

Bestimmung des Vergasungswerthes von Mineralölen.

Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen
Actien-Gesellschaft für Braunkohlen-Verwerthung,

mitgetheilt von

Dr. Friedrich Helfers.

Im Handel ist es bisher üblich gewesen, die Qualität eines Gasöles nach Farbe, specifischem Gewicht, Kreosotgehalt und Siedeanalyse zu beurtheilen. Obgleich man nun schon lange erkannt hatte, dass alle diese Eigenschaften kein zuverlässiges Merkmal für die Vergasungswerthigkeit eines Öles waren, sondern dass die Bestimmung der Gasausbeute und der Lichtstärken des producirten Gases das allein maassgebende sei, behielt man doch oben erwähnte Bestimmungen bei, da sich der Vergasungswerth eines Öles durch betriebsmässige Vergasung nur äusserst schwierig und ungenau ermitteln liess.

Um die Bestimmung des Vergasungswerthes eines Öles in kürzerer Zeit und mit grösserer Sicherheit zu ermöglichen, wurden einige Versuchsgasanstalten gebaut, welche 10 bis 150 k Öl für eine Vergasung erforderten. Wenn nun auch diese Versuchsstellen zuverlässige Resultate liefern, so sind derartige Anlagen doch viel zu umfangreich und kostspielig, um jeden Gasölconsumenten in den Stand zu setzen, die gekaufte Waare selbst zu untersuchen oder ohne grosse Geldkosten untersuchen zu lassen.

Diesem Übelstande wird Abhilfe geschafft durch folgenden von Wernecke construirten Laboratoriums-Vergasungs-Apparat*), der schon bei Vergasung von 40 g Öl absolut sichere Zahlen gibt.

Der Apparat besteht aus einem Ofen *a* (Fig. 229), welcher auf Füßen mit Stellschrauben ruht und dessen genau lothrechte Stellung das angebrachte kleine Loth *b* anzeigt. Die Ofenwandung, innen mit Asbest bekleidet, enthält ausser dem oberen Löcherkranz *c* zwei Durchbrechungen, von denen die untere zum Anzünden der Gasflamme dient, während die obere, mit Glimmerscheibe geschlossene ein Beobachten der Retorte gestattet; durch die am unteren Ende des Ofenmantels befindliche Lehre wird der Bunsenbrenner *d* centrisch eingeführt. Über den Ofen hinaus ragt der Retortenkopf *e*, welcher mit zwei seitlichen Stützen versehen, das Gasabzugsrohr *f* und die Füllvorrichtung, deren Dichtung durch Überwurfmuttern geschieht, trägt. Die Füllvorrichtung führt in

das Innere der Retorte *g* bis dicht über eine Vertheilungsglocke. Ihre Einzeltheile sind folgende. Auf einem scheibenförmigen Fusse ist ein U-Rohr *h* befestigt, dessen einer Schenkel einen kleinen Glaszylinder *i* trägt, während der andere Schenkel sich an das in die Retorte führende Rohr *k* anschliesst. Dieses in die Retorte mündende Rohr ist als Ventil ausgebildet, indem an dem äusseren Ende ein Stopfbüchsenverschluss angebracht ist, durch welchen eine Nadel bis zum entgegengesetzten, mit einem Barte versehenen Rohrende läuft.

Auf diese Weise wird:

1. ein Nachtropfen in die Retorte vermieden,
2. ein genaues Zurückwiegen des unverbrauchten Öles durchführbar,
3. ein Beobachten des Druckes in der Retorte ermöglicht.

Im Innern der Retorte hängt das Gasentbindungsrohr *l*, über welches die Vertheilungsglocke *m* geschoben ist. Letztere setzt sich auf einen Vorsprung der inneren Retortenwandung auf. Das in die Rille genannter Glocke tropfende Öl wird also gleichmässig nach der Retortenwandung geführt, an welcher es herabfliessend vergast.

Um Verstopfungen zu vermeiden, oder eingetretene Verstopfungen zu beseitigen, ohne den Versuch abbrechen zu müssen, ist der Retortendeckel mit Stopfbüchse, durch welche eine Stange *n* mit Schaber führt, versehen.

Die in der Retorte gebildeten Gase und Theerdämpfe verlassen letztere durch den seitlichen Stutzen und treten in die Vorlage *o*. Die Vorlage bildet ein mit einem seitlichen Stutzen zum Eintritt der Gase versehenes cylindrisches Gefäss, an dessen conischem Boden ein Ablasshahn *p* angebracht ist. Der Haupttheil des Theerabscheiders *o*₁ ist, behufs Condensation, mit einem gewellten Drahtgazekern ausgefüllt und enthält im Deckel das Gasabzugsrohr *q*. Ferner kann man die Condensation noch zweckmässig durch mit Glaswolle lose angefüllte Kugelhöhlen *r* vergrössern. Das Gas tritt von der Condensation nach dem Gassammelbehälter mit schwimmender Glocke. Der Gasometer wird mit einer Experimentirgasuhr verbunden und das erhaltene Gas dann in der üblichen Weise photometriert.

Die Arbeitsweise mit dem Apparat ist folgende.

Zunächst füllt man einen Hoffmannschen Tropftrichter mit drehbarem Glasstabe *s*, wie er speciell für die Anthracen-Analyse verwendet wird, mit dem zu unter-

*) Zu beziehen von Franz Hagershoff, Leipzig.

suchenden Öle und wiegt Tropftrichter + Füllvorrichtung, ferner die Retorte einerseits und Vorlage nebst Condensation andererseits. Nachdem man dann den Tropftrichter über dem Glaszylinder der Füllvorrichtung in die

darin befindliche Nadel, soweit angängig, zurückschraubt, vollständig. Hierauf dreht man den Glasstab des Tropftrichters soweit, dass das Öl langsam zu tropfen beginnt. In der Zeit, in welcher der Glaszylinder

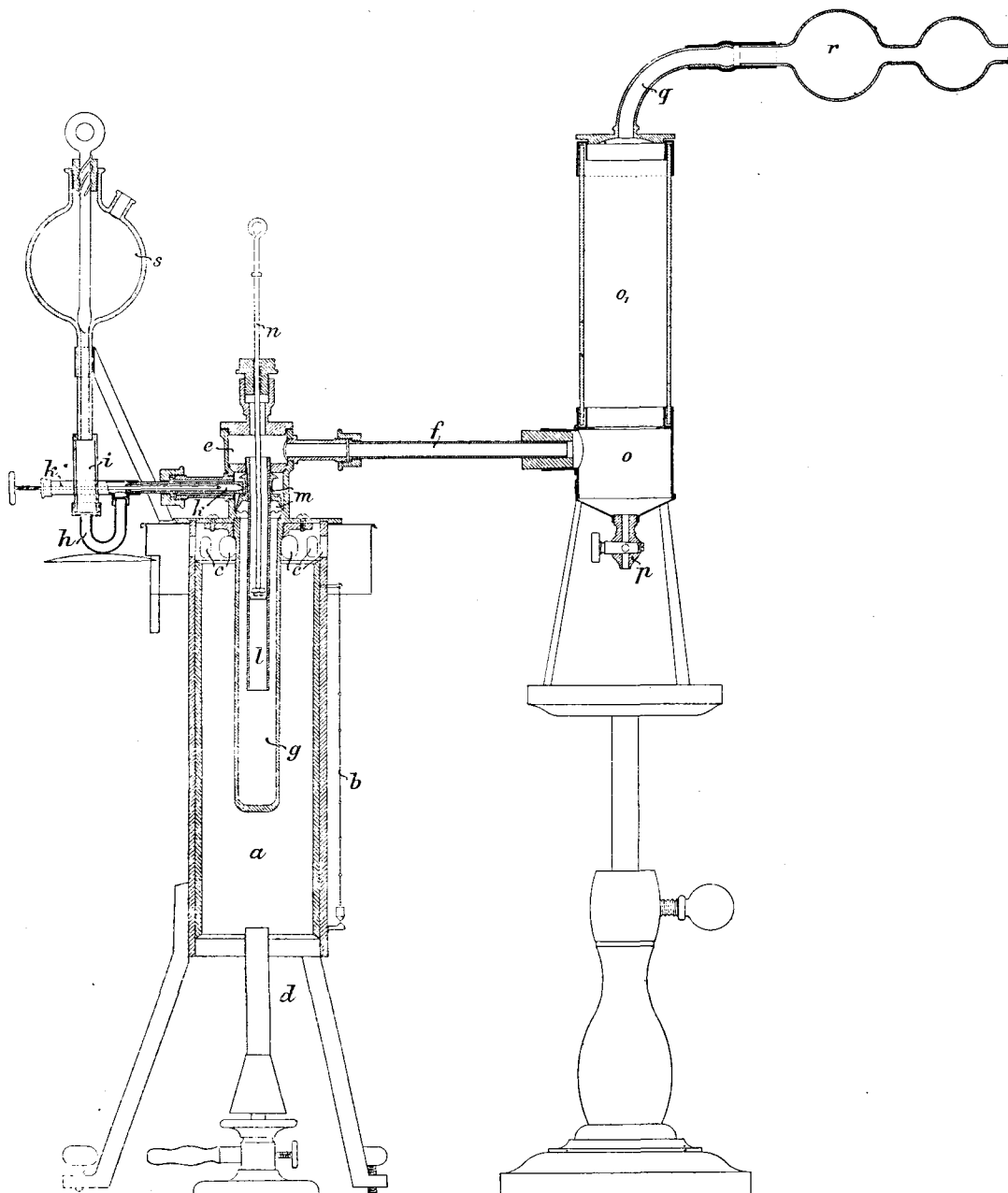


Fig. 229.

dazu bestimmte Schelle eingeschoben hat, beginnt man die Retorte zu beheizen, indem man die Flamme so gross einstellt, dass die Flammenspitzen etwas durch den oberen Löcherkranz des Ofens hindurchzüngeln.

Sobald die Retorte, durch das obere Schauloch gesehen, hellrothglühend erscheint, öffnet man das Zuflussventil, indem man die

sich bis zur Nullmarke füllt, hat man die Tropfenzahl pro Minute zu ermitteln.

Um beurtheilen zu können, ob die Vergasung vollkommen oder normal ist, hat man die Farbe des Gases und des Gastheers im Theerabscheider zu beobachten. Hat das Gas eine braune Farbe und ist der Theer dunkel, so ist die Vergasung eine normale;

ist die Farbe des Gases weiss und die des Theers hellbraun, so ist unvollkommen vergast. Der Ölzulauf ist dann zu stark. Ist dagegen die Farbe des Gases schwarzbraun und der Theer sehr dickflüssig, so muss mehr Öl zufließen. Die Tropfenzahl pro Minute wird je nach Beschaffenheit des Öles und Beheizung der Retorte zwischen 10 und 30 Tropfen schwanken. Um die für ein unbekanntes Öl zweckentsprechende Tropfenzahl zu ermitteln, wird sich ein Vorversuch empfehlen. Während des Vergasungsprocesses sind Schwankungen in der Tropfenzahl und in der Beheizung natürlich möglichst zu vermeiden, da hierdurch die Ergebnisse unrichtig werden könnten.

