff wird auf Grund der Restgas-, Gasol-Stock-Analyse, der Gasmenge 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/Nm³ als bei der reinen Kohlenwasserstoffsynthese. Bei der Säure- und Esterbildung sind außerdem die stöchiometrischen Verbrauchsverhältnisse für CO und H₂ für jeden Ester anders. Außer Kohlenwasserstoffverbindungen können in der Synthese nur sauerstoffhaltige Verbindungen auftreten. Nach dem Vorschlage Dr. Pihlors wurden alle auftretenden Sauerstoffverbindungen in einen CH-Rest und Sauerstoffrest zerlegt und in jedem Falle die CH-Grenzausbeute der Al-

kohole und Ester aus den Bildungsgleichungen errechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tafel 1 graphisch zusammengestellt. Es seien als Beispiel Äthylalkohol und Äthylacetat herausgegriffen. Äthylalkohol wird zerlegt in $C_2H_6 + O$, also gesättigter Paraffinkohlenwasserstoff + Sauerstoff, Äthylacetat in $C_4H_8 + O_2$, also Olefin + Sauerstoff. Aus Tafel 1 sind die OH -Ausbeuten in g/ Hm^3 Idealgas für jeden einzelnen Fall zu entnehmen. Die Berechnung der Grundmolkonstanten und Grenzausbeutenkonstanten selber geschieht nach den Regeln der Mittelwertbildung. Es wird also unter Berücksichtigung von Menge, OH -Gehalt, Molekulargewicht und der stöchiometrischen Verhältnisse der Durchschnittswert des Grundmols und der Grenzausbeute/ Hm^3 Idealgas aller bestimmter Verbindungen errechnet. Der Sauerstoffgehalt in jeder Fraktion kann nach der Säure-, Ester- und OH -Zahl unmittelbar berechnet werden. (Nach dem Vorschlage von Dr. Sauter ist auch folgende Zerlegung der Sauerstoffverbindungen durchführbar: Alkohol wird in Olefin + Wasser zerlegt, Ester und Säure in Paraffin + CO_2 . Hierbei werden Wasser und Kohlendioxyd (Reaktionsprodukte der Synthese) gewissermaßen nach der K.W.-Bildung sekundär angelagert. Beide Rechnungswege führen jedoch zum gleichen Endergebnis. Dr. Pichlers Vorschlag wurde als der allgemeinere verbindlich erklärt).

D. Einführung einer wahrscheinlichen Verteilung höherer Alkohole und Ester in den Fraktionen in Ermangelung der genauen analytischen und präparativen Erfassung.

Die höheren Alkohole und Ester in den Fraktionen konnten präparativ noch nicht genauer untersucht werden. Es wurde nun angenommen, was am wahrscheinlichsten ist, daß die Ester vorwiegend Äthylester höherer Fettsäuren sind. Für jede Fraktion wurde ein typischer Vertreter herausgesucht (vgl. Tabelle).

Fraktion	Alkohol	Sp. °C	Mol.-Gew.	Ester	Sp. °C	Mol.-Gew.	% CH Alkoh.	% CH Ester
5	CH_3OH	65	32,03	HCOOC_2H_5	54	74,05	50,0	
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78	46,05	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	77	88,06	65,2	
7	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97	60,06	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	99	102,08	73,3	
8	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	117	74,08	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	121	116,10	78,4	
9	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	138	88,10	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_2\text{H}_5$	135	130,11	81,0	
10	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{OH} \\ \text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 158 \\ 176 \end{matrix}$	109,0	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOC}_2\text{H}_5$		144,00	85,3	
11/12	$\begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} \\ \text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 196 \\ 214 \end{matrix}$	137,0	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOC}_2\text{H}_5$	207	172,16	88,4	
13/14	$\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH} \\ \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 251 \\ 252 \end{matrix}$	165,0	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOC}_2\text{H}_5$	245	200,19	90,2	
15/16	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	272	186,0	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOC}_2\text{H}_5$	282	220,0	91,4	
17/18	$\begin{matrix} \text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{OH} \\ \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 292 \\ 312 \end{matrix}$	207,0	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOC}_2\text{H}_5$	300	242,0	92,2	
19/27	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{OH}$	370	256,0	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOC}_2\text{H}_5$	370	298,0	93,7	
27	$\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{OH}$		368	$\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{COOC}_2\text{H}_5$		452,0	94,6	
Niedere Alkohole	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78	46,05				65,2	

Es ist die Aufgabe der weiteren Verfeinerung der Versuchserfassung, die obigen Annahmen in jedem Falle durch quantitative organische Analyse genauer zu gestalten und eventuell in höherer Konzentration auftretende nicht berücksichtigte Sauerstoffverbindungen (z.B. Ketone, Aldehyde usw.) mit in das Auswertungsverfahren aufzunehmen.

E. Bemerkung zu den Zwischenbilanzen.

Bei den Zwischenbilanzen besteht die Schwierigkeit, aus dem Methanwert und der C-Zahl den Reimethanwert anzugeben. Hier wurde als Näherungsregel eingeführt, den Methanwert durch die C-Zahl zu dividieren, wodurch der Reimethanwert annähernd erhalten wird (Werte sind theoretisch etwas zu hoch). Der Gasanfall wäre dann, da das Verhältnis $\text{C}_1:\text{C}_2$ bei den Versuchen etwa 1:1 ist, das Doppelte des Reimethanwerts. Zur Methan-

bestimmung im Restgas muß noch gesagt werden, daß die Werte mit dem Orsatapparat meistens etwas zu niedrig ausfallen, während die Stickstoffwerte als Folge davon meistens etwas zu hoch sind. Die Fehler können jetzt durch den Vergleich der Analysenkontraktion mit der Stickstoffkontraktion wesentlich besser als früher erkannt werden.

F. Bemerkung zu der Gesamtbilanz und zur Durchschnittswertberechnung.

Es sind zwei Arten Gesamtwerte ermittelt worden:

- a) der Belastung, der Gaszusammensetzung, des Umsatzes, der Gasanfertigung und Ausbeuten,
- b) der Produktaufteilung nach den Feindestillationen.

Zu a) Die Durchschnittswerte wurden aus den Abschnittbilanzen unter Berücksichtigung des zeitlichen Gewichtes (Betriebsstage) der einzelnen Laufabschnitte ausgeführt.

Zu b) Die Feindestillationen wurden als gültig für eine Betriebszeit vor und hinter ihnen angesehen, z.B. gilt die 1. Feindestillation für die Anfahrt bis zur Feindestillation und den Abschnitt hinter ihr bis zur Mitte des Zeitabschnitts zwischen der 1. und 2. Feindestillation. Hierbei ist das Offenparaffin nicht berücksichtigt worden. Der Mittelwert wurde wieder unter Berücksichtigung des zeitlichen Gewichtes gebildet. Es kommt vor, daß die Methanwerte nach den beiden Rechnungsarten etwas differieren, was nicht zu vermeiden war.

Zur Veranschaulichung der Gesamtergebnisse und zur Erleichterung des Vergleiches sind noch folgende graphische Darstellungen beigelegt:

- a) Durchschnitts-tato-Leistung berechnet für den 10 m³-Ofen und Durchschnittsausbeuten in g/m³, wie sie in den Versuchen über 90 Tage Betriebszeit gefahren worden sind.
- b) Gewichtsprozentuale Aufteilung des Gesamtproduktes (= 100) und Gehalt der Fraktionen (Fraktion = 100) an Olefin, höherem Alkohol und höherem Ester. Rest gesättigtes Paraffin.
- c) Vergleich der Gewichts-%-Werte der Hauptfraktionen (Gas, Gasöl, Benzin, Dieselöl, Gatsch, Paraffin, niedere Alkohole) untereinander.

Schlußbemerkung.

Bei der Fülle der mitgeteilten Zahlenwerte sind möglicherweise einige Schreib- und Rechenfehler mit unterlaufen, die für das Gesamtergebnis sehr wahrscheinlich unwesentlich sind, um deren Mitteilung jedoch hiermit geboten wird.

