

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf
Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-96

30/908 Ra

Aufgabe : 628

Aufgabe : Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H₂

Bearbeiter: Breywisch, Geiseler

Stand am 1. Juni 1943

Syntheseöfen: (Dr. Breywisch)

In der Berichtszeit wurde der Ofen 2 (14 mm-Röhrenofen mit 700 l Kontakt) angefahren. Es wurde erstmalig ein feinkörniger Kontakt (0,3 - 1 mm gegenüber 1 - 2 mm Korngröße bei bisherigen Versuchen) verwendet. Die Schichthöhe betrug 4 m. Entsprechend den Kleinversuchen in Me 776 ergab sich bei gleichem Umsatz eine um etwa 10° tiefer liegende Fahrtemperatur. Der Ofen wurde dann als zweite Stufe hinter Ofen 4 (700 l Inhalt 1-2 mm-Kontaktkorn) geschaltet mit Zwischenabscheidung der Produkte aber ohne Herausnahme der Kohlensäure. In Übereinstimmung mit Kleinversuchen, die mit Kreislaufgas gefahren wurden, ergab sich, dass die Kohlensäure nur als Inertgas wirkt und keinerlei Schädigung des Kontaktes oder merkbare Erhöhung der Fahrtemperatur mit sich bringt.

Der in der vorigen Berichtszeit erstmalig in Betrieb genommene Plattenofen (2,5 m³ Inhalt) wurde durch Extraktion vom Paraffin befreit. Mit dem Ausbau des Kontaktes wurde begonnen. Nach den bisherigen Ergebnissen würden für den Ausbau des Kontaktes etwa 250 Arbeitsstunden benötigt werden. Von diesem Gesichtspunkt aus ist demnach die Verwendung von Plattenöfen, wie sie in den Fischer-Anlagen üblich sind, für die Synthese mit Schmelzkontakten sehr nachteilig gegenüber den im Laufe des letzten Jahres in Leuna entwickelten Ofen, der aus einem System von Kühlröhren ohne Verwendung von Platten besteht.

Korrosion

Es wurden nunmehr alle Öfen an der Stelle, wo das heiße Gas-Produkt-Gemisch in den Heißabscheider eintritt, mit einer Tauchung versehen, die mit Natronlauge oder einer Sodalösung gespeist wird. Da sich die Soda infolge des CO₂-Gehalts im Gas (15 - 25 %) zu Bikarbonat umsetzt, werden die Säuren nicht quantitativ herausgenommen. In den Produkten der zweiten Kühlstufe wird stets eine Säurezahl von 0,2 - 0,8 (gegenüber 10 - 20 ohne Alkalizusatz) gefunden. Korrosionen wurden jedoch in keinem Falle beobachtet. Die Wäsche wurde bei einer Temperatur von 110 - 130° vorgenommen.

I. Kleintechnische Versuche in Me 776: (Dr. Geiseler)

1. Benzin-Synthese-Umwälzfahrweise

Der in der vergangenen Berichtszeit unter Synolbedingungen angefahrene Ofen 20 (Wälzgasversuch) wurde nach einer Laufzeit von etwa 2 Monaten auf Benzinbedingungen umgestellt. Zunächst sollte festgestellt werden, wie bei extremen Synthese-Bedingungen (weitgehende Umsetzung des eingeführten Frischgases bei möglichst hohem Umsatz) die Ausbeute im Hinblick auf den Flüssiganfall und auf die Vergasung aussieht, wie das Produkt zusammengesetzt ist und wie sich die Aktivität des Kontaktes mit der Laufzeit ändert.

Bei einer Eingangsbelastung von 1:500 und einem Umsatz von 1:350 (69 % des Frischgases bezogen auf CO + H₂ werden umgesetzt) arbeitet der Kontakt bei 200°. Der nicht in das Reaktionsprodukt eingebaute Sauerstoff des Kohlenoxyds wird zu 30 % durch Kohlensäure und zu 47 % durch das Reaktionswasser ausgeschieden. 30 % des umgesetzten Gases werden in Methan übergeführt. Die Flüssigausbeute beträgt etwa 135 g/m³ umgesetztes Gas. Die Produktzusammensetzung veranschaulicht die nachstehende Tabelle 1.

Tabelle 1

Fraktion	Gew.-% Frakt.-Anteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
28-200	73,5	44,7	40,7
-230	0,8	22,7	33,2
-350	12,4	32,3	45,5
-400	3,0	27,8	26,0
>400	10,3	-	-

2. Benzin-Synthese mit Umwälzung - Einstufige Fahrweise

Der Ofen 21 wurde als zweiter für die Wälzgasfahrweise umgebaut. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen so geblieben wie sie für den Ofen 20 beschrieben wurde, nur befindet sich zwischen Gebläse und Kaltabscheider ein Zentrifugalabscheider, um das durch Nebelbildung mitgerissene Flüssigprodukt niederzuschlagen. Der Heißabscheider wird jetzt mit Höchstdruckdampf beheizt; die in ihm anfallenden hochsiedenden Anteile haben einen Tropfpunkt von etwa 114°. Der Ofen wurde unter Benzinbedingungen angefahren und zwar soll studiert werden, wie die Synthesebedingungen gewählt werden müssen, wenn der größte Teil des Frischgases (etwa 85-90 % des CO + H₂-Gemisches) umgesetzt werden soll und ein möglichst hoher Umsatz erstrebt wird (Fahrweise in 1 Stufe). Der Ofen fährt zur Zeit bei einer Temperatur von 196°. Bei einer Eingangsbelastung von 1:200 und einem Umsatz von 1:160 setzt er etwa 85 % des CO + H₂-Gemisches um. Etwa 35 % des nicht in die organischen Produkte eingehenden Sauerstoffs des Kohlenoxyds wird in Form von Kohlensäure und 50 % in Form von Wasser ausgeschieden. Die Flüssigausbeute beträgt im Mittel 140 g/m³ umgesetztes Gas, das Abgas enthält etwa 40 % CO₂ und 10 % des umgesetzten Gases werden in Methan übergeführt. Als Synthesegas dient ein Gemisch aus O-Wassergas und Methanol-Frischgas, das so zusammengesetzt ist, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff bei den gegebenen Bedingungen im Abgas im Verhältnis 1:1 vorliegen. Das Gemisch wurde aus dem Grunde so gewählt, weil verhindert werden soll, daß eine von den beiden Komponenten angereichert wird und einer weitgehenden Umsetzung des Gases Einhalt geboten wird. Das Kaltabscheiderprodukt hat nachfolgende Zusammensetzung (Tab.2):

Tabelle 2

Fraktion	Gew.-% Frakt.-Anteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
30-200	55,3	31,9	40,3
-230	2,0	40,6	30,8
-350	18,2	33,6	46,8
-400	4,0	31,2	31,0
>400	20,5	-	-

3. Ofenversuch

Zu der Frage, ob die Kühlrohre in den 12 m³-Öfen der Siedeanlage einen Abstand von 11 oder 15 mm haben sollen, wurde der Ofen 20 mit einem Kühlaggregat aus 20/25 mm Rohren versehen, die einen Abstand von 30 mm besitzen, mit Wk17 der Korngröße 1 - 2 mm gefüllt, vorsichtig angefahren und langsam auf Normalbedingungen gebracht. Der Ofen setzt bei einer Temperatur von 197° und einer Eingangsbelastung von 1:350 etwa 180 m³ Gas/m³ Kontakt/Stde. um. Durch diesen Versuch ist zunächst einmal gezeigt, daß mit vorliegenden Kühleinbauten die Reaktionswärme doch so weit abgeführt wird, daß ein Durchgehen des Ofens nicht eintritt. Inwieweit unter den gegebenen Bedingungen der Kontakt beansprucht bzw. angegriffen wird, kann noch nicht gesagt werden; den Entscheid müssen Dauerversuche bringen. Jedenfalls zeigt der Versuch, daß die Kühlrohre ohne Gefahr für die Synthese bei der Kreislauffahrweise einen Abstand von 15 mm haben können, einen Abstand, der für das Ausbauen des Kontaktes wesentliche Vorteile bringt.

4. Synthesedruck-Versuch

Auf Grund der Kreislauffahrweise und der dadurch erreichten etwa 10 - 15° niedrigeren Synthesetemperatur erschien es von Interesse, festzustellen, ob das Optimum des Synthesedruckes noch immer bei etwa 25 atü liegt oder ob es unter den jetzt gewählten Fahrbedingungen zu Gunsten höherer Drucke verschoben ist. Es wurden aus diesem Grunde Versuche angestellt, bei denen der Synthesedruck von 25 atü über 40 auf 80 atü heraufgesetzt wurde. Das anfallende Produkt ist wesentlich dunkler gefärbt und sein Geruch deutet auf eine gewisse Verkrackung hin. Die Zusammensetzung des Produktes ist zwar zugunsten der Alkohole verschoben (weil infolge der Druckerhöhung die Synthesetemperatur niedriger gehalten werden kann), erbrachte aber insgesamt keine besonderen Vorteile (siehe Tab.3).

Tabelle 3

Ofen	Belastung	Synthese-Temp.	Druck-atü	Gew.-% Alkohol in den Fraktionen				Bemerkungen
				-200	-230	-350	-400	
20/4	1:7000	183	24	43,7	47,6	71,8	81,7	Kreislauf (Umwälzbelastung) im geraden Durchgang Frischgasbelastung
19/6	1:10000	165	80	66,5	68,9	79,6	53,4	

5. Darstellung von Aminen

Mischt man dem Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) Ammoniak bei, so ist zu erwarten, daß die am Kontakt gebildeten Alkohole weiter zu Aminen umgesetzt werden. Um den Einfluß des Ammoniaks auf die Syntheseprodukte darzulegen, wurde eine Versuchsanordnung gewählt wie sie die Abb.1 zeigt. In ihr bedeuten: L einen Laugeturm, durch den das Synthesegas zwecks Entfernung der Kohlensäure hindurchperlt und A einen Ammoniakbehälter, der mit einem 10 %igen



Abb. 1

Ammoniakwasser gefüllt ist. Das Synthesegas trägt bei einer festgelegten Geschwindigkeit das Ammoniak mit einem bestimmten Partialdruck in den Ofen. Die Synthesetemperatur lag bei 175° , umgesetzt wurden etwa $50 \text{ m}^3 \text{ Gas/m}^2 \text{ Kontakt/Stde.}$ bei einer Frischgasbelastung von 1:350. Das anfallende Produkt zeichnet sich durch einen intensiven Amingeruch aus, der aber nach längerem Stehen an der Luft sehr bald zurückgeht (niedrig siedende Amine!). Der Anteil des Amins am Gesamtflüssigprodukt lag bei diesem Versuch bei etwa 10 %, ohne die Amine, die schon vor der Aufarbeitung durch Verdunsten verloren gegangen sind und nicht erfaßt wurden. Den Gehalt an Alkohol und Olefin gibt die Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4

Fraktion	Gew.-% Frakt.-Anteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
-200	40,4	36,0	31,6
-230	1,0	31,5	31,1
-350	23,1	40,1	33,0
-400	8,4	20,0	42,0
>400	27,1	-	-

II. Laboratoriumsarbeiten in Ms 245 (Dr. Geissler)

1. Abtrennung von Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Adsorptionsdestillation

In Anlehnung an die Arbeiten von G. Hesse und B. Tschachafin (Naturw. 30, 387 (1942)), werden seit Januar Versuche gemacht, Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemische durch Adsorptionsdestillation zu trennen. Es wurde deshalb eine Apparatur zusammengestellt, wie sie die Abb. 2 zeigt.

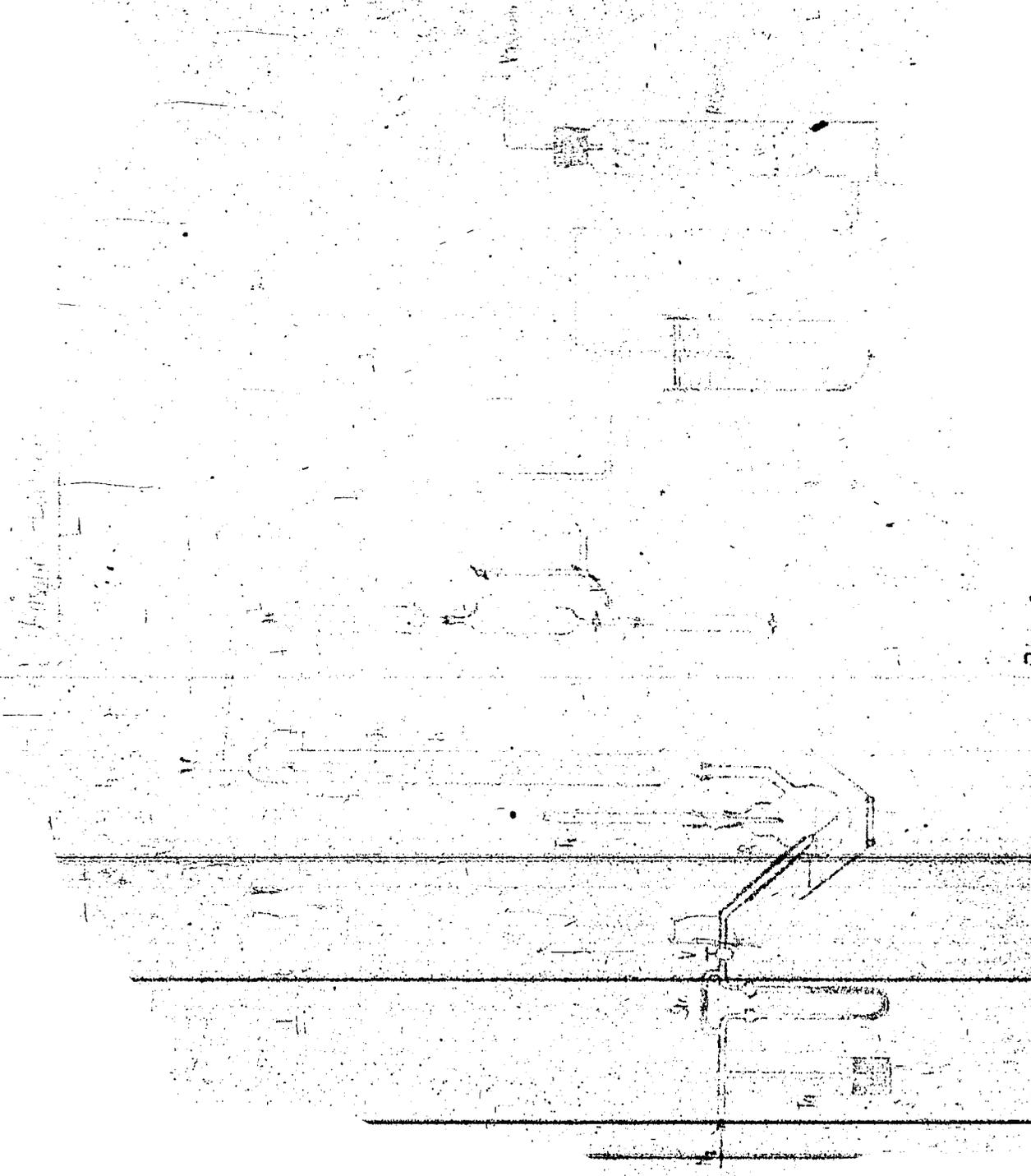


Abb. 2

Im Rundkolben R befindet sich das Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemisch, im Kolonnenrohr K (lichte Weite 2,5 cm, Schichthöhe 1 m) befindet sich weitporiges Kieselgel B der Korngröße 1 - 2 mm, das mit trockenem heißen Stickstoff bei etwa 180° über ungefähr 6 Stdn. getrocknet worden ist. Das Kolonnenrohr wird mit Wasserdampf auf 100° gehalten. Durch die in den Rundkolben hineinreichende Kapillare geht ein Stickstoffstrom von etwa 3 - 4 ltr./Stde. hindurch, dessen Konstanz durch einen Strömungsmesser kontrolliert wird. Temperaturmessstellen befinden sich im Kolben und in der obersten Schicht des Gels. Zu Anfang des Versuchs liegt die Temperatur stets über gegen Ende des Versuchs jedoch immer wenige Grade unter 100°. Das Destillat wird in kleinen Anteilen aufgefangen und auf seine Produktzusammensetzung untersucht.

Es wurden Versuche ausgeführt:

1. mit Gemischen, die aus gleichsiedenden Anteