

3042-135 Vertraulich!

30/4.02

135001574

Alkohol - 30/4.02

Bericht Nr.: 771 / II

Datum: 2.5.1941

Betrieb: Versuchslaboratorium B.137 i

Überschrift: Bericht über Synol-Synthese

Verfasser: Reisinger

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

Versuchslaboratorium
B. 137 *h*

135001575

Dr. Reisinger

Bericht über Synol-Synthese

Leuna Werke, den 2.5.1941

135001576

Bericht über Syntet. Eisenkatalysatoren

Dr. L. F. Fieser

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kohlenwasserstoffsynthese mit Co-Katalysatoren	1
Synthese mit Eisenkatalysatoren	2 - 3
Allgemeines zur Methodik des Kontaktaktivitätsprüfung	3 - 5
Versuche über den Einfluß verschiedener Reaktionsbedingungen und Gegendruckverhältnissen auf die Synthese	7 - 10
Die chemische Natur der Eisenkatalysatoren	10 - 11
Partialdruckversuchsversuche durch Luftoxydation	14 - 15
Versuche zum Studium des Verflüchtungsverganges	15 - 16
Zusammenfassung	16

Louis Fieser, am 8.5.1944

Leuna, 2. Mai 1947

Leuna Werke, am 2. Mai 1947

Die vorliegende Arbeit behandelt einen Teil der Untersuchung der Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H₂ Gasen, wie sie sich bei den Versuchen in Leuna ergeben hat. Sie schließt den Stand von Ende 1946 ab.

Immerhin ist über den Fortschritt der Arbeiten folgendes zu sagen: Nachdem sich in Leuna aus den Untersuchungen über die Synthese von Bauxin über Eisenkontakte ergab, hatte das eine sehr starke Verbesserungsmöglichkeit dieses Verfahrens nicht zu erzielen ist, wurde versucht, die Synthese in anderer Weise zu betreiben. Von allem wurde den Eisenkontakten erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet. Es hat sich herausgestellt, daß man den Leunaer Ammoniakkontakt ausgezeichnet zur Synthese verwenden kann. Die Untersuchungen an ihm nehmen deshalb in dem vorliegenden Bericht einen breiten Raum ein.

Es war seit längerer Zeit das Bestreben der Arbeitsgruppe, die Bedingungen der Bildung von Alkoholen bei der Synthese zu erforschen und nach Möglichkeit die Synthese in dieser Richtung zu lenken. Nachdem durch Zutritt des berichtenden Chemikers, Dr. Reisinger, die Möglichkeit bestand, eine intensivere Forschung über die Zusammensetzung der bei der Reaktion über Eisenkontakte entstehenden Körper zu treiben, konnte dann dieser Absicht nachgegangen werden. Ein wesentlicher Teil der zur Synthese von stark alkoholhaltigen Produkten führenden Arbeiten ist in dem vorliegenden Bericht enthalten.

Über die Verwendung von Kobaltkontakt ist nur ein kurzer Versuch mit Wassergas unter Druck angeführt, der zu stark olefinhaltigen Produkten führte.

Kohlensäure (CO₂)-Gehalt des Gases

Bestimmung des CO₂-Gehalts

Bestimmung des CO₂-Gehalts durch Abkühlung eines CO₂-haltigen Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂) und Ablesen des Volumens des kondensierten CO₂. Dabei wird die Temperatur des Gases vor und nach der Abkühlung gemessen. Die Differenz der Volumina gibt den CO₂-Gehalt an.

CO₂-Gehalt des Gases durch Abkühlung des Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂)

Bestimmung des CO₂-Gehalts durch Abkühlung des Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂) und Ablesen des Volumens des kondensierten CO₂. Dabei wird die Temperatur des Gases vor und nach der Abkühlung gemessen. Die Differenz der Volumina gibt den CO₂-Gehalt an.

Bestimmung des CO₂-Gehalts durch Abkühlung des Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂) und Ablesen des Volumens des kondensierten CO₂. Dabei wird die Temperatur des Gases vor und nach der Abkühlung gemessen. Die Differenz der Volumina gibt den CO₂-Gehalt an.

Bestimmung des CO₂-Gehalts durch Abkühlung des Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂) und Ablesen des Volumens des kondensierten CO₂. Dabei wird die Temperatur des Gases vor und nach der Abkühlung gemessen. Die Differenz der Volumina gibt den CO₂-Gehalt an.

Bestimmung des CO₂-Gehalts durch Abkühlung des Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂) und Ablesen des Volumens des kondensierten CO₂. Dabei wird die Temperatur des Gases vor und nach der Abkühlung gemessen. Die Differenz der Volumina gibt den CO₂-Gehalt an.

Bestimmung des CO₂-Gehalts durch Abkühlung des Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂) und Ablesen des Volumens des kondensierten CO₂. Dabei wird die Temperatur des Gases vor und nach der Abkühlung gemessen. Die Differenz der Volumina gibt den CO₂-Gehalt an.

Bestimmung des CO₂-Gehalts durch Abkühlung des Gases auf -78°C (Siedepunkt von CO₂) und Ablesen des Volumens des kondensierten CO₂. Dabei wird die Temperatur des Gases vor und nach der Abkühlung gemessen. Die Differenz der Volumina gibt den CO₂-Gehalt an.

F. Synthese mit Eisenkatalysatoren

Mit wachsendem Interesse an der Fischer-Synthese hinsichtlich eines Verfahrens hochqualifizierter Benzine stieg ihre Bedeutung in letzter Zeit wieder im Hinblick auf die Erzeugung von Zwischenprodukten, hauptsächlich olefinischer Natur, insbesondere für das Tetraalkylamittelgebiet (CMT-Verfahren). Darüber hinaus ergeben die in Leuna angestellten Synthesearbeiten mit Eisenkatalysatoren Produkte, die unter geeigneten Bedingungen erhebliche Mengen an Alkoholen enthalten. Beispielsweise wurden Primärprodukte erzeugt, deren "Crefraktion" ($230 - 350^{\circ}\text{C}$) bis zu 30 % an wesentlichen primären Alkoholen enthalten. Die Bedeutung dieses Befundes liegt auf der Hand - Gelingt es, die Alkoholerzeugung von der Verfahrens- oder von der Wirtschaftseite her zu steigern, so könnte man bei Anwendung des CMT-Verfahrens sofort an Erzeugnissen (Alkoholen) gelangen, die durch das CMT-Verfahren wesentlich leichter erhalten werden.

Die Alkoholerzeugung, insbesondere Individuen der Kettenlänge $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$, wurde aus dem in den Vordergrund gestellt und die entsprechenden Arbeiten mit Eisenkatalysatoren wurden nach folgenden Gesichtspunkten angeführt:

1. Kontaktentwicklung.
2. Schwere.
3. Analytische Erfassung.
4. Studien über die chemischen Reaktionen der Reaktionsprodukte.
5. Aufarbeitungsarbeiten unter dem gleichen Gesichtspunkt einer großtechnischen Gewinnung der Alkohole.

I. Kontaktentwicklungs-Versuche

a. Eisenschmelzkatalysatoren

Der erste brauchbare Katalysator zur Alkoholerzeugung war der normale Leunaer Eisenkontakt (WR 17), der in der Kontaktschmelze hergestellt wird. Dieser Katalysator arbeitete in qualitativer und ausbeuteeffizienter Hinsicht recht gut und produzierte ca. 130 g Primärprodukt pro Nm^3 Null-Wassergas mit ca. 12-15 Gew.-% Alkoholen der Kettenlänge $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$, die sich zu ca. 50 % auf die Benzinfraktion $< 200^{\circ}\text{C}$, zu ca. 20 - 30 % auf die Fraktion $200 - 350^{\circ}\text{C}$ und 0 - 10 % auf die über 350°C siedenden Anteile verteilen. Die "Crefraktion" ($230 - 350^{\circ}\text{C}$) enthält in der Regel 20 - 30 Gew.-% Alkohol.

1. Die Versuchsergebnisse entsprechen dem Stand vom 1.12.1940.
2. sind inzwischen wesentlich überholt worden.

Es liegen nun Anhaltspunkte vor, daß die Alkoholverzeugung stark vom Katalysator der Eisenschmelzkatalysatoren ~~Wirkung~~ ^{Wirkung} der Homogenität des Schmelzflusses bei der Herstellung dieser Katalysatoren abhängt. Beim Niederschmelzen des Eisens (Carbonyleisen) im Sauerstoffstrom kann mit verschiedenen hohen Sauerstoffbelastungen gearbeitet werden. Bei extrem hohen Belastungen kommt man zu Katalysatormassen (WK 17, Sauerstoffgehalt von 20-40%), deren Primärprodukte sehr sauerstoffarm sind. Schmilzt man primär geschmolzene Katalysatormassen im elektrischen Lichtbogen nach, so bekommt man Katalysatoren (WK 17, nachgeschmolzen von 10-40%), die hinsichtlich der Alkoholverzeugung besonders aktiv sind. Die Oxydfraktion ihrer Primärprodukte enthält 25 - 35 Gewichtsprozent Alkohol gegen 20 - 30 % bei nicht nachgeschmolzenem Katalysator. In diesem Zusammenhang werden 3 Zt. Katalysatoren hergestellt, die durch Niederschmelzen von Carbonyleisen in Gegenwart wechselnder Mengen von Fe_2O_3 (pulverisierter nicht reduzierter Katalysator WK 17) im Sauerstoffstrom entstehen. Es ist zu erwarten, daß man die Schmelztemperaturen beim Niederschmelzen dieser Gemische besser beherrscht und somit deutlicheren Einblick in die Abhängigkeitsverhältnisse zwischen Schmelztemperatur bzw. Homogenität und Aktivität gewinnt. Auch die Porosität der Katalysatoren dürfte gesteigert werden können.

Eisenschmelzkatalysatoren mit Zusätzen.

Die Herstellung geschah durch Dr. Hula in allen Fällen genau unter den gleichen Bedingungen. Das Eisen wurde aus Eisennitratlösungen konstanter Konzentration mittels Pottaschelösung ebenfalls konstanter Konzentration innerhalb eines konstanten pH-Bereichs bei gleichen Temperaturen und Rührbedingungen gefällt. Ein Teil des Eisens wurde nun in den Mengen 1,5 und 10 % durch andere und zwar durch 1 oder 2 verschiedene Elemente ersetzt, die entweder mit dem Eisen zusammen gefällt oder nachträglich durch Tränkung oder als fester Bestandteil in gewähltem Zustand (alkalierte Kontakte) der Fällung zugesetzt wurden. Auch die Auswirkung und die Trocknung der Katalysatoren geschah weitgehendst unter gleichen Bedingungen. Mechanisch stehen praktisch alle diese Katalysatoren hinter den Schmelzkatalysatoren zurück, doch sind trotzdem eine ganze Reihe mechanisch genügend fest.

Infolge der großen Zahl der geprüften Katalysatoren soll in Folgendem nur summarisch etwas über ihre Aktivität gesagt werden:

Als Kriterium für einen im unserem Sinne aktiven Katalysator wurde einerseits seine spezifische Gesamttaube bei 100°C Wassergas und zum anderen der Alkoholgehalt der Oxofraktion in den Fraktionen über 200°C anerkannt. Der Katalysator wurde selbstverständlich mechanisch, Festigkeit und Vorrufungseigenschaft berücksichtigt.

Die Zusatzelemente sind bisher geprüft:

MgO , CaO , BaO , Ni_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , K_2O .

2. Komponenten-Eisenfüllungskatalysatoren.

- Der aktivste Katalysator stellte die Kombination 96,5 % Fe_2O_3 + 3,5 % Al_2O_3 (Nr. 2643 - Herstellung Dr. Hill, Dr. Hula) dar, der bei einer spez. Gesamttaube von 34-3 g/Er³ 42,5 Gew. % Alkohol in der Oxofraktion $230 - 350^\circ\text{C}$ aufweist; die selbst ²⁰ % des Primärproduktes ausmacht (Vers. Nr. VII/14). Der nächstbeste Katalysator stellt die Kombination 99 % Fe_2O_3 + 1 % Mg_2O_3 (Nr. 2844 - Herstellung Dr. Hula, Dr. Hill) dar; durchschnittlich spez. Gesamttaube ca. 50 g/Er³, 30 % Alkohol in der Oxofraktion. Die Oxofraktion des Primärproduktes ausmacht (Vers. Nr. IV/24).
- Auch die Kombination 99 % Fe_2O_3 + 1 % ZnO (Nr. 2700 - Herstellung Dr. Hula, Dr. Hill) ist erwähnenswert.

Bei den meisten der geprüften 2-Komponenten-Katalysatoren zeigten sich diejenigen Katalysatoren am aktivsten, bei denen die Menge des Zusatzelementes nur 1 - 3 % betrug. Die Komponenten mit 5 oder 10 % Zusatzelement erwiesen sich fast alle wenig aktiv und zwar deutlich in stärkerem Maße, je größer die Konzentration des Zusatzelementes ist.

Eine bereits früher gewonnene Erkenntnis hat sich endgültig bestätigt: Je höher die Synthesetemperatur liegt, desto größer ist der Alkoholgehalt des Primärproduktes, sofern der Katalysator überhaupt für die Alkoholsynthese geeignet ist.

Der Gesamtgehalt an Alkoholen im Primärprodukt geht bei den meisten Katalysatoren mit deren Laufzeit rascher zurück als die spez. Gesamttaube. In den meisten Fällen enthält die Oxofraktion schon nach 10 Tagen weniger als die Hälfte der Alkoholmenge, die bei Beginn des Versuchs darin enthalten war. *) Ausnahmen von dieser Regel sind beobachtet worden.

*) Dies ist meistens auf eine beträchtliche Steigerung der Synthesetemperatur zurückzuführen.

beispielhaft bei der Katalysator Nr. 245, bei 2. und 3. Probe. Die
 nur langsame, aber ist der Katalysator 245 (Nr. 245) bemerkenswert, bei dem eine steigende Tendenz der Alkohol-
 gehalte über die ersten 20 Tage Laufzeit beobachtet wird.

- 5.) Es sind 2 Katalysator-Prüfungsbedingungen gefunden worden, die
 besser geeignet sind, recht beträchtliche Alkoholmengen zu erzeugen. Diese
 sind: 1. bei 160°C in der Kontaktreaktion und 2. bei 180°C in der
 Reaktion. Hierbei wurden die Katalysatoren Nr. 245 (95% Fe_2O_3 + 5%
 Ni_2O_3) und Nr. 2460 (95% Fe_2O_3 + 5% ZnO)
 6.) Die besten Prüfungsbedingungen wurden sich aufende nur mehr schwer
 auf eine konstante 20. 21. und 22. in der angegebenen Reihenfolge
 sprichend ist die Temperatur unter diesen Bedingungen schwer zu
 halten. Diese Katalysator-Prüfung ist eine und ist in der bei geringer
 Temperatursteigerungen "durchgezogen" und kann verwendet werden.
 7.) Es wurden verschiedene Kontakttypen durch Versuchsreihen

III. Allgemeines zur Methode der Kontaktreaktion-Prüfung besonderer Berücksichtigung der Alkoholsynthese

Alle Katalysatoren werden unter gleichen Bedingungen geprüft. Die Prüf-
 anstalt ist in den kleinen Kontaktöfen in Nr. 245 mit 200 cm³ Kontakt der allgemeinen
 von 1 - 2. Bei den nachfolgend verfahrenen Katalysatoren
 aus Grund der Kontaktoreffizienz und des leichteren Zerfallens die Korn-
 größe etwas größer gewählt. Beispielsweise 1 - 3 mm. Die weiteren Prüfbedingungen:
 10. 20 g Reaktionsdeck, Belastung 1 : 300 mit O-Wassergas (drucklos gemessen)
 Die Synthesetemperatur wird von 160°C an solange vorsichtig gesteigert, bis im
 Gasstrom 10 % CO_2 enthalten sind. Somit ist die vergleichbare Synthesetem-
 peratur erreicht.

Die Ofenanfälle gliedern sich:

- 1.) Das Primärprodukt (im Ofenabscheider)
- 2.) Das Reaktionswasser (im Ofenabscheider)
- 3.) A-Kohleabsorbat = Gasol + bei Zimmertemperatur nichtvergasbare Anteile
- 4.) Im Kohlensäureschnee-Kältebad nicht kondensierbare Ofenausgangsgase.

Das Primärprodukt wurde mit dem bei Zimmertemperatur nicht vergasbaren Anteil des A-Kohleabsorbats vereint und nach Befreiung von organischen Säuren siedeanalysiert, wobei in die Fraktionen bis 200°C, bis 230°C, bis 350°C und > 350°C zerlegt wurde und zwar bis 200°C unter normalem Druck, oberhalb 200°C bei 8 mm Hg. In den einzelnen Fraktionen wurde nach vorhergehender Trocknung der Alkoholgehalt mittels Gemischen von Essigsäureanhydrid und Pyridin durch Veresterung bestimmt. Die bilanzmäßige Erfassung aller organischen Anfälle bei den systematischen Kontaktprüfversuchen erfolgte anfangs noch nach übernommenen, in Me 245 üblichen Methoden. Hierbei wurden beispielsweise die im Reaktionswasser löslichen Substanzen nur durch 2-maliges Ausschütteln mit Äther bestimmt. Es zeigte sich jedoch bald, daß dieses Verfahren unzweckmäßig ist, zumal Katalysatoren gefunden wurden, bei denen sich über 50 Gew.-% lösliche Anteile im Reaktionswasser finden. Durch zweistündige Extraktion im Soxhlet-Apparat konnten diese Anteile im Laufe der Zeit quantitativ erfaßt werden, die bilanzmäßig zum Primärprodukt hinzuge-rechnet und vom Reaktionswasser abgezogen werden müssen.

Abgesehen von dem Gehalt der wichtigsten Fraktionen - nämlich der Oxofraktion an Alkoholen, der je nach dem Katalysator und der Fahrweise stark schwankt, wurden die Katalysatoren selbstverständlich auch hinsichtlich ihrer spez. Ausbeuten an flüssigen Anteilen verglichen. Für die Berechnung der spez. Ölausbeute wurden sämtliche Öl-, Gasol- und im Reaktionswasser gelösten Anfälle vom Zeitpunkt des erstmals für dauernd erreichten CC_2 -Spiegels von 30 % CO_2 im Ausgangsgas an erfaßt und einschließlich des nach Beendigung des Prüfversuches aus dem Kontakt mittels heißem Xylol extrahierbaren Festparaffinanteils berücksichtigt. Letzterer Umstand beeinträchtigt allerdings zuweilen eine nachträgliche Beurteilung des Kontaktausbaues. Die bilanzmäßige Errechnung der Umsatzausbeuten sowohl aus den erhaltenen Anfällen als auch rückwärts aus den Methangehalten in den Ofenendgasen ist bei den Kleinversuchen, zumal infolge zu selten durchgeführter Gasanalysen (9 Öfen!), nicht befriedigend genau. Das Schwergewicht der Kontaktaktivitätsversuche liegt daher mehr auf qualitativer Seite.

III. Versuche über den Einfluß verschiedener Fahrbedingungen und Ofendimensionen auf die Synthese.

Verschiedene Gesichtspunkte waren in diesem Zusammenhange von Interesse: Beispielsweise der Einfluß der Kontaktalterung auf den Verlauf der Synthese bei konstanter Temperatur; der Einfluß der Rohrweite, der Kontaktbelastung, Kreislauführung des Synthesegases (Umwälzung) verschiedener Kontaktschichthöhen bei gleicher Belastung. Einfluß der Synthesegaszusammensetzung auf die Synthese unter besonderer Berücksichtigung CO-reicher Synthesegase, Einfluß der Reduktionsbedingungen des Katalysators und schließlich Einfluß der Synthesetemperatur auf den Verlauf der Synthese.

Die entsprechenden Versuche sind zum Teil noch in Arbeit, zum anderen Teil liegen bereits Ergebnisse vor. Die aufgeworfenen Probleme wurden teils in Me 245 in den Kleinöfen von Dr. Reisinger, zum Teil in Me 776 in halbtechnischen Öfen von Dr. Wintzer studiert. Die Versuche in Me 776 konnten naturgemäß, soweit es sich um die bilanzmäßige Verfolgung der Versuche dreht, genauer beurteilt werden. Daher lag das Schwergewicht dieser Versuche außer der Verfolgung der Alkoholerzeugung (die von Dr. Reisinger in Me 245 bearbeitet wurde) auch auf einer genauen Verfolgung der Ausbeuten bzw. Verluste infolge Methanbildung. Hierüber ist von Dr. Wintzer gesondert berichtet worden.

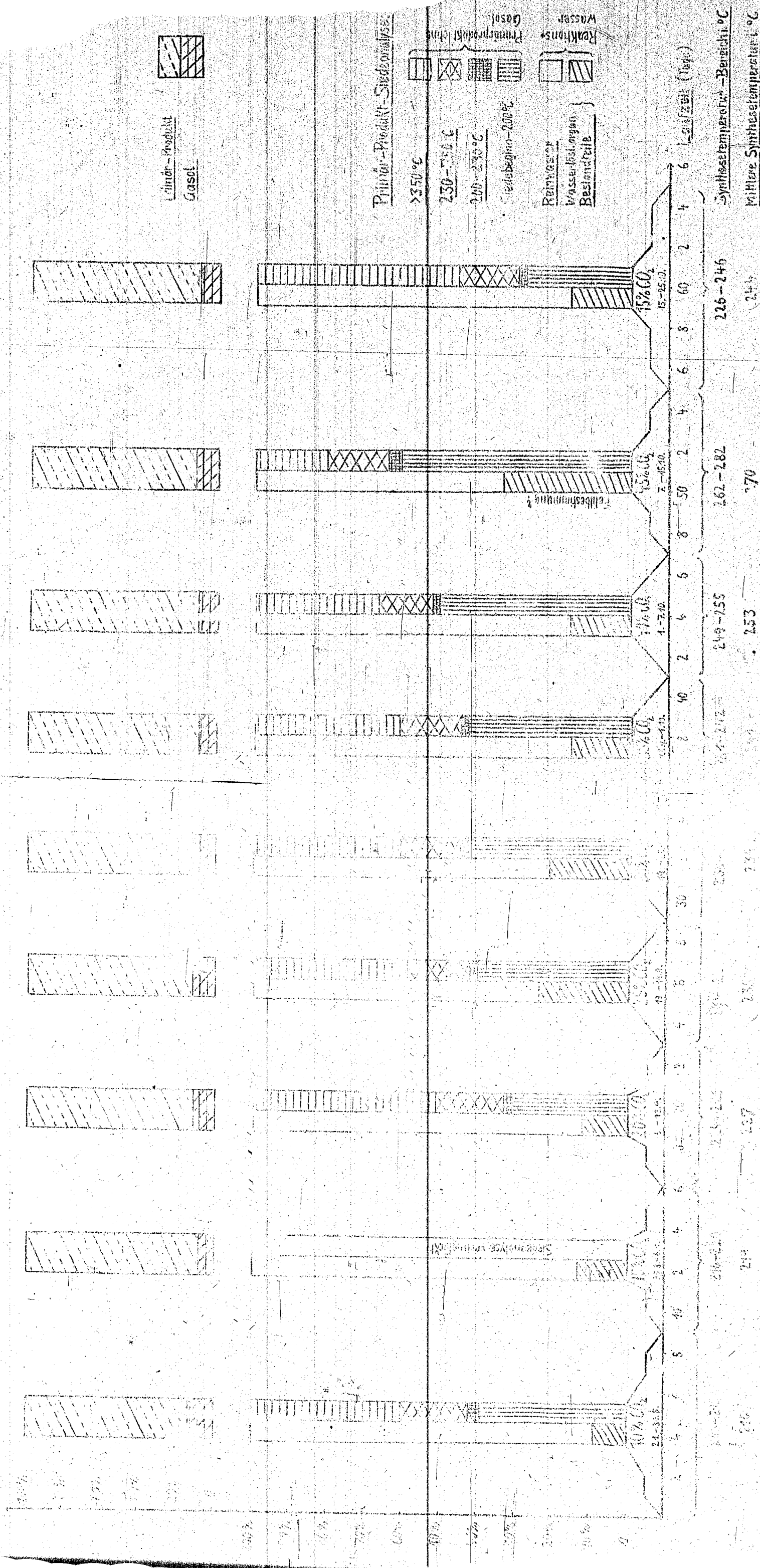
1.) Der Einfluß der Synthesetemperatur auf den Verlauf der Synthese.

Versuchsmaterial zu diesem Problem liegt im Versuch II/22 (Dr. Reisinger) vor. Versuch II/22 wurde im Kleinofen II in Me 245 (15 mm lichte Weite) unter den üblichen Bedingungen (200 cm³ Kontakt WK-17, Körnung 1 - 4 mm, Schichthöhe ca. 1,40 m bei 420°C mit Netzwasserstoffbelastung 1 : 100, 21 Tage lang reduziert, Synthesegasbelastung: C-Wassergas 1 : 300 bei 19 atü) ausgeführt und zwar so, daß die Synthesetemperatur über jeweils einen Zeitraum von etwa 8 Tagen soweit konstant gehalten wurde, daß ein konstanter CO₂-Gehalt im Ofenausgangsgas gewährleistet war. Nach Ablauf einer solchen Fahrperiode wurde die Synthesetemperatur soweit gesteigert, daß der CO₂-Spiegel um 5 % höher lag als bei der vorausgegangenen Fahrperiode. Auf diese Weise wurden die CO₂-Spiegel von 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45 % sowie die zugehörigen mittleren Synthesetemperaturen nach folgendem Schema ausgetestet:

Schaubild I

Einfluss der Syntex-Temperatur auf die Prozessleistung (evtl. vom Einfluss der Kontaktierung überlagert).

Versuch II/22 21.8. - 25.10.40.



135001586

CO ₂ -Gehalt im Ausgangsgas:	10	15	20	25	30	35	40	45 %
Synthesetemp.:	200-215	216-220	224-230	234-236	238-240	249-255	262-268	270 °C
Alkoholgehalt im Primärprodukt:	210	219	227	235	239	247	255	270 °C

Fürbrenner:

a) Einfluß auf die Produktverteilung (vgl. Schema I).

Mit steigender Synthesetemperatur bzw. steigendem CO₂-Gehalt im Ofenausgangsgas verschiebt sich die Zusammensetzung des Primärproduktes zu Gunsten der niedriger siedenden Anteile. Benzin- und Gasolanteil nehmen nach Maßgabe Schema I zu. Der Anteil an der "Oxofraktion" (230-350 °C) erfährt keine nennenswerte bzw. keine klar ersichtliche Veränderung, er bleibt praktisch konstant.

b) Einfluß auf die Alkoholgehalte im Primärprodukt (vgl. Schema II).

Der Einfluß der Synthesetemperatur auf den Gesamtgehalt des Primärproduktes einschließlich der reaktionswasserlöslichen organischen Bestandteile an Alkoholen ist nur insoweit eindeutig, daß mit etwa über 230 °C steigender Synthesetemperatur dieser Gehalt sinkt. Es ist wahrscheinlich, daß der aus dem Kurvendiagramm ersichtliche Anstieg des Alkoholgehalts mit steigenden Synthesetemperaturen von 200 - 230 °C, entsprechend einem CO₂-Spiegel im Endgas von 10, 15, 20 bis 25 % an einer flachen Maximum-Anfahranomalie ist, da schon öfter beobachtet wurde, daß die ersten Tage nach dem Anfahren der Alkoholgehalt etwas niedriger liegt, auch dann, wenn sofort die volle bisher übliche Produktionstemperatur entsprechend 30 % CO₂ angestrebt wurde.

c) Einfluß auf die spez. Ausbeute und die Umsatzausbeute. Auf Grund des erhaltenen Produktes einschließlich Gasol berechnet.

Tabelle Br. 1 veranschaulicht die Abhängigkeit dieser beiden Größen von der Synthesetemperatur bzw. der CO₂-Spiegel im Ofenausgangsgas in dem Sinne, daß die spez. Ausbeute mit steigenden Synthesetemperaturen sich sehr rasch einem Maximum bei ca. 250 °C (40 % CO₂ im Ofenausgangsgas) nähert, um dann abzusinken. Die Umsatzausbeuten sinken mit steigender Temperatur ab. Die Werte bei niedrigen Temperaturen können jedoch nicht genau angegeben werden, wegen der großen Fehlerquellen bei der Abscheidung der geringen Anfallmengen /m³ Gas und der Auf sättigung des Kontaktes mit Produkt. Die Umsatzausbeuten sinken mit steigenden Synthesetemperaturen, das heißt, die Verluste an Kohlenstoff infolge Methanbildung treten bereits bei Temperaturen von 240 °C merklich auf.

Tabelle 1

Mittlere Synthese- temp.	Synthese- temp.- Bereich	% CO ₂ im Ofenaus- gangsgas	spez. Ausbeute g/Nohn	Umsatz- ausbeute g/Nohn
210 (ca.)	200-215	10	48,7	-
219	216-220	15	61,6	-
227	224-228	20	81,4	-
235	234-236	25	97,6	147,1
239	238-239	30	106,7	151,9
241	241-242	35	111,3	145,6
253	249-255	40	117,9	139,0
270	262-282	45	114,0	127,6
244	226-246	15	70,3	117,0

+) Umsatzausbeuten sind im allgemeinen niedriger als in den größeren Öfen von Me 776 wegen der prozentual größeren Undichtigkeit- und Fehlermöglichkeiten.

Zusammenfassung:

Der Versuch II/22 hat als wesentlichstes Ergebnis die Klarheit darüber gebracht, daß eine möglichst hohe Alkoholausbeute (C-Zahl 8) nur bei tiefen Temperaturen (200 - 240°C) und bei geringen Gasumsätzen (Kontraktionen 40 %) erzielt werden kann. Dies scheint allgemeingültig, d.h. nicht an die Verwendung eines bestimmten Kontaktes gebunden zu sein. Berücksichtigt werden muß bei diesem über den langen Zeitraum von 65 Tagen währenden Versuch, daß ein gewisser Alterungseffekt der Laugebasse eintreten könnte, wie das z.B. am Anfang der Kurve 12 im Anhang II der Fall war. Über das Ausmaß dieses Effektes kann jedoch noch nicht gesagt werden.

Weitere Studien über die Abhängigkeit des Gärungsverlaufes von den Gärbedingungen werden im nächsten Bericht.

IV. Die chemische Natur der Primärkontakt-Primärprodukte.

1. Analytische Untersuchung eines "C60-61"-Produktes.

Die Aufarbeitung, bzw. die Untersuchung der Primärprodukte, erfolgte früher im Rahmen der Versuche zur Bannengewinnung nur durch eine grobe destillative Auflegung in die Fraktionen:

40 - 200°C	(Benzolfraktion)	Destillation unter Atmosphärendruck
200 - 230°C	(Zwischenfraktion)	
230 - 350°C	(sogen. "C60-Fraktion")	Destillation unter 0,2 mm Hg
350°C	(Rückstand)	

Die analytische Untersuchung der einzelnen Fraktionen ergab sich dabei in der Bestimmung der "C-Zahl", die man aus dem in Phosphorschwefelsäure löslichen Anteil herleitete, sowie in der Bestimmung der Vol. bzw. Dichte, sowie der Luftdr. Dichten.

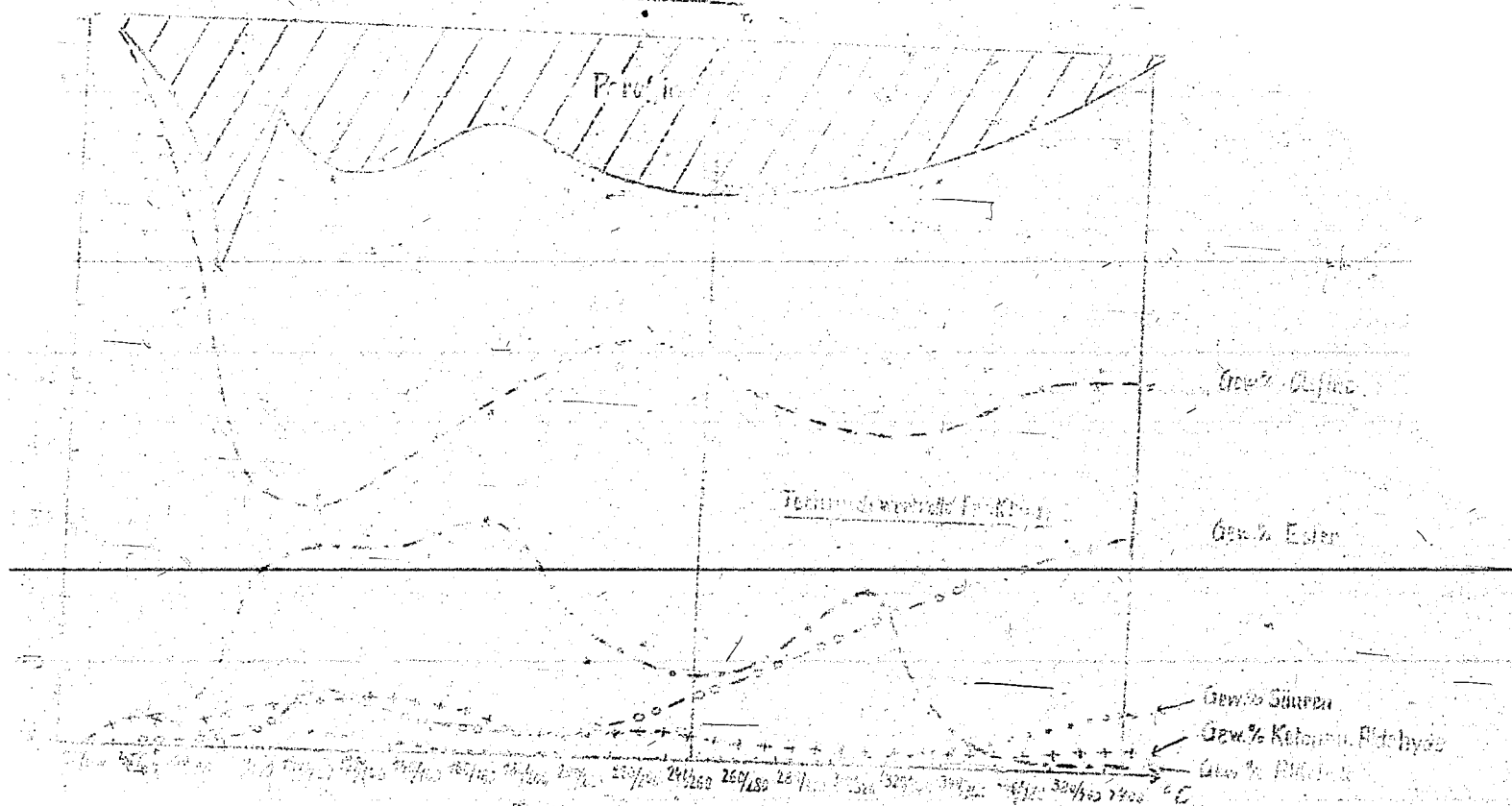
Während eingehender Untersuchung dieser Produkte wurden eine Reihe von analytischen Methoden neu eingeführt und den Eigenschaften unserer Produkte angepaßt. In diese zählten die Bestimmungen der Säure- Ester- Verseifungs- und Carbonylzahl. Die Bestimmungen wurden systematisch an Testgemischen bekannter Zusammensetzung und an unseren Primärproduktfraktionen erprobt, und fanden erstmals direkte Anwendung auf ein Primärprodukt des Glens 12 Versuch Nr. 3 (Dr. Winter), der unter der Aufsicht des Verfassers im vorliegenden Bericht für die Alkoholerzeugung als günstig angesehenen Standardbedingungen gefahren wurde: unter 25 auf mit C-Wassergas bei

135001589

einer Belastung von 1 : 400 und ca. 215°C (Röhrenofen mit 300 Röhren, 14 mm Ø, Katal-Körn.: 1-2 mm, Red.: 40 d bei 420°C, B = 1 : 1000). Dieses Primärprodukt wurde in einer Glasrektifizierkolonne (ca. 75 cm Höhe, 30 mm Ø, mit 5 mm Raschig-ringen gefüllt), in 20 zu 20° - Fraktionen zerlegt. Die Destillationsrückstände über 400°C wurden nicht mehr untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung aus der Zeit vom ... bis ... ist in Schaubild III veranschaulicht.

Produktzusammensetzung nach der früheren Aufarbeitung

Schaubild III



Es setzt sich ein solches Nickelkontakt-Primärprodukt in der Reihenfolge der Konzentrationen aus folgenden Körperklassen zusammen: Olefine, Alkohole, Paraffine, Ketone oder Aldehyde, Ester und Säuren. Dabei kann sich diese Reihenfolge je nach Fraktionsbereich etwas verschieben. Beispielsweise liegt die Esterkonzentration bei Fraktionen über 340°C über derjenigen der Alkohole, Säuren und Ketone oder Aldehyde. In allen Fraktionen jedoch liegt der Olefinegehalt an

135001590

zur Spitze

1. Alkohole:

Mit steigenden Temperaturbereichen nehmen die Alkoholkonzentrationen laufend zu und erreichen in den Fraktionen 100 - 120°C ($C_4 - C_7$) ein Maximum mit ca. 30% Alkoholkonzentration. Die fallen dann stark ab bis auf ca. 17% um nochmals ein Maximum in der Fraktion 300 - 320°C (ca. C_{15}) zu erreichen. In noch höheren Siedebereichen sind praktisch keine Alkohole mehr vorhanden.

2. Olefine:

Sehr olefinreich (nämlich über 80% Olefingehalt) sind die tiefen Fraktionen bei 60°C. Ihre Konzentration fällt mit steigenden Temperaturen sehr rasch auf ca. 33% in der Fraktion 100 - 120°C und steigt dann bis auf etwa den konstanten Wert von ca. 50% in allen Fraktionen von 200 - 400°C.

3. Ketone u. Aldehyde: Die höchsten Konzentrationen liegen im Fraktionsbereich 120 - 140°C mit 7 - 8%, um stetig zu fallen bis auf 2 - 3% in der Gegend um 400°C.

4. Ester:

Ihre Konzentrationen liegen über 6% in allen Fraktionen bis 240°C und steigen dann stetig zu einem Maximum von 34 Gew.% bei 400°C.

5. Säuren:

Ihre Konzentrationen haben ein flaches Maximum von 2% in den Fraktionen 100 - 140°C (Ameisen- Essigsäure u. Propionsäure) und steigen erst wieder in Siedebereichen oberhalb 320°C an zu einem Maximum von 8% bei etwa 400°C.

Paraffine:

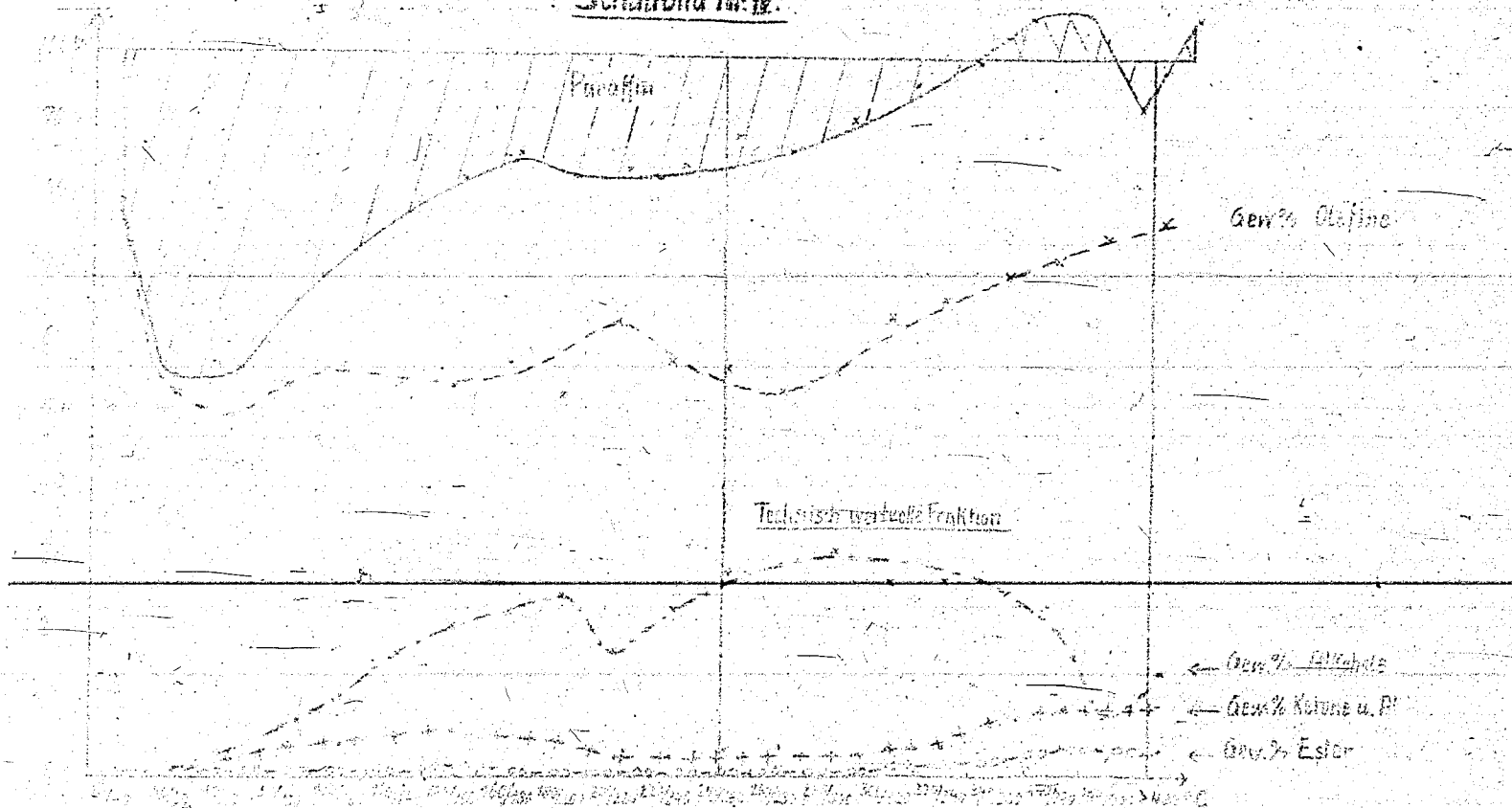
Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Summe des Olefin-, Ester-, Säuren-, Keton (aldehyd-) und Alkoholgehaltes in allen Fraktionsbereichen praktisch konstant bleibt und abgesehen von einem ganz flachen Minimum etwa bei 85% liegt. Hieraus ergibt sich ein ziemlich konstanter Paraffingehalt von ca. 15% in allen Fraktionen, wenn man annimmt, daß die sauerstoffhaltigen Produkte praktisch gesättigt sind.

135001591

Der starke Abfall der Alkoholkonzentrationen in den Siedebereichen oberhalb 320°C , sowie der starke Anstieg der Esterkonzentrationen (vergl. Konzentrationsdiagramm II) legte es nahe, an einen sekundären Alkoholverlust durch Veresterung während der Destillation zu denken. Es kam daher das nämliche Produkt nochmals zur Aufarbeitung, allerdings nach vorheriger Entseuerung durch methylalkoholische Kalilauge (vergl. Schaubild IV). Auf die versuchstechnischen Einzelheiten soll

Produktzusammensetzung nach der neuen Aufbereitungsart

Schaubild Nr. IV.



hier zwar nicht näher eingegangen werden, jedoch soll betont werden, daß die Vorbehandlung zu gewissen unvermeidbaren Verlusten im wesentlichen an tiefsiedenden (90°C), hauptsächlich methanollöslichen, also olefinreichen und leichtalkoholischen Bestandteilen führte. (Im Schaubild IV aus den tieferliegenden Alkohol- und Olefinkurven, sowie aus der breiteren Paraffinfläche ersichtlich!) Dies ist der Grund, warum die Zusammensetzung entsprechender Fraktionen bei beiden Aufbereitungsweisen nicht befriedigend übereinstimmt. Innerhalb zeigt ein Verle

der Alkohol-, Säuren- und Estergehalte der entsprechenden Fraktionen recht deutlich, das tatsächlich im Falle einer vor der Fraktionierung erfolgten Entsäuerung sekundär kaum ein Alkoholverlust infolge Veresterung eintritt. In diesen Fällen bleiben die Säurezahlen sowohl als auch die Esterzahlen sehr niedrig, wohingegen selbst die hohen Fraktionen noch beträchtliche Alkoholgehalte aufweisen, insbesondere in dem Siedebereich, die die technisch wertvollsten Alkohole enthalten. Diese Siedebereiche sind in den beiden Kurvendiagrammen II und III abgegrenzt hervorgehoben.

2. Paraffinverlackungsversuche durch Luftoxydation.

Auf der Suche nach einer praktischen Verwendungsmöglichkeit für unsere hochschmelzende Fischer-Paraffine wurde bereits vor den in Folgenden beschriebenen systematischen Versuchen erkannt, daß diese Paraffine bei der Oxydation mittels Luft unter geeigneten Bedingungen zu Produkten führen, die wachs- bis lackartige Konsistenz besitzen.

Dr. Wenzel und Dr. Winter fanden beispielsweise, daß man beim Erhitzen von Eisenblechen mit Paraffinüberzügen unter Luftzutritt lackartige Überzüge erreichen kann. Wie man von einer Einhaltung bestimmter Bedingungen bezüglich Temperatur, Lufteinwirkungsleiter und Beschaffenheit des Ausgangsparaffins zu optimalen Ansprüchen an einen Lacküberzug genügenden Überzügen kommen kann, war der Sinn unserer systematischen Untersuchungsreihe; es wurden zu diesem Zwecke eine große Zahl von Eisenblechen der Dimension $205 \times 31 \times 0,5$ mm in die Bäder von Paraffinen mit verschiedenen Schmelzpunkten getaucht und nach kurzen, gleichbefristeten Abtöpfen in einen Trockenschrank bei 150° und 170° über verschieden lange Zeitdauer dem Einfluß der Luft ausgesetzt.

Die hierbei erhaltenen Lacküberzüge wurden zunächst von uns einer groben (mangelhafter Prüfinstrumente) Beurteilung bezüglich Farbe, Glanz, Elastizität, Härte (Sparrprobe), Verdampfbarekeit des Paraffins während der Verlackung unterworfen. Hierbei ergab sich folgender Befund:

Es lassen sich sowohl bei 150° als auch bei 170° aus unseren Paraffinen durchaus brauchbare Lacküberzüge herstellen. Es scheinen jedoch nur Paraffine mit Schmelzpunkten oberhalb 84° C, insbesondere oberhalb 103° C günstig zu sein. Die zweck-

Die Lufttrocknungsdauer liegt zwischen 20 und 30 Stunden.

Die probelackierten Blechstreifen wurden außerdem Herrn Dr. Weidinger - Leuna zur sachgemäßen Beurteilung vorgelegt. Etwa 7 untersuchte Proben wurden von ihm günstig beurteilt und der Weiterverarbeitung für wert gehalten. Allerdings war zu beachten, daß durch die Art der Herstellung (Erhitzen der mit flüssigem Paraffin bedeckten Fläche) bei den untersuchten Proben die Dicke des Films nicht so gleichmäßig war, wie dies bei einem normalen Lackanstrich der Fall ist.

Es soll ferner vermerkt werden, daß Paraffinüberzüge auf Glasplatten unter den als geeignet befundenen Bedingungen nicht verlacken. Erst auf Zusatz von Mangan oder Eisen, metallisch oder als Oxyd oder von gewissen Mangan- oder Eisensalzen tritt die Verlackung in gewünschtem Maße ein.

Versuche zum Studium des Verlackungsvorganges.

Um größere Mengen von Produkt bei den verschiedensten Oxydationsstufen erfassen zu können, wurde eine besondere Apparatur dafür eingesetzt; der Sinn war, daß man den Quotienten aus der dem Sauerstoff ausgesetzten Oberfläche des Paraffins und seinem Volumen möglichst klein hielt und für eine dauernde Erneuerung der Oberfläche sorgte. Es sollte dadurch eine zu rasche Oberflächenoxydation verhindert werden.

Dieser Effekt erwartete man

1.) bei Verwendung einer langsam rotierenden Eisenwalze, die in einem Trocken schrank bei $150 - 170^{\circ}\text{C}$ mit ihrer unteren Hälfte in ein Paraffinbad tauchte und hieraus fortlaufend einen Paraffinfilm zog, der natürlich nach einer Umdrehung durch erneutes Eintauchen in das Bad wieder zerstört wurde, so daß die hierbei anoxydierten Massen mit noch fast unverbrauchtem Paraffin wieder vermischt wurden.

2.) beim Durchblasen von Luft durch Paraffin bei $150 - 170^{\circ}\text{C}$ mit und ohne Verdünnungsmittel.

In beiden Fällen zeigte sich, daß die Oxydation des Paraffins sich offenbar nicht bei einem erwünschten Zwischenstadium festhalten läßt. Sie verläuft dabei offenbar tagelang nur sehr langsam, was die langsame Dichte, Säurezahl und die Sauerstoffgehaltsteigerung zeigt, um dann plötzlich sehr schnell anzusteigen, wobei die Massen gallertartig werden und an der Walze bzw. an den Badwandungen

135001594

kleben bleiben.

Bei diesem Versuchsstadium wurden die Versuche unterbrochen und zugunsten dringenderer Arbeiten einstweilen zurückgestellt. Sie wurden zur weiteren Bearbeitung an Oppau bzw. Ludwigs übergeben (vergl. unsere Briefe v. 19.12.40).

Zusammenfassung

- 1.) Mit Kobaltkatalysatoren und Wassergas bei 10 atm wurden Alkoholgehalte von 22 - 27 % in den Fraktionen 200 - 350° erhalten, also weniger als mit unseren Eisenkatalysatoren.
- 2.) Es wurde gefunden, daß mit dem Eisenschmelzkontakt WZ 17 (Lehrer Ammoniakkontakt) beträchtliche Alkoholgehalte in den Fraktionprodukten erhalten werden konnten (25 - 35 % in der Fraktion 230 - 350°).
- 3.) Es wurde ein Füllungskontakt aus Fe-Al-Legierung ausgearbeitet, der den Schmelzkontakt in seine Wirksamkeit bezüglich Alkoholbildung noch übertrifft. Füllungen mit kleineren Mengen und Winkeln lieferten schlechtere Ergebnisse.
- 4.) Ein Eisenfüllungskatalysator mit geringen Nickelzusätzen lieferte einen hohen Anteil an niedrigen Alkoholen.
- 5.) Es wird eine Aufgliederung des Syntheseanfalls hinsichtlich der Fraktionen 100 bis 200° und deren Alkoholgehalt gegeben.
Niedrige Synthesetemperaturen begünstigen den Alkoholgehalt in den Fraktionen

- 6.) Beim Destillieren des Primäralkohols (Arbeitslsg. Nr. 15) sind Produktent-
fallene Mengen entgegenstehender Alkoholen durch Bestimmung der
Produkte vor der Destillation können die Alkoholanteile in den
intermediären Fraktionen (Arbeitslsg. Nr. 16) bestimmt werden.
- 7.) Es wird eine Gegenüberstellung der Werte des Destillatanteils und des
erzielten Produktanteils gegeben.

8.) Durch Erhitzen von hochschmelzenden Substanzen (Arbeitslsg. Nr. 17) an der Luft
kann eine lockartige Überzüge von allen Substanzen erhalten werden.

Die Arbeiten wurden von 1.9.1940 bis 13.9.1940 in der chemischen
Anstalt des Reiches für die Untersuchung von Sprengstoffen durchgeführt.

Dr. V. L. Schuler
Dr. Gieseler
Dr. Wirth
Dr. Eitel/Dr. Kautsky
Berichterstatter
Versuchsleiter