

Schwarzheide, den 5. Juni 1944/Ms.  
Fru/F/Sr.

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

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

I. Versuchsanlage.

1.) Ofen:

Druckwasserbeheiztes Mannesmannrohr mit Dampfsammler und Wasserstand, bis 30 atü Betriebsdruck fahrbar. Die Temperaturhaltung erfolgt durch elektrische Heizung mit Kontaktthermostatteregelung. Form des Kontakttraumes: Ring von 10 mm Stärke, 24 mm i.D., 44 mm h.D., Höhe  $4\frac{1}{2}$  n, Inhalt 4,8 Liter Kontakt.

2.) Mischgasherstellung:

Aus Bomben-CO von Ludwigshafen (I.G.), Betriebswasserstoff (ca. 90 % H<sub>2</sub>) und Betriebsgas. Ab März 1944 steht ein 240 m<sup>3</sup> Stapelbehälter zur Verfügung. Das Mischgas wird ab da aus Bomben-CO, Betriebswasserstoff und Stickstoff ~~gemischt~~ Der Gehalt an CO+H<sub>2</sub> sollte abgemessenes 88 % betragen. Das Verhältnis CO:H<sub>2</sub> = 1:1,25 sein. Ab März müßte zum Mischen Kohlenoxyd aus Holzkohle (im Generator erzeugt) etwa 7 mal verwendet werden, da kein Bomben-CO vorhanden war. Das Mischgas geht vor dem Ofen über eine Aktivkohle-~~Reinigungs~~ Der Gehalt an organischen Schwefelverbindungen liegt unter 0,1 g/100 m<sup>3</sup>. Analysen: vgl. Bilanzblätter.

3.) Gasmessung, Druckmessung, Temperaturmessung und Dichtungen.

Es wurden für Eingang und Ausgang anlich geeichte trockene Gaszähler von Braun u. Co. in Stuttgart verwendet (kleinste Type). Die Eingangszähler sitzt in einem Drucktopf. Die Ausgangszähler befindet sich hinter der Benzinscheide durch Tiefkühlung und A-Kohle. Die Dichtungen wurden von den Firmenvertretern zusammen mit Dr. Raschenburg 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°C, Paraffinvorlage), dann folgt eine wassergekühlte Druckvorlage (Schwarzbrenzlin). 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 eingetragener

IB 26.

## II. Analytische Untersuchung der Produkte.

### 1.) Stock-Analyse der A.V. 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 Primärprodukte.

Das gesamte Tiefkühlkondensat wird zuerst in einer besonderen Kolonne mit gekühltem Kolonnenkopf (Kältethermostat) stabilisiert (Abdestillieren unter Rückfluß der C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Fraktion).

Das Stabilprodukt wird mit dem Schwebensin veredelt 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 Stabilbensin 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° (C<sub>10</sub> 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 G<sub>1</sub>/12; G<sub>13</sub>/14; G<sub>15</sub>/16; G<sub>17</sub>/18; G<sub>19</sub> ges. ca. C<sub>19</sub>-C<sub>27</sub> bzw. Kp. 320°-450° und Hartparaffin (Rückstand über 450°) zusammengefaßt.

### 3.) Kennzahlen (Vergl. Bilanzblätter):

- a) Jodzahl. Wird nach der Brom-Methode von Kaufmann ausgeführt.
- b) OH-Zahl. Modifizierte Methode Verlay-Bölsing (Vergl. Holdo, S. 785, Fette und Seifen, Heft 9, Sept. 1939).
- c) Skure- und Verseifungszahl werden in bekannter Weise (wie bei I.C. 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.-% Alkohol : 1 Gew.-% 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 Äthylalkohol.

### III. Versuchsauswertung und Bilanzanstellung.

#### 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. Kärtkonayer (I.G.), Dr. Pichler und Dr. Weinrotter (K.W.I.), Dr. Buschenburg (Rheinpreußen) mit Dr. Senter 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 Produktionszusammensetzung mit einer Ausführlichkeit wiedergegeben werden, die als erstmalig anzusehen ist.

#### 1.) Bilanzierung nach der Produkt-Feindestillation mit Gasol- und Rectox-Stock-Analyse. Entwicklung der Bilanz-Kontrolle. Berechnung der CH<sub>2</sub>-Grenzansubentenkontraktion.

##### Die neue Analysenkontraktion.

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

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

14,0 = Grundmolgewicht für reines CH<sub>2</sub> (Grundmolrechnung)

b) Senter'sche Rechnungsart:

Hierzu wird gebraucht: CO-Umsatz und Idealgasgehalt des Sy-Gases, das auf Grund des CO-H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnisses auszurechnen ist, sowie die Idealgasgrenzansubente. (208,5 g/Km<sup>3</sup> Idealgas bei reiner CH<sub>2</sub>-Bildung).

Ausbeute g/Km<sup>3</sup> Sy-Gas = Grenzansubente x CO-Umsatz x Idealgasgehalt. (Grenzansubentenrechnung).

#### A. Die neue Analysenkontraktion.

Dr. Buschenburg 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-Grenzansubente 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 Idealgasgrenzausbeute. 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 benützt 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 Messung 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  $\text{CO}_2$ -,  $\text{CO}$ -,  $\text{H}_2$ -Bestimmung bewirken Fehler in der Analysenkontraktion, die sich besonders in den unregelmäßigen Änderungen des  $\text{CO-H}_2$ -Verbrauchsverhältnisses zu erkennen geben.

B. Vorgefeinerung der Kontraktionsrechnung durch Einführung der Durchschnitts- $\text{CH}$ -Grundmolkonstanten und der Durchschnitts- $\text{CH}$ -Grenzausbeuten-Konstanten.

Bei Kontakten, die stärker nach der Benzol- und Gasseite arbeiten, kann nicht mehr mit dem  $\text{CH}_2$ -Grundmolgewicht 14 und der  $\text{CH}_2$ -Grenzausbeute 208,5 gerechnet werden, sondern es muß der Mehrverbrauch an Wasserstoff zur  $\text{CH}_2$ -Hydrierung berücksichtigt werden. Dies bedingt, daß das Grundmolgewicht größer als 14,0 wird und die Grenzausbeute kleiner als 208,5 g/Sm<sup>3</sup> (Verschiebung des  $\text{CO-H}_2$ -Verbrauchsverhältnisses nach der Wasserstoffseite). Der Hydrierwasserstoffverbrauch wird auf Grund der Restgas-, Gasol-Steck-analyse, der Gasanalysen und der Feindestillation (quantitative Molverteilung) zugerechnet.

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/Sm<sup>3</sup> als bei der reinen Kohlenwasserstoffsynthese. Bei der Säure- und Esterbildung sind außerdem die stöchiometrischen Verbrauchsverhältnisse für  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  für jeden Ester anders. Außer Kohlenwasserstoffverbindungen können in der Synthese nur sauerstoffhaltige Verbindungen auftreten. Nach dem Vorschlage Dr. Fichlers wurden alle auftretenden Sauerstoffverbindungen in einem  $\text{CH}$ -Rest und Sauerstoffrest zerlegt und in jedem Falle die  $\text{CH}$ -Grenzausbeute der Al-