

Etwas über das Oxfordverfahren.

Von Dr. O. SPENGLER,

Institut für Zucker-Industrie, Berlin.

(Eingeg. 14. April 1930.)

Die Rübenzuckerindustrie nimmt unter den übrigen Industrien insofern eine Sonderstellung ein, als der Verarbeitungsprozeß des Rohmaterials nur wenige Wochen dauert, weil die Rübe vom Zeitpunkt der physiologischen Reife an mehr und mehr an Zuckergehalt verliert, indem ein Teil des Zuckers veratmet wird. Treten ungünstige Witterungsverhältnisse, höhere Temperaturen ein, so wird die Atmung stärker, und der Zuckergehalt nimmt schneller ab als bei tieferen Temperaturen. Bei eintretendem strengen Frost erfrieren die Rüben auf den Lagerstätten; nach dem Auftauen findet ein rapider Zersetzungsprozeß statt, wodurch die Zuckerverluste recht beträchtlich werden können. Um diese Zuckerverluste zu verringern bzw. ganz zu vermeiden, hat man in Deutschland schon vor etwa 70 Jahren versucht, die Rüben zum Zeitpunkt des Reifezustandes schnell zu ernten, zu schnitzeln und die so erhaltenen Schnitzel zu trocknen. Diese Versuche, welche in einer süddeutschen Fabrik angestellt wurden, scheiterten an der damaligen Unvollkommenheit der Apparaturen, und man gab die Trocknung als nicht wirtschaftlich wieder auf. Auf diesen deutschen Versuchen baute der Italiener de Vecchis sein Verfahren zur Trocknung von geschnitzelten Rüben auf. Der Unterschied des de Vecchis-Prozesses gegenüber dem alten deutschen Verfahren bestand darin, daß bei dem italienischen Verfahren die Rübenschnitzel mit niedriger Temperatur getrocknet wurden, wodurch angeblich Zuckerverluste während der Trocknung vermieden wurden. Das italienische Verfahren wurde dann nach England verpflanzt und dort weiter ausgebildet. Die Ausbildung betraf hauptsächlich die Trocknungsapparatur. Nach längeren Versuchen ist es den Engländern jetzt gelungen, das italienische Verfahren ein klein wenig abzuändern, so daß es heutzutage möglich ist, Rübenschnitzel in chemisch-technischer Hinsicht einwandfrei zu trocknen, ohne daß während des Trocknungsvorganges merkbare Zuckerzersetzen, vor allen Dingen eine Inversion des Rohrzuckers in der Rübe, eintreten.

Auf Wunsch der englischen Regierung bzw. der englischen Regierung nahestehender Kreise wurde das Institut für Zucker-Industrie schon vor zwei Jahren aufgefordert, eine Prüfung des Trocknungsprozesses und anschließend daran eine Prüfung des Zuckergewinnungsverfahrens aus den getrockneten Schnitzeln an Ort und Stelle vorzunehmen. Diese Prüfung wurde immer wieder hinausgeschoben, da offenbar die Engländer ihr Verfahren noch nicht so weit durchgebildet hatten, daß es einer scharfen Prüfung standgehalten hätte. Proben von getrockneten Schnitzeln aus der in der Nähe von Oxford gelegenen kleinen Zuckerfabrik Eynsham, die das Institut durch Mittelspersonen erhielt, zeigten bei der Untersuchung, daß der Invertzuckergehalt in den trockenen Schnitzeln höher war, als dem Gehalt in den frischen Rüben entsprach. Im Herbst des vergangenen Jahres traten die Engländer erneut an das Institut heran mit der dringenden Bitte, nunmehr eine

Prüfung des Verfahrens in Eynsham vorzunehmen. Wir machten die Erfüllung dieser Bitte davon abhängig, daß uns zunächst einmal eine größere Menge einwandfreier getrockneter Rübenschnitzel aus Oxford zur Verfügung gestellt würde. Die Untersuchung der uns alsdann übersandten Schnitzel ergab, daß die Engländer zweifellos erhebliche Fortschritte in dem Trocknungsprozeß gemacht haben mußten, denn das Aussehen der getrockneten Rübenschnitzel war vorzüglich und die chemische Untersuchung zeigte, daß die Invertzucker vermehrung während des Trocknungsprozesses nur ganz unerheblich war. Infolgedessen wurde beschlossen, der Einladung Folge zu leisten und die Prüfung des Trocknungsprozesses sowie des Zuckergewinnungsverfahrens vorzunehmen.

