

3451 - 30/5.01 - 31

Niederschrift über Besprechung am 8.6.1943.

Anwesend: Dr. Heckel  
Dr. Lemke  
Dr. Roelen.

Roelen berichtete darüber, dass Martin die direkte Gewinnung von höheren Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff als eine wichtige Aufgabe bezeichnet, deren Lösung dringend in Angriff genommen werden müsse, damit nicht andere Stellen uns zuvorkämen, wie z.B. die I.G.

Es wurde vereinbart, dass Lemke die Versuche über die Propylaldehydherstellung zu Ende führt, sobald die im Gang befindlichen Versuche abgeschlossen werden können (Versuche einer kontinuierlichen Durchführung mit der vorhandenen Apparatur). Anschliessend soll Lemke auf dem Gebiet der Kohlenoxydhydrierung arbeiten, wobei besonders seine inzwischen gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet der apparativen Behandlung von höheren Drücken ausgenutzt werden sollen.

Heckel berichtete über den ~~unmittelbaren~~ Stand der unmittelbaren Gewinnung sauerstoffhaltiger Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Zur Zeit sind Versuche im Gange, um durch Erhöhung des Druckes von 20 auf 50 atü die Mengen der sauerstoffhaltigen Anteile zu erhöhen. Es wurde nun vereinbart, dass Lemke den bereits vor längerer Zeit von ihm aufgebauten Hochdruckofen bei 100 at und mit einem geeigneten Eisenkontakt in Betrieb nimmt mit dem Ziel, möglichst hohe Ausbeuten an höheren Alkoholen zu erhalten.

Es hat sich herausgestellt, dass die Anteile an sauerstoffhaltigen Produkten erhöht werden können dadurch, dass die Eisenkatalysatoren gewisse Zusätze wie z.B. Vanadium, Zr, Lantan usw. erhalten. Als Ausgangsmaterial für derartige Zusätze sind uns in der letzten Zeit einige Proben zugegangen (Vanadium von der G.f.M., Zr, Lantan von der Auerges. usw.). Es wurde vereinbart, dass die Brauchbarkeit dieser Materialien für die Herstellung von alkoholbildenden Eisenkontakten vordringlich in Angriff genommen werden soll.

Die Einbeziehung von Drücken bis zu 100 at erscheint neuerdings deswegen gerechtfertigt, weil nach Mitteilung von Asboth jetzt grosstechnisch für z.B. 100 at brauchbare Öfen hergestellt werden können, ohne Inanspruchnahme von Schmiedepressen und grossen Drehbänken. Derartige Ofenkörper werden aus dünnem Blech durch Umwickeln mit Stahldraht hergestellt. Versuchsrohre sind für die Erprobung im Forschungslabor bereits in Auftrag gegeben.

Ddr.: Ma.  
Hg.  
Fl.  
Lm.

Roelen

Über die unmittelbare Bildung von Alkoholen aus  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

Der chemische Charakter der Syntheseprodukte, ausgehend von  $\text{CO} + \text{H}_2$ , ist stark druckabhängig, wie schon frühzeitig festgestellt wurde. So erhielt Fischer bei 100 atü Druck und mehr vorwiegend ein Gemisch  $\text{O}_2$ -haltiger Verbindungen. Bei Normaldruck oder Mitteldruck entstehen dagegen fast reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Beimengungen von  $\text{O}_2$ -haltigen Verbindungen. Dies trifft insbesondere für das Arbeiten mit Kobaltkontakten zu. Auch bei Verwendung von Eisenkontakten entstehen im mittleren Druckbereich (10 - 20 atü) überwiegend reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Anteilen an  $\text{O}_2$ -haltigen Produkten. Der Sauerstoffgehalt der Eisenprodukte ist allerdings im Durchschnitt etwas grösser als der der Kobaltprodukte. Bei der Entwicklung der Eisenkontakte wurde stets daraufhin gearbeitet, möglichst völlig sauerstofffreie Produkte zu erhalten, da  $\text{O}_2$ -haltige Verbindungen stets zu einer Wertminderung der Syntheseprodukte führen und für viele Veredlungs- und Weiterverarbeitungsprozesse der primären Syntheseprodukte geradezu störend sind und durch einen besonderen Arbeitsgang entfernt werden müssen.

Der Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte nimmt allgemein mit steigendem Alkaligehalt des Kontaktes zu und geht parallel mit einer zunehmenden Verfärbung der Produkte (gelb, gelb-braun, braun, braun-schwarz). Eine genauere analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass neben Alkoholen auch Ester, Säuren und Aldehyde nachweisbar sind. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen bilden die Alkohole mengenmässig den Hauptanteil.

Die Menge von Alkoholen - als OH-Zahl bestimmt und auf Grund eines mittleren Molekulargewichtes errechnet - für die Benzin- und Mittelölfraktion bei verschiedenen Kontaktalkalitäten ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

$P_n$ -Wert	6,8	6,9	9,4
Restalkalität	2,54% $\text{K}_2\text{O}$ bez. Fe	4,62% $\text{K}_2\text{O}$	5,36% $\text{K}_2\text{O}$
Benzin ( $\text{C}_{4,5}$ ) %	2,0	2,6	17,3
Öl ( $\text{C}_{12}$ ) %	2,3	3,7	16,5

Die Zunahme des Alkoholanteiles mit steigender Kontaktalkalität ist sehr beachtlich, und es erscheint möglich, dass in dieser Richtung noch eine weitere Steigerung der Alkoholausbeute denkbar ist. Da diese Problemstellung bei den bisherigen Versuchen aber nicht gegeben war, sondern im Gegenteil ein möglichst geringer Alkoholgehalt der Produkte angestrebt wurde, ist in Bezug auf noch stärker alkalische Kontakte nichts bekannt. Auch die Anteile an Säuren, Ester und Aldehyden nehmen mit dem Alkaligehalt des Kontaktes zu.

Auch mit steigendem Druck nehmen die sauerstoffhaltigen Verbindungen zu, wie nachfolgende Tabelle zeigt: (Eisenkontakt, gerader Durchgang, Wassergas)

% O<sub>2</sub> bestimmt durch Verbrennung.

Druck atü	20	30	100
Fraktion - 200°C	6,49	6,56	14,27
200 - 320	2,84	3,59	6,72
320 - 460	1,50	2,54	4,62

Der O<sub>2</sub>-Gehalt steigt im Druckgebiet von 20 - 30 atü nur langsam an, erreicht bei 100 atü aber einen beachtlichen Wert. Leider wurden damals Einzelbestimmungen (NZ, VZ, OH-Z, CO-Z) nicht ausgeführt, aber es ist anzunehmen, dass auch unter diesen Bedingungen die Alkohole den Hauptteil bilden.

Mit steigender Temperatur nimmt die OH-Zahl der Syntheseprodukte ab. Bezüglich der Fahrweise konnte kein Unterschied in der OH-Zahl festgestellt werden.

Erhebliche Mengen an Alkoholen wurden auch beim Arbeiten mit acetylenhaltigem Gas erzielt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Kontakt: 100 Co - 5 ThO<sub>2</sub> - 8 MgO - 200 Kgr

Gasart: 90% Wassergas + 10% Acetylen

Druck: 10 atü

Hierbei wurde folgende Abhängigkeit der Alkoholbildung von der Reaktionstemperatur festgestellt:

% Alkohole (bestimmt als OH-Zahl)

Fraktionen:

Reakt.-Temp.	100 - 150°C	150 - 200°C	200 - 320°C
155°C	10	14	-
170°C	15	12	5
185°C	48	22	12

Der Alkoholgehalt steigt also mit zunehmender Reaktionstemperatur sehr erheblich. Allerdings dürfte dieser Methode nur sehr geringe praktische Bedeutung zukommen, da die Lebensdauer des Kontaktes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Bei 185°C war der Ofen bereits nach wenigen Stunden durch Kohlenstoffabscheidung vollständig verstopft. Ausserdem ist die Methan- und Gasbildung nach diesem Verfahren sehr hoch, so dass die tatsächliche Alkohölmenge, bezogen auf den Gesamtumsatz, wieder erheblich absinkt.

gez. Schenk.

Über die unmittelbare Bildung von Alkoholen aus  $CO+H_2$ .

Der chemische Charakter der Syntheseprodukte, ausgehend von  $CO+H_2$ , ist stark druckabhängig, wie schon frühzeitig festgestellt wurde. So erhielt Fischer bei 100 atü Druck und mehr vorwiegend ein Gemisch  $O_2$ -haltiger Verbindungen. Bei Normaldruck oder Mitteldruck entstehen dagegen fast reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Beimengungen von  $O_2$ -haltigen Verbindungen. Dies trifft insbesondere für das Arbeiten mit Kobaltkontakten zu. Auch bei Verwendung von Eisenkontakten entstehen im mittleren Druckbereich (10 - 20 atü) überwiegend reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Anteilen an  $O_2$ -haltigen Produkten. Der Sauerstoffgehalt der Eisenprodukte ist allerdings im Durchschnitt etwas grösser als der der Kobaltprodukte. Bei der Entwicklung der Eisenkontakte wurde stets daraufhin gearbeitet, möglichst völlig sauerstofffreie Produkte zu erhalten, da  $O_2$ -haltige Verbindungen stets zu einer Wertminderung der Syntheseprodukte führen und für viele Veredlungs- und Weiterverarbeitungsprozesse der primären Syntheseprodukte geradezu störend sind und durch einen besonderen Arbeitsgang entfernt werden müssen.

Der Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte nimmt allgemein mit steigendem Alkaligehalt des Kontaktes zu und geht parallel mit einer zunehmenden Verfärbung der Produkte (gelb, gelb-braun, braun, braun-schwarz). Eine genauere analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass neben Alkoholen auch Ester, Säuren und Aldehyde nachweisbar sind. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen bilden die Alkohole mengenmäßig den Hauptanteil.

Die Menge von Alkoholen - als OH-Zahl bestimmt und auf Grund eines mittleren Molekulargewichtes errechnet - für die Benzol- und Mittelölfraktion bei verschiedenen Kontaktalkalitäten ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

$P_H$ -Wert	6,8	6,9	9,4
Restalkalität	2,54% $K_2O$ bez. Fe	4,62% $K_2O$	5,36% $K_2O$
Benzol Öl	( $\frac{4,5}{12}$ ) %	2,6	17,3
	( $\frac{12}{12}$ ) %	3,7	16,5

Die Zunahme des Alkoholanteiles mit steigender Kontaktalkalität ist sehr beachtlich, und es erscheint möglich, dass in dieser Richtung noch eine weitere Steigerung der Alkoholausbeute denkbar ist. Da diese Problemstellung bei den bisherigen Versuchen aber nicht gegeben war, sondern im Gegenteil ein möglichst geringer Alkoholgehalt der Produkte angestrebt wurde, ist in Bezug auf noch stärker alkalische Kontakte nichts bekannt. Auch die Anteile an Säuren, Ester und Aldehyden nehmen mit dem Alkaligehalt des Kontaktes zu.

Auch mit steigendem Druck nehmen die sauerstoffhaltigen Verbindungen zu, wie nachfolgende Tabelle zeigt: (Eisenkontakt, gerader Durchgang, Wassergas)

% O<sub>2</sub> bestimmt durch Verbrennung.

Druck atü	20	30	100
Fraktion - 200°G	6,49	6,56	14,27
200 - 320	2,84	3,59	6,72
320 - 460	1,50	2,54	4,62

Der O<sub>2</sub>-Gehalt steigt im Druckgebiet von 20 - 30 atü nur langsam an, erreicht bei 100 atü aber einen beachtlichen Wert. Leider wurden damals Einzelbestimmungen (H<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>, OH-Z, CO-Z) nicht ausgeführt, aber es ist anzunehmen, dass auch unter diesen Bedingungen die Alkohole den Hauptteil bilden.

Mit steigender Temperatur nimmt die OH-Zahl der Syntheseprodukte ab. Bezüglich der Fahrweise konnte kein Unterschied in der OH-Zahl festgestellt werden.

Erhebliche Mengen an Alkoholen wurden auch beim Arbeiten mit Acetylen-haltigem Gas erzielt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Kontakt: 100 Co- 5 ThO<sub>2</sub>- 8 MgO- 200 Kgr

Gasart: 90% Wassergas + 10% Acetylen

Druck: 10 atü

Hierbei wurde folgende Abhängigkeit der Alkoholbildung von der Reaktionstemperatur festgestellt:

§ Alkohole (bestimmt als OH-Zahl)

Reakt.-Temp.	Fraktionen:		
	100 - 150°C	150 - 200°C	200 - 320°C
155°C	10	14	-
170°C	15	12	5
185°C	48	22	12

Der Alkoholgehalt steigt also mit zunehmender Reaktionstemperatur sehr erheblich. Allerdings dürfte dieser Methode nur sehr geringe praktische Bedeutung zukommen, da die Lebensdauer des Kontaktes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Bei 185°C war der Ofen bereits nach wenigen Stunden durch Kohlenstoffabscheidung vollständig verstopft. Ausserdem ist die Methan- und Gasolbildung nach diesem Verfahren sehr hoch, so dass die tatsächliche Alkoholmenge, bezogen auf den Gesamtumsatz, wieder erheblich absinkt.

gez. Schenk.

Durchschrif

Über die unmittelbare Bildung von Alkoholen aus  $CO+H_2$ .

Der chemische Charakter der Syntheseprodukte, ausgehend von  $CO+H_2$ , ist stark druckabhängig, wie schon frühzeitig festgestellt wurde. So erhielt Fischer bei 100 atü Druck und mehr vorwiegend ein Gemisch  $O_2$ -haltiger Verbindungen. Bei Normaldruck oder Mitteldruck entstehen dagegen fast reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Beimengungen von  $O_2$ -haltigen Verbindungen. Dies trifft insbesondere für das Arbeiten mit Kobaltkontakten zu. Auch bei Verwendung von Eisenkontakten entstehen im mittleren Druckbereich (10 - 20 atü) überwiegend reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Anteilen an  $O_2$ -haltigen Produkten. Der Sauerstoffgehalt der Eisenprodukte ist allerdings im Durchschnitt etwas grösser als der der Kobaltprodukte. Bei der Entwicklung der Eisenkontakte wurde stets daraufhin gearbeitet, möglichst völlig sauerstofffreie Produkte zu erhalten, da  $O_2$ -haltige Verbindungen stets zu einer Wertminderung der Syntheseprodukte führen und für viele Veredlungs- und Weiterverarbeitungsprozesse der primären Syntheseprodukte geradezu störend sind und durch einen besonderen Arbeitsgang entfernt werden müssen.

Der Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte nimmt allgemein mit steigendem Alkaligehalt des Kontaktes zu und geht parallel mit einer zunehmenden Verfärbung der Produkte (gelb, gelb-braun, braun, braun-schwarz). Eine genauere analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass neben Alkoholen auch Ester, Säuren und Aldehyde nachweisbar sind. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen bilden die Alkohole mengenmässig den Hauptanteil.

Die Menge von Alkoholen - als OH-Zahl bestimmt und auf Grund eines mittleren Molekulargewichtes errechnet - für die Bensen- und Mittelölfraktion bei verschiedenen Kontaktalkalitäten ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

$P_h$ -Wert	6,8	6,9	9,4
Restalkalität	2,54% $K_2O$ bez. Fe	4,62% $K_2O$	5,36% $K_2O$
Benzin ( $\frac{O}{C_{12}H_{22}}$ ) %	2,0	2,6	17,3
Ol ( $\frac{O}{C_{12}H_{22}}$ ) %	2,3	3,7	16,5

Durchschnitt

Die Zunahme des Alkoholanteiles mit steigender Kontaktalkalität ist sehr beachtlich, und es erscheint möglich, dass in dieser Richtung noch eine weitere Steigerung der Alkoholausbeute denkbar ist. Da diese Problemstellung bei den bisherigen Versuchen aber nicht gegeben war, sondern im Gegenteil ein möglichst geringer Alkoholgehalt der Produkte angestrebt wurde, ist in Bezug auf noch stärker alkalische Kontakte nichts bekannt. Auch die Anteile an Säuren, Ester und Aldehyden nehmen mit dem Alkaligehalt des Kontaktes zu.

Auch mit steigendem Druck nehmen die sauerstoffhaltigen Verbindungen zu, wie nachfolgende Tabelle zeigt: (Eisenkontakt, gerader Durchgang, Wassergas)

% O<sub>2</sub> bestimmt durch Verbrennung.

Druck atü	20	30	100
Fraktion - 200°C	6,49	6,56	14,27
200 - 320	2,84	3,59	6,72
320 - 460	1,50	2,54	4,62

Der O<sub>2</sub>-Gehalt steigt im Druckgebiet von 20 - 30 atü nur langsam an, erreicht bei 100 atü aber einen beachtlichen Wert. Leider wurden damals Einzelbestimmungen (N<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>, OH-Z, CO-Z) nicht ausgeführt, aber es ist anzunehmen, dass auch unter diesen Bedingungen die Alkohole den Hauptteil bilden.

Mit steigender Temperatur nimmt die OH-Zahl der Syntheseprodukte ab. Bezüglich der Fahrweise konnte kein Unterschied in der OH-Zahl festgestellt werden.

Erhebliche Mengen an Alkoholen wurden auch beim Arbeiten mit Acetylen-haltigem Gas erzielt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Kontakt: 100 Co- 5 ThO<sub>2</sub>- 8 MgO- 200 Kgr

Gasart: 90% Wassergas + 10% Acetylen

Druck: 10 atü

Hierbei wurde folgende Abhängigkeit der Alkoholbildung von der Reaktionstemperatur festgestellt:

§ Alkohole (bestimmt als OH-Zahl)

Fractionen:

Reakt.-Temp.	100 - 150°C	150 - 200°C	200 - 320°C
155°C	10	14	-
170°C	15	12	5
185°C	48	22	12

Der Alkoholgehalt steigt also mit zunehmender Reaktionstemperatur sehr erheblich. Allerdings dürfte dieser Methode nur sehr geringe praktische Bedeutung zukommen, da die Lebensdauer des Kontaktes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Bei 185°C war der Ofen bereits nach wenigen Stunden durch Kohlenstoffabscheidung vollständig verstopft. Ausserdem ist die Methan- und Gasbildung nach diesem Verfahren sehr hoch, so dass die tatsächliche Alkoholmenge, bezogen auf den Gesamtumsatz, wieder erheblich absinkt.

gez. Schenk.

Über die unmittelbare Bildung von Alkoholen aus  $CO+H_2$ .

Der chemische Charakter der Syntheseprodukte, ausgehend von  $CO+H_2$ , ist stark druckabhängig, wie schon frühzeitig festgestellt wurde. So erhielt Fischer bei 100 atü Druck und mehr vorwiegend ein Gemisch  $O_2$ -haltiger Verbindungen. Bei Normaldruck oder Mitteldruck entstehen dagegen fast reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Beimengungen von  $O_2$ -haltigen Verbindungen. Dies trifft insbesondere für das Arbeiten mit Kobaltkontakten zu. Auch bei Verwendung von Eisenkontakten entstehen im mittleren Druckbereich (10 - 20 atü) überwiegend reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Anteilen an  $O_2$ -haltigen Produkten. Der Sauerstoffgehalt der Eisenprodukte ist allerdings im Durchschnitt etwas grösser als der der Kobaltprodukte. Bei der Entwicklung der Eisenkontakte wurde stets daraufhin gearbeitet, möglichst völlig sauerstofffreie Produkte zu erhalten, da  $O_2$ -haltige Verbindungen stets zu einer Wertminderung der Syntheseprodukte führen und für viele Veredelungs- und Weiterverarbeitungsprozesse der primären Syntheseprodukte geradezu störend sind und durch einen besonderen Arbeitsgang entfernt werden müssen.

Der Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte nimmt allgemein mit steigendem Alkaligehalt des Kontaktes zu und geht parallel mit einer zunehmenden Verfärbung der Produkte (gelb, gelb-braun, braun, braun-schwarz). Eine genauere analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass neben Alkoholen auch Ester, Säuren und Aldehyde nachweisbar sind. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen bilden die Alkohole mengenmässig den Hauptanteil.

Die Menge von Alkoholen - als OH-Zahl bestimmt und auf Grund eines mittleren Molekulargewichtes errechnet - für die Benzol- und Mittelfraktion bei verschiedenen Kontaktalkalitäten ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

$P_H$ -Wert	6,8	6,9	9,4
Restalkalität	2,54% $K_2O$ bez. Fe	4,62% $K_2O$	5,36% $K_2O$
Alkohol	Benzin (C) %	2,0	2,6
	Ol ( $0\frac{1}{2}$ ) %	2,3	3,7
			17,3
			16,5

Durchschrift

1 2 -

Die Zunahme des Alkoholanteiles mit steigender Kontaktalkalität ist sehr beachtlich, und es erscheint möglich, dass in dieser Richtung noch eine weitere Steigerung der Alkoholausbeute denkbar ist. Da diese Problemstellung bei den bisherigen Versuchen aber nicht gegeben war, sondern im Gegenteil ein möglichst geringer Alkoholgehalt der Produkte angestrebt wurde, ist in Bezug auf noch stärker alkalische Kontakte nichts bekannt. Auch die Anteile an Säuren, Ester und Aldehyden nehmen mit dem Alkaligehalt des Kontaktes zu.

Auch mit steigendem Druck nehmen die sauerstoffhaltigen Verbindungen zu, wie nachfolgende Tabelle zeigt: (Eisenkontakt, gerader Durchgang, Wassergas)

% O<sub>2</sub> bestimmt durch Verbrennung.

Druck atü	20	30	100
Fraktion - 200°G	6,49	6,56	14,27
200 - 320	2,84	3,59	6,72
320 - 460	1,50	2,54	4,62

Der O<sub>2</sub>-Gehalt steigt im Druckgebiet von 20 - 30 atü nur langsam an, erreicht bei 100 atü aber einen beachtlichen Wert. Leider wurden damals Einzelbestimmungen (N<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>, OH-Z, CO-Z) nicht ausgeführt, aber es ist anzunehmen, dass auch unter diesen Bedingungen die Alkohole den Hauptteil bilden.

Mit steigender Temperatur nimmt die OH-Zahl der Syntheseprodukte ab. Bezüglich der Fahrweise konnte kein Unterschied in der OH-Zahl festgestellt werden.

Erhebliche Mengen an Alkoholen wurden auch beim Arbeiten mit Acetylen-haltigem Gas erzielt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Kontakt: 100 Co - 5 ThO<sub>2</sub> - 8 MgO - 200 Kgr  
Gasart: 90% Wassergas + 10% Acetylen  
Druck: 10 atü

Hierbei wurde folgende Abhängigkeit der Alkoholbildung von der Reaktionstemperatur festgestellt:

g Alkohole (bestimmt als OH-Zahl)

Fraktionen:

Reakt.-Temp.	100 - 150°C	150 - 200°C	200 - 320°C
155°C	10	14	-
170°C	15	12	5
185°C	48	22	12

Der Alkoholgehalt steigt also mit zunehmender Reaktionstemperatur sehr erheblich. Allerdings dürfte dieser Methode nur sehr geringe praktische Bedeutung zukommen, da die Lebensdauer des Kontaktes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Bei 185°C war der Ofen bereits nach wenigen Stunden durch Kohlenstoffabscheidung vollständig verstopft. Ausserdem ist die Methan- und Gasolbildung nach diesem Verfahren sehr hoch, so dass die tatsächliche Alkoholmenge, bezogen auf den Gesamtumsatz, wieder erheblich absinkt.

ges. Schenk.

Über die unmittelbare Bildung von Alkoholen aus  $CO+H_2$ .

Der chemische Charakter der Syntheseprodukte, ausgehend von  $CO+H_2$ , ist stark druckabhängig, wie schon frühzeitig festgestellt wurde. So erhielt Fischer bei 100 atü Druck und mehr vorwiegend ein Gemisch  $O_2$ -haltiger Verbindungen. Bei Normaldruck oder Mitteldruck entstehen dagegen fast reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Beimengungen von  $O_2$ -haltigen Verbindungen. Dies trifft insbesondere für das Arbeiten mit Kobaltkontakten zu. Auch bei Verwendung von Eisenkontakten entstehen im mittleren Druckbereich (10 - 20 atü) überwiegend reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Anteilen an  $O_2$ -haltigen Produkten. Der Sauerstoffgehalt der Eisenprodukte ist allerdings im Durchschnitt etwas grösser als der der Kobaltprodukte. Bei der Entwicklung der Eisenkontakte wurde stets daraufhin gearbeitet, möglichst völlig sauerstofffreie Produkte zu erhalten, da  $O_2$ -haltige Verbindungen stets zu einer Verminderung der Syntheseprodukte führen und für viele Veredlungs- und Weiterverarbeitungsprozesse der primären Syntheseprodukte geradezu störend sind und durch einen besonderen Arbeitsgang entfernt werden müssen.

Der Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte nimmt allgemein mit steigendem Alkaligehalt des Kontaktes zu und geht parallel mit einer zunehmenden Verfärbung der Produkte (gelb, gelb-braun, braun, braun-schwarz). Eine genauere analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass neben Alkoholen auch Ester, Säuren und Aldehyde nachweisbar sind. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen bilden die Alkohole mengenmässig den Hauptanteil.

Die Menge von Alkoholen - als OH-Zahl bestimmt und auf Grund eines mittleren Molekulargewichtes errechnet - für die Benzin- und Mittelölfraction bei verschiedenen Kontakthalftäten ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

$P_n$ -Wert	6,8	6,9	9,4
Restalkalität	2,54% $K_2O$ bez. Fe	4,62% $K_2O$	5,36% $K_2O$
OH (0,12) %	2,0	2,6	17,3
	2,3	3,7	16,5

Die Zunahme des Alkoholanteiles mit steigender Kontaktalkalität ist sehr beachtlich, und es erscheint möglich, dass in dieser Richtung noch eine weitere Steigerung der Alkoholausbeute denkbar ist. Da diese Problemstellung bei den bisherigen Versuchen aber nicht gegeben war, sondern im Gegenteil ein möglichst geringer Alkoholgehalt der Produkte angestrebt wurde, ist in Bezug auf noch stärker alkalische Kontakte nichts bekannt. Auch die Anteile an Säuren, Ester und Aldehyden nehmen mit dem Alkaligehalt des Kontaktes zu.

Auch mit steigendem Druck nehmen die sauerstoffhaltigen Verbindungen zu, wie nachfolgende Tabelle zeigt: (Eisenkontakt, gerader Durchgang, Wassergas)

$\% \text{ O}_2$  bestimmt durch Verbrennung.

Druck atü	20	30	100
Fraktion -- 200°C	6,49	6,56	14,27
200 - 320	2,84	3,59	6,72
320 - 460	1,50	2,54	4,62

Der  $\text{O}_2$ -Gehalt steigt im Druckgebiet von 20 - 30 atü nur langsam an, erreicht bei 100 atü aber einen beachtlichen Wert. Leider wurden damals Einzelbestimmungen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{V}_2$ ,  $\text{OH-Z}$ ,  $\text{CO-Z}$ ) nicht angeführt, aber es ist anzunehmen, dass auch unter diesen Bedingungen die Alkohole den Hauptteil bilden.

Mit steigender Temperatur nimmt die OH-Zahl der Syntheseprodukte ab. Bezüglich der Fahrweise konnte kein Unterschied in der OH-Zahl festgestellt werden.

Erhebliche Mengen an Alkoholen wurden auch beim Arbeiten mit Acetylen-haltigen Gas erzielt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Kontakt: 100 Co- 5  $\text{ThO}_2$ - 8  $\text{K}_2\text{O}$ - 200 Kgr  
Gasart: 90% Wassergas + 10% Acetylen  
Druck: 10 atü

Hierbei wurde folgende Abhängigkeit der Alkoholbildung von der Reaktionstemperatur festgestellt:

g Alkohole (bestimmt als OH-Zahl)

Fractionen:

Reakt.-Temp.	100 - 150°C	150 - 200°C	200 - 320°C
155°C	10	14	-
170°C	15	12	5
185°C	48	22	12

Der Alkoholgehalt steigt also mit zunehmender Reaktionstemperatur sehr erheblich. Allerdings dürfte dieser Methode nur sehr geringe praktische Bedeutung zukommen, da die Lebensdauer des Kontaktes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Bei 185°C war der Ofen bereits nach wenigen Stunden durch Kohlenstoffabscheidung vollständig verstopft. Ausserdem ist die Methan- und Gasolbildung nach diesem Verfahren sehr hoch, so dass die tatsächliche Alkoholmenge, bezogen auf den Gesamtumsatz, wieder erheblich absinkt.

gez. Schenk.

Über die unmittelbare Bildung von Alkoholen aus  $CO+H_2$ .

Der chemische Charakter der Syntheseprodukte, ausgehend von  $CO+H_2$ , ist stark druckabhängig, wie schon frühzeitig festgestellt wurde. So erhielt Fischer bei 100 atü Druck und mehr vorwiegend ein Gemisch  $O_2$ -haltiger Verbindungen. Bei Normaldruck oder Mitteldruck entstehen dagegen fast reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Beimengungen von  $O_2$ -haltigen Verbindungen. Dies trifft insbesondere für das Arbeiten mit Kobaltkontakten zu. Auch bei Verwendung von Eisenkontakten entstehen im mittleren Druckbereich (10 - 20 atü) überwiegend reine Kohlenwasserstoffe mit nur geringen Anteilen an  $O_2$ -haltigen Produkten. Der Sauerstoffgehalt der Eisenprodukte ist allerdings im Durchschnitt etwas grösser als der der Kobaltprodukte. Bei der Entwicklung der Eisenkontakte wurde stets daraufhin gearbeitet, möglichst völlig sauerstofffreie Produkte zu erhalten, da  $O_2$ -haltige Verbindungen stets zu einer Verwitterung der Syntheseprodukte führen und für viele Veredlungs- und Weiterverarbeitungsprozesse der primären Syntheseprodukte geradezu störend sind und durch einen besonderen Arbeitsgang entfernt werden müssen.

Der Sauerstoffgehalt der Syntheseprodukte nimmt allgemein mit steigendem Alkaligehalt des Kontaktes zu und geht parallel mit einer zunehmenden Verfärbung der Produkte (gelb-, gelb-braun-, braun-, braun-schwarz). Eine genauere analytische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, dass neben Alkoholen auch Ester, Säuren und Aldehyde nachweisbar sind. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen bilden die Alkohole mengenmässig den Hauptanteil.

Die Menge von Alkoholen - als OH-Zahl bestimmt und auf Grund eines mittleren Molekulargewichtes errechnet - für die Benzol- und Mittelölfraktion bei verschiedenen Kontaktalkalitäten ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

$F_1$ -Wert	6,8	6,9	9,4
Restalkalität	2,54% $K_2O$ bez. Fe	4,62% $K_2O$	5,36% $K_2O$
Benzin ( $\frac{0,5}{0,1}$ ) %	2,0	2,6	17,3
	2,3	3,7	16,5

Die Zunahme des Alkoholanteiles mit steigender Kontaktalkalität ist sehr beachtlich, und es erscheint möglich, dass in dieser Richtung noch eine weitere Steigerung der Alkoholausbeute denkbar ist. Da diese Problemstellung bei den bisherigen Versuchen aber nicht gegeben war, sondern im Gegenteil ein möglichst geringer Alkoholgehalt der Produkte angestrebt wurde, ist in Bezug auf noch stärker alkalische Kontakte nichts bekannt. Auch die Anteile an Säuren, Ester und Aldehyden nehmen mit dem Alkaligehalt des Kontaktes zu.

Auch mit steigendem Druck nehmen die sauerstoffhaltigen Verbindungen zu, wie nachfolgende Tabelle zeigt: (Eisenkontakt, gerader Durchgang, Wassergas)

% O<sub>2</sub> bestimmt durch Verbrennung.

Druck atü	20	30	100
Fraktion - 200°C	6,49	6,56	14,27
200 - 320	2,84	3,59	6,72
320 - 460	1,50	2,54	4,62

Der O<sub>2</sub>-Gehalt steigt im Druckgebiet von 20 - 30 atü nur langsam an, erreicht bei 100 atü aber einen beachtlichen Wert. Leider wurden damals Einzelbestimmungen (H<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>, OH-Z, CO-Z) nicht ausgeführt, aber es ist anzunehmen, dass auch unter diesen Bedingungen die Alkohole den Hauptteil bilden.

Mit steigender Temperatur nimmt die OH-Zahl der Syntheseprodukte ab. Bezüglich der Fahrweise konnte kein Unterschied in der OH-Zahl festgestellt werden.

Erhebliche Mengen an Alkoholen wurden auch beim Arbeiten mit acetylenhaltigem Gas erzielt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Kontakt: 100 Co- 5 ThO<sub>2</sub>- 8 MgO- 200 Kgr

Gasart: 90% Wassergas + 10% Acetylen

Druck: 10 atü

Hierbei wurde folgende Abhängigkeit der Alkoholbildung von der Reaktionstemperatur festgestellt:

§ Alkohole (bestimmt als OH-Zahl)

Fractionen:

Reakt.-Temp.	100 - 150°C	150 - 200°C	200 - 320°C
155°C	10	14	-
170°C	15	12	5
185°C	48	22	12

Der Alkoholgehalt steigt also mit zunehmender Reaktionstemperatur sehr erheblich. Allerdings dürfte dieser Methode nur sehr geringe praktische Bedeutung zukommen, da die Lebensdauer des Kontaktes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Bei 185°C war der Ofen bereits nach wenigen Stunden durch Kohlenstoffabscheidung vollständig verstopft. Ausserdem ist die Methan- und Gasolbildung nach diesem Verfahren sehr hoch, so dass die tatsächliche Alkoholmenge, bezogen auf den Gesamtumsatz, wieder erheblich absinkt.

gez. Schenk.