Ebenso wichtig, wie die Controle der Tropfenzahl und der Temperatur, ist es, darauf zu achten, dass die Flüssigkeitssäule im Glaszylinder der Füllvorrichtung stets in der Nähe der Nullmarke schwankt. Ein Steigen des Öles in genanntem Cylinder deutet auf eine Verstopfung des im Innern der Retorte befindlichen Gasabzugsrohrs, welche durch Hinabstossen und Hochziehen des durch den Retortendeckel geführten Krätzers zu beseitigen ist. Ausserdem lässt sich ein Druckausgleich durch entsprechende Benutzung von Gewichten am Gassammler bewirken.

Bei Beendigung der Vergasung schliesst man den Tropftrichter und das Zuflussventil. Erst wenn eine Gasentwicklung nicht mehr zu erkennen ist, schliesst man den in der Zuleitung zum Gasometer befindlichen Hahn und löscht den Brenner aus. Hierauf lockert man die noch heissen Überwurfmuttern an den Retortenstutzen und stellt die Belastung der Glocke wieder wie beim Beginn der Vergasung her. Nachdem man dann das erzeugte Gas, behufs Abkühlung und Mischung, mehrere Stunden der Ruhe überlassen hat, liest man die Menge desselben an den Scalen bis auf Bruchtheile vom Liter ab und photometriert.

Die verbrauchte Ölmenge ergibt sich aus der Abnahme des Gewichtes von Tropftrichter + Zuflussvorrichtung, während die Zunahme der Retorte die gebildete Koksmenge und die der Vorlage nebst Condensation die Gastheermenge angibt. Man rechnet dann die erhaltenen Zahlen auf 100 k Öl um.

So lässt sich die Gasausbeute und dann die Lichtstärke des Gases durch Photometrieren ganz genau bestimmen. Nur besteht noch die eine Schwierigkeit, aus diesen erhaltenen Zahlen den Lichtwerth zu berechnen. Die bis jetzt allein übliche Hirzel'sche Formel, nach der der Lichtwerth

$$= \frac{\text{Gasausbeute} \times \text{Lichtstärke} \times 1000}{35}$$

ist, wobei 35 den stündlichen Gasconsum von 35 l bedeutet, liefert nur dann übereinstimmende Zahlen, wenn stets annähernd dieselbe Gasausbeute erzielt ist. Wird aber unter verschiedenen Bedingungen vergast, so dass z. B. in einem Falle 50 cbm und in einem anderen 60 cbm Gas aus 100 k Öl erhalten werden, so gibt diese Formel im letzteren Falle eine bis zu 50 Proc. geringere Werthzahl an als im ersteren Falle, da die Lichtstärken in einem grösseren Maasse abbez. zunehmen, als es die Formel fordert.

Daher ging ich von dem Gedanken aus, dass sich aus den verschiedenen erhaltenen Gasausbeuten und den dazu gehörigen Lichtstärken unter Zuhülfenahme irgend welcher Faktoren für eine angenommene mittlere Ausbeute durch Rechnung stets die gleiche Lichtstärke für ein und dasselbe Öl ergeben würde, und ermittelte durch eine Reihe von Vergasungen ein und desselben Öles, die bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Ölzufluss vorgenommen waren, folgendes Verhältniss, das durch eine grosse Anzahl Vergasungen der verschiedensten Öle bestätigt wurde.

Bei einem stündlichen Gasconsum von 35 l und Anwendung von V.-K. beim Photometrieren verhält sich die Zu- bez. Abnahme der Lichtstärke (Z) zur Differenz zwischen der erhaltenen (A) und der angenommenen mittleren Gasausbeute (50 cbm) wie der Rückstand, Koks + Theer (C + T), zu 100 Gewichtstheilen Öl.

$$Z : (A - 50) = (C + T) : 100$$

$$\text{oder } Z = \frac{(A - 50) (C + T)}{100}$$

Nennen wir nun die beim Photometrieren beobachtete Lichtstärke L und die auf 50 cbm Ausbeute umgerechnete L_{50} , so ist

$$L_{50} = L + Z$$

$$= L + \frac{(A - 50) (C + T)}{100}$$

Bei Benutzung einer Hefnerlampe lautet die Formel, da 1 V.-K. = 1,2 Hfl. ist,

$$L_{50} = L + \frac{(A - 50) (C + T)}{100} \cdot 1,2$$

An Stelle von (C + T) kann man natürlich auch (100 - A.s) in die Formel einsetzen, wenn s das Gewicht von 1 cbm Gas in k bezeichnet.

Zum Beweise, dass mit dem Apparate und bei Anwendung der Formel gut übereinstimmende Zahlen erhalten werden, mögen folgende Angaben dienen.

Ein Paraffinöl wurde von vier verschiedenen Herren¹⁾ untersucht, die folgende Resultate erhielten.

¹⁾ Dr. Henrici, Dr. Diamant, Dr. Eisenlohr, Dr. Helfers.

Analytiker	Hi.	D.		E.						Hs.
		1	2	1	2	3	4	5	6	
Gasausbeute in cbm pro 100 k Öl	55,7	63,36	54,23	58,90	54,72	59,09	61,10	48,55	54,93	57,17
Lichtstärke in V.-K.	9,0	5,5	9,50	7,3	9,5	6,6	6,5	12,00	9,2	8,25
Koks pr. 100 k Öl	7,37	9,64	5,51	8,70	5,15	9,20	9,56	3,84	5,85	6,69
Theer - 100 - -	41,83	35,15	41,63	37,60	39,95	40,11	36,38	42,88	38,07	40,60
L ₅₀	11,46	11,48	11,54	11,42	11,62	11,08	11,59	11,40	11,35	11,64

Selbstverständlich ist, dass die Formel nur mit Vortheil sich anwenden lässt, wenn die Vergasung normal verlaufen ist. Hat längere Zeit statt Vergasung nur Destillation stattgefunden, was, wie schon erwähnt, sich im Theerabscheider erkennen lässt und in der Regel anzunehmen ist, wenn die Gasausbeute für 100 k Öl unter 45 cbm gesunken ist, oder ist andererseits eine zu weitgreifende Zersetzung eingetreten, was in der Regel der Fall ist, wenn die Gasausbeute über 70 bis 75 cbm hinausgeht, so lässt auch diese Formel im Stiche. Innerhalb der Grenzen jedoch, wie sie in der Praxis verlangt werden, 50 bis 60 cbm, und darüber hinaus, liefert sie, wie aus der Tabelle ersichtlich, gut übereinstimmende Zahlen.

Eine Reduction auf normalen Barometerstand ist nicht erforderlich, da der dadurch hervorgerufene Fehler innerhalb der durch die Vergasung selbst gemachten Fehlergrenze liegt. Grössere Fehler werden durch Temperaturdifferenzen gemacht; aber auch eine Reduction auf normale Temperatur ist überflüssig, wenn man als Normaltemperatur etwa 20° annimmt, da Arbeitsräume diese Temperatur stets annähernd haben werden. Innerhalb 17° und 23° beträgt die Differenz etwa 1/2 Lichtstärke.

Etwaigen Einwendungen gegen die Ermittlung der Koks- und Gastheerzahl will ich hier gleich vorbeugen. Es könnte zunächst geltend gemacht werden, dass die Retorte während der Vergasung infolge Beheizung durch Oxydation zunähme. Ein zu diesem Zwecke angestellter Versuch ergab, dass die Retorte, nach sorgfältiger Reinigung und Ausglühen, während zweistündiger Beheizung 0,4 g zugenommen hatte. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass jetzt nicht nur die Aussenwand, sondern auch die Innenwand der Retorte, sowie das Gasentbindungsrohr oxydirt waren, was bei einer wirklichen Vergasung nicht eintreten kann. Selbst angenommen, dieser ermittelte Werth sei nicht zu hoch, so würde der dadurch entstehende Fehler, da man doch mindestens 30 g Öl vergasen und (C + T) durch 100 dividiren, dagegen im ungünstigsten Falle — bei einer Ausbeute von 75 cbm für 100 k Öl — mit 25 multipliciren muss, im

Maximum 0,3325 V.-K. betragen. Ferner könnte man einwenden, dass diese bei der Beheizung gebildete Oxydschicht während der Vergasung abplatzte und dadurch Gewichts-differenzen entstanden. Dies wird aber vermieden, wenn vor Beginn jeder neuen Vergasung diese Schicht gehörig abgeklopft wird.

Ein dritter Einwand, dass die Condensation nicht ausreiche zur Absorption des Gastheers, kann damit widerlegt werden, dass das von der Condensation zum Gasometer führende Rohr nach 50 Vergasungen nur Spuren von Gastheer enthielt. Angenommen, es gingen in der That 0,5 g Theer bei jeder Vergasung verloren, so würde dies unter denselben Voraussetzungen, wie vorhin erwähnt, eine Differenz von 0,4 V.-K. ausmachen. Verläuft die Vergasung freilich anormal, so dass mehr Destillation als Vergasung vorliegt, so ist es selbstredend, dass der Gastheer über die Condensation hinaus fortgerissen wird.

Ausserdem ist zu beachten, dass die beiden bei normaler Vergasung ev. gemachten Fehler, da sie in entgegengesetztem Sinne auftreten, sich nahezu aufheben.

Ein Hauptaugenmerk hat man auf die sorgfältige Reinigung des Apparates zu lenken, die sich leicht in folgender Weise ausführen lässt. Tropftrichter und Zuflussvorrichtung werden vor dem Gebrauche mit dem zu analysirenden Öle gehörig ausgespült. Den Theerabscheider und das mit Glaswolle beschickte Kugelrohr dagegen reinigt man sofort nach jedesmaligem Gebrauche mit leicht verdampfenden Ölen, die man durch Trocknen verjagt. Die Retorte sammt Einhängerohr, welches durch ein mit Gewinde versehenes Stück Gasrohr oder durch einen eingepressten Holzstopfen sich herausheben lässt, sowie die Vertheilungsglocke werden durch Fraiser und Schaber von dem festsitzenden Koks gereinigt. Das die Retorte und den Theerabscheider verbindende Rohr ist mittels Drahts und Ausspülens mit obengenannten leichtsiedenden Ölen zu reinigen. Ebenso sind die Gewinde durch Abreiben mit derartigen Ölen zu säubern. Besonders hat man darauf zu achten, dass nicht Reste alter Verpackungen die Dichtflächen uneben machen.

Zur Beantwortung der Frage, ob dieser Laboratoriumsapparat mit den eingangs erwähnten Versuchsgasanstalten übereinstimmende Zahlen liefere, wurden zwei verschiedene Öle sowohl auf zwei solchen Versuchsstellen als auch mit dem Laboratoriumsapparat untersucht. Die Resultate waren folgende:

I. 100 k Paraffinöl lieferten:

	Versuchsgasanstalt A.		Versuchsgasanstalt B.	Laboratoriumsapparat	
	1.	2.		1.	2.
Gasausbeute .	52,0	53,0	60,63	59,90	65,05
Lichtstärke					
i. V.-K. . .	10,0	9,17	6,7	6,5	5,0
L ₅₀	10,96	10,58	10,89	10,47	10,26

II. 100 k eines anderen Paraffinöls ergaben:

	Versuchsgasanstalt A.		Versuchsgasanstalt B.	Laboratoriumsapparat	
	1.	2.		1.	2.
Gasausbeute .	52,0	55,0	61,21	56,43	66,48
Lichtstärke					
i. V.-K. . .	9,17	8,33	6,2	8,5	5,5
L ₅₀	10,13	10,58	10,55	11,30	11,02

Durch die Einführung des Werneckeschen Vergasungsapparates werden einerseits die Mineralölfabriken in die Lage versetzt, ihre Öle zu trennen in Gasöle und in solche Öle, welche anderen Verwendungen zugewiesen werden müssen, andererseits erhalten die Gasölconsumenten in dem Apparate eine Handhabe, nicht nur das für sie geeignetste Öl auszusuchen, sondern auch ihren Betrieb zu controliren und so zu finden, ob an einer zu geringen Ausbeute die Qualität des Öles oder die Bedienungsmannschaft die Schuld trägt.

Über die Anwendung des Ebullioskops und den Einfluss der gelösten, festen Körper auf die Alkoholbestimmung.

Von

Dr. Franz Freyer.

(Mittheilung der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien.)

Die vielen Bestimmungsmethoden des Alkohols in Flüssigkeiten, welche ausser Äthylalkohol und Wasser keine in Betracht kommenden Mengen von anderen flüchtigen Stoffen enthalten, also in erster Linie Wein, Bier und Spirituosen, kann man in zwei Kategorien einteilen. In solche Methoden, bei welchen der Alkohol durch Destillation von den nichtflüchtigen, gelösten Stoffen getrennt und dann auf irgend eine Weise im Destillat bestimmt wird, und in solche, bei

welchen diese Trennung nicht erforderlich ist, welche letztere dem Bestreben ihre Entstehung verdanken, die zeitraubende Destillation zu vermeiden und eine zur raschen Ausführung sehr vieler Bestimmungen geeignete Methode zu schaffen.

Als die genaueste Methode gilt heute die Bestimmung aus dem spec. Gew. nach vorheriger Destillation; die Vorzüge und Nachtheile dieser Methode sind allgemein bekannt, sie wird immer dann noch unbestritten anzuwenden sein, wo es sich um Erreichung der grössten möglichen Genauigkeit handelt. Von den übrigen Methoden dürfte wohl neben der indirecten Bestimmung nach Balling und der mittels des Vaporimeters die Alkoholbestimmung durch den Siedepunkt mittels des sog. Ebullioskops am verbreitetsten sein. Dieser Apparat, zuerst in einfacher Form von Brossard-Vidal angegeben, hat im Laufe der Zeit eine Unzahl von Abänderungen und Neuconstructions erfahren und eine ganze Reihe von Fürsprechern und Gegnern gefunden. Es sind hier z. B. die Apparate von Conaty, Malligand, Jaquelin, Pohl, Amagat u. A. zu nennen. Die bekannteste Form ist wohl das Ebullioskop von Malligand, welches durch eine zweckmässige Construction eine ziemlich gleichmässige Erhitzung der Flüssigkeit gestattet und bei einiger Übung genügend genaue Resultate gibt. Noch praktischer construirt ist übrigens das weniger bekannte Instrument von Amagat, worauf ich später noch zurückkommen will.

Das Princip ist bei allen Ebullioskopen so, dass man zuerst den Siedepunkt des reinen Wassers bestimmt (bei dem Amagatschen Instrument erfolgen beide Bestimmungen gleichzeitig), sodann den der alkoholischen Flüssigkeit; aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt sich dann der Alkoholgehalt aus einer Tabelle, welche aber für jedes System besonders berechnet sein muss, oder die Scala gibt direct die Procente Alkohol an. Der Einfluss des wechselnden Barometenstandes wird durch die Verschiebbarkeit der Scala aufgehoben, welche Verbesserung zuerst von Conaty eingeführt wurde.

Es fragt sich nun, welche Fehlerquellen kommen bei dem Ebullioskop in Betracht.

Der erste Fehler, weswegen die Methode die meisten Anfeindungen erlitten hat, ist ein principieller Fehler, nämlich der, dass es theoretisch unmöglich ist, den Siedepunkt einer alkoholischen Flüssigkeit vollkommen genau zu bestimmen, wenn, wie dies beim Ebullioskop nicht anders thunlich ist, das