Nachstehend sei kurz über die Ergebnisse unserer Untersuchung berichtet:

Die auf dem Hofe lagernden Rüben, welche dank der günstigen Witterungsverhältnisse teilweise von vorzüglicher Beschaffenheit waren, wurden, wie dies auch in deutschen Zuckerfabriken geschieht, gewaschen, gewogen und dann auf die übliche Weise geschnitzelt. Die geschnitzelten Rüben gelangten dann direkt in die Trocknungsapparatur, die aus zwei Hauptteilen, dem Ofen und dem daran anschließenden eigentlichen Trockner, besteht. Der Trocknungsvorgang vollzog sich in der Weise, daß zunächst die Schnitzel auf eine den Wanderrosten nachgebildete Vorrichtung fielen; an Stelle des Rostes besitzt die Apparatur Bleche mit Siebschlitz. Durch eine mit Stacheln versehene Walze wird die Schichthöhe der frischen Schnitzel auf den Siebblechen genau reguliert. Der eigentliche Trockner besteht aus drei Zonen. In der ersten Zone wird unterhalb der Siebbleche heiße Luft durch Ventilatoren eingeblasen. Diese heiße Luft wird durch Mischung der direkten Ofengase mit Frischluft auf eine so niedere Temperatur gebracht, daß beim Durchstreichen durch die Schnitzelschicht gefährliche Temperaturen in der Schicht vermieden werden; ein erheblicher Teil des Wassers wird dabei verdampft. In der Schnitzelschicht schwankt die Temperatur zwischen 60 bis 70°. Die abziehende, mit Wasserdampf gesättigte Luft wird wiederum durch Zusatz von heißen Ofengasen und Außenluft aufgefrischt, gelangt mittels Ventilatoren unter die Siebbleche der zweiten Zone, passiert wieder die Schnitzelschicht und nimmt weiter einen großen Teil des in den Rübenschnitten vorhandenen Wassers fort. Die Abgase werden abermals durch Zusatz von Ofengasen und Außenluft aufgefrischt und mit Ventilatoren in die dritte Zone geblasen; hier wird der Rest des Wassers fortgetrocknet. Der ganze Trocknungsvorgang nimmt etwa 1 h in Anspruch. Das die letzte Zone verlassende Trockengut fühlt sich zunächst noch weich an, da die Zellen mit einer übersättigten Zuckerlösung gefüllt sind. Schon nach wenigen Sekunden wird das von den Siebblechen abfallende Trockengut durch Kristallisation des Zuckers innerhalb der Zellen hart und spröde. Die

anfallenden Schnitzel sind von elfenbeingelber Farbe, besitzen je nach dem Zuckergehalt der Rüben einen Zuckergehalt von etwa 60 bis 70% und nur 7 bis 8% Wasser. In dieser Form sind die Schnitzel recht haltbar; selbst durch Anziehen von Feuchtigkeit treten nennenswerte Veränderungen im Saccharosegehalt nicht auf. Eine eingehende Untersuchung der getrockneten Schnitzel ergab, daß bei der Trocknung Zuckerverluste in erheblichem Umfang nicht nachgewiesen werden konnten. Wenn man berücksichtigt, daß bei einem 21stündigen Dauerversuch, wie er von uns angestellt wurde, nur 3 bis 4% Zucker, auf Rübe berechnet, in dem Trockengut nicht mehr nachweisbar waren, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß bei einem längeren Dauerversuch diese Zuckerverluste noch kleiner werden. Der Invertzuckergehalt der Trockenschnitzel entsprach annähernd dem Invertzuckergehalt der frischen Rübenschnitzel.

Durch den Trocknungsvorgang treten im Innern der Zellgewebe Veränderungen auf. Zunächst wird der Protoplasmaschlauch, welcher die Zuckerlösung enthält, koaguliert. Im weiteren Verlauf der Trocknung tritt eine Verhornung der Eiweißsubstanz auf, so daß bei der nachfolgenden Auslaugung der getrockneten Schnitzel mit Wasser weniger Eiweiß in die Rohsäfte gelangt, als dies bei dem Diffusionsverfahren der Fall ist.

Die umfassende Prüfung in Eynsham, an der außer einigen Mitgliedern des Instituts für Zucker-Industrie mehrere namhafte deutsche Zuckerfabrikdirektoren teilnahmen, lieferte, wie zu erwarten war, den Beweis, daß die Trocknung mit den riesigen Luftmengen von relativ niedriger Temperatur zu teuer ist. Auf 1 dz frische Rüben wurden soviel Kohle und Kraft für die Ventilatoren benötigt, daß die reinen Trocknungskosten für 1 dz frischer Rübe etwa 30,5 Pf. betragen. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß in dieser Zahl nur die Aufwendungen für Kraft und Kohle enthalten sind, während Löhne, Amortisation usw. nicht berücksichtigt wurden.

Wie schon vorstehend erwähnt, treten bei der Trocknung gewisse Änderungen in der Zellstoffstruktur ein, die das Auslaugen der Trockenschnitzel in Wasser erleichtern. Es ist nicht schwierig, in geeigneten Diffusionsbatterien aus diesen trockenen Schnitzeln Rohsäfte von etwa 50° Brix herzustellen. Für die Leser dieser Zeitschrift sei erwähnt, daß nach dem üblichen Diffusionsverfahren aus frischen Rübenschnitzeln Rohsäfte von nur maximal 18° Brix erhalten werden.

Der aus Oxfordschnitzeln hergestellte Rohsaft ist von guter Farbe, so daß zunächst vermutet werden könnte, es sei leicht, aus diesem konzentrierten Rohsaft Zucker von guter Qualität herzustellen. Nach den von den Engländern herausgegebenen vielen Broschüren soll der Rohsaft so rein sein, daß eine Scheidung mit größeren Kalkmengen unnötig ist, und nur soviel Kalk erforderlich sein, um den Rohsaft schwach alkalisch zu machen. Wir konnten jedoch feststellen, daß bei dem Zusatz von geringen Kalkmengen, etwa 0,2 bis 0,3% auf Rübe, die anfänglich gut aussehenden Rohsäfte tintenschwarz wurden. Der durch Zugabe von Kalk entstehende Niederschlag enthält neben geringen Mengen Eiweiß, Calciumpektat, Calciumphosphat, Oxalat und anderen Verbindungen einen gewissen Teil an Farbstoffen. Durch Abschleudern in geeigneten Zentrifugen wird der Niederschlag entfernt, und man erhält einen Rohsaft, der direkt auf Zucker verkocht werden kann. Die Beobachtungen in Eynsham bewiesen, daß es unmöglich ist, aus derartig unvollkommen gereinigten Rohsäften einen Zucker von guter Qualität zu gewinnen.

Der Rohzucker war von eisengrauer Farbe und ließ sich durch Wasser zu Weißzucker nicht abdecken. Erst nach Behandlung der gekalkten und abgeschleuderten Rohsäfte mit Reinigungsmitteln, wie Aktivkohle und Filtercel, war es möglich, einen Rohzucker herzustellen, der nach dem Abdecken mit Wasser einen Weißzucker von nur mittlerer Qualität lieferte. Die Ausbeute an brauchbarem Zucker schien uns recht gering. Es war nicht möglich, diesen Punkt genau nachzuprüfen, da die vorhandene Apparatur nur ungenügend durchgebildet war.

Die anfallende Melasse sieht nicht gelbbraun wie Rübenzuckermelasse nach dem Diffusionsverfahren aus, sondern zeigt eine tief dunkle, fast schwarze Farbe. Der Geschmack der Rohmelasse ist erheblich besser als der normaler Rübenzuckermelassen. Deutsche Melassen enthalten meist keinen Invertzucker oder doch nur in geringen Mengen von wenigen Zehntel Prozent, im Gegensatz hierzu hatte die Oxfordmelasse einen Invertzuckergehalt von fast 10%. Der unangenehme Geschmack der normalen Rübenmelasse wird also durch den lieblichen Geschmack des Invertzuckers übertönt. Der hohe Invertzuckergehalt dieser Melasse ist einleuchtend, denn die trockenen Oxfordschnitzel weisen einen ziemlich hohen Säuregrad auf; der pH-Wert liegt etwa zwischen 4 und 5. Es ist selbstverständlich, daß bei einem so hohen pH-Wert während der zweistündigen Diffusionsdauer nicht unerhebliche Mengen Saccharose invertiert werden. Wir konnten zeigen, daß durch die Diffusion eine Vermehrung des Invertzuckergehaltes in den Rohsäften auf das 2½- bis 3fache eintritt. Da durch die Behandlung mit nur geringen Mengen Kalk der Invertzucker nicht zerstört wird, so muß er nahezu unverändert in die Melasse gelangen.

Die Prüfung des Zuckergewinnungsverfahrens ergibt, daß es zur Zeit noch nicht genügend durchgearbeitet ist.

Auch die Frage: „Ist es für europäische, insbesondere für deutsche Verhältnisse vorteilhaft, das Oxfordverfahren an Stelle des bisherigen Zuckergewinnungsverfahrens einzuführen?“ muß zur Zeit verneint werden.

Eine Umstellung auf den englischen Prozeß würde eine völlige Revolution in der Zuckerindustrie bedeuten. Es ist nun zu erwägen, ob die Grundidee des Oxfordverfahrens eine richtige ist.

Das Verfahren will zunächst die Zuckerverluste vermeiden, die in unseren deutschen Fabriken vom Beginn der Ernte bis zur letzten Verarbeitung der Rüben während der Lagerung unvermeidbar entstehen. Solche Verluste lassen sich nur dann verhindern, wenn der Landwirt innerhalb weniger Tage seine Rüben aus dem Boden nehmen und den Trocknungsfabriken zuführen kann. Diese Fabriken müßten dann unverzüglich innerhalb weniger Tage den gesamten Rübenvorrat wettrocknen. Beides ist unmöglich. Dem Landwirt stehen nicht soviel Arbeitskräfte zur Verfügung, daß er innerhalb einiger Tage seine Rübenäcker restlos abernten kann. Weiterhin können die Trocknungsfabriken gleichfalls nicht innerhalb kurzer Zeit die angefahrenen Rüben schnitzeln und trocknen, es müßte denn sein, ihr Betrieb würde dieser ungeheuren Tagesleistung angepaßt werden. Derartig riesige Trocknungsfabriken zu bauen, wäre unwirtschaftlich. Für den Fall der Einführung des Oxfordprozesses müßte sich ein erheblicher Teil der europäischen Zuckerfabriken ausschließlich auf die Trocknung umstellen, so daß etwa sechs bis sieben Fabriken nur Rüben trocknen, während die siebente oder achte Fabrik als Zentralfabrik gedacht ist, in welcher das ganze Jahr Zucker aus den getrockneten Schnitten gewonnen wird. Die Trocknungs-Kampagne würde dann aber

ebensolange dauern wie die bisherige Kampagne. Infolgedessen würden bei der Lagerung der Rüben in den Trocknungsfabriken dieselben Zuckerverluste auftreten, wie sie heute in europäischen Rübenzuckerfabriken konstatiert werden. Weiterhin sei bemerkt, daß die sechs bis sieben stillgelegten bzw. auf Trocknung umgestellten Zuckerfabriken außergewöhnliche Aufwendungen für die Aufstellung der Trocknungsapparaturen machen müßten. Die alten, nicht benötigten Apparaturen und Gebäude müßten amortisiert und verzinst werden, wodurch nicht unerhebliche Kosten entstehen würden.

Zusammenfassend sei gesagt: Selbst unter der Voraussetzung, daß das Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus den getrockneten Schnitten in naher Zukunft vollkommen ausgearbeitet wird, kommt für deutsche Verhältnisse eine Umstellung der Zuckerfabrikation auf den Oxfordprozeß aus wirtschaftlichen Gründen vorläufig nicht in Frage. Eine eingehende Berechnung liefert den Beweis, daß die Herstellung von Zucker nach dem Oxfordverfahren zur Zeit teurer sein würde als nach dem jetzt in Deutschland üblichen Verfahren. [A. 53.]

Über die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas bei Atmosphärendruck.

Von E. BERL und K. JÜNGLING¹⁾,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 27. Februar 1930.)

Die Versuche von P. Sabatier und Senderens²⁾ mit Nickel als Katalysator zeigten, daß durch katalytische Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenmonoxyd ausschließlich Methan entsteht. F. Fischer und H. Tropsch³⁾ gelang es in ausgezeichneten Arbeiten, diese Reaktion vor der vollständigen Reduktion zu Methan durch Anwendung von schwächer hydrierend wirkenden Katalysatoren und niederen Reaktionstemperaturen zum Halten zu bringen und interessante Zwischenprodukte in Form von paraffinartigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

Die Verfasser haben das Verfahren zur Darstellung höherer Paraffinkohlenwasserstoffe aus Wassergas bei Atmosphärendruck nachgearbeitet und geben in der vorliegenden Abhandlung einen Bericht über ihre Ergebnisse.

I. Apparat.

Die Apparatur für die in kleinem Maßstabe durchgeführten Hydrierungen von Kohlenmonoxyd bestand im wesentlichen aus vier Teilen, und zwar 1. der Gasreinigung, 2. dem Kontaktofen, 3. der Kühlung und Adsorption der entstandenen Hydrierungs-

Temperaturregelung versehene Aluminiumblockofen war nach den Angaben von F. Fischer und H. Tropsch⁴⁾ angefertigt. Die nach der Abscheidung der leichter kondensierbaren Anteile in Dampfform zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe wurden mit aktiver Kohle (d und e) herausgenommen und mit Wasserdampf wieder abgeschieden. Die Abgase, die noch nicht umgesetzte Reaktionsteilnehmer enthielten, wurden in einem Gasometer (G) gesammelt und zwecks weiterer Ausnutzung mittels einer Umlaufpumpe (P) wieder über den Katalysator geleitet. Um ein Hängenbleiben der Ventile der Umlaufpumpe infolge Wasserdampfkondensation zu vermeiden, waren an der Eintritts- und Austrittsstelle des Gases mit Chlorcalcium gefüllte Trockentürme angebracht. Verwendet wurde ein Wassergas folgender Zusammensetzung (Proz.): CO₂ 6,5, O₂ 0,1, CO 41,7, H₂ 40,9, CH₄ 0,2, N₂ 10,6.

Durch Verbrauch von CO und H₂ während des Umpumpens reicht sich der Stickstoff in den Restbestandteilen in einzelnen Fällen bis zu 40% an.

II. Herstellung der Katalysatoren.

Die Katalysatoren wurden in bezug auf Zusammensetzung, Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten und Ausgangsmaterialien variiert. Zur Verwendung kamen als Wasserstoffüberträger: Eisen, Kobalt und Kupfer; Reaktionsbeschleuniger: Zinkoxyd und Manganoxyd; Kondensationsmittel: Kaliumcarbonat. Von den zahlreichen zur Anwendung gekommenen Katalysatoren seien nur einige herausgegriffen.

1. Eisen-Kupfer-Zinkoxyd-Kontakt.

Der Katalysator wurde durch Zusammenmischen von 55 g Eisenoxyd, 48 g Kupferoxyd, 50 g Zinkoxyd und 3 g Kaliumcarbonat, darauf folgendes Pressen, Körnen und Reduzieren mit reinem Wasserstoff bei 350° erhalten. In metallischem, reduziertem Zustand verhielt sich Eisen zu Kupfer wie 1:1, Gesamtmetall zu Zinkoxyd wie 1,5:1. Der Alkalizusatz betrug 2,4%.

2. Eisen-Kupfer-Zinkoxyd-Kontakt (Vorbehandlung mit K₂CO₃).

Zuerst wurden 55 g Eisenoxyd mit einer 1%igen Kaliumcarbonatlösung getränkt und getrocknet. Das derartig imprägnierte Eisenoxyd wurde mit 48 g Kupferoxyd und 50 g Zinkoxyd vermischt und, wie unter 1 beschrieben, weiter behandelt. Das Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten war dasselbe wie bei Kontakt 1.

3. Eisen-Kobalt-Kupfer-Zinkoxyd-Kontakt.

20 g Eisenoxyd, 20 g Kobaltoxyd (aus Nitrat hergestellt), 40 g Kupferoxyd, 40 g Zinkoxyd und 1,2 g Kaliumcarbonat wurden miteinander vermischt und, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. Das Mischungsverhältnis von Eisen zu Kobalt zu Kupfer war 1:1:2, von Metall zu Zinkoxyd 1,5:1. Der Alkalizusatz betrug 1,2%.

⁴⁾ F. Fischer u. H. Tropsch, Ztschr. angew. Chem. 40, 1204 [1927].

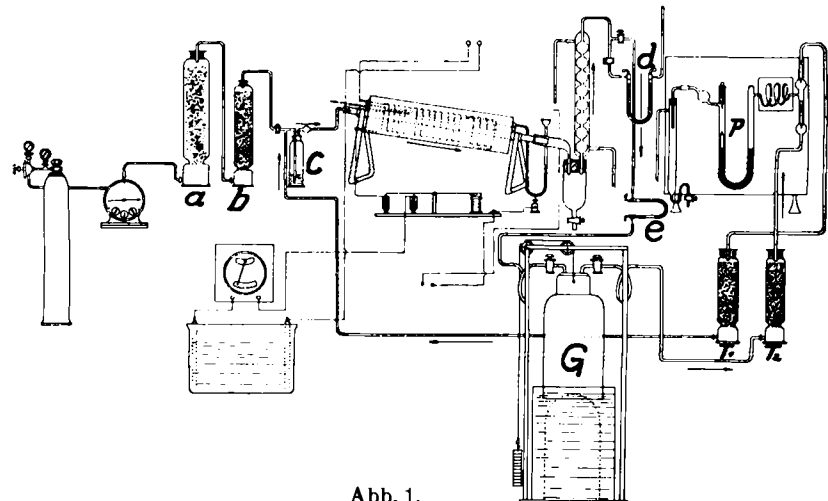


Abb. 1.

produkte und 4. einem Gasometer zum Auffangen der Abgase.

Die beiden Reinigungstürme (a und b) waren mit Gasreinigungsmasse bzw. aktiver Kohle gefüllt, um die in dem technischen Wassergas enthaltenen Schwefelverbindungen zu beseitigen. In der Waschflasche (c) befand sich konzentrierte Kalilauge, die das bei dem Prozeß gebildete Kohlendioxyd entfernte. Der elektrisch geheizte und mit einer automatischen

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit des einen von uns.

²⁾ P. Sabatier u. Senderens, s. u. a. Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1984 [1911], und Sabatier, Die Katalyse, 1927.

³⁾ F. Fischer u. H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 97 [1926]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 830, 832 [1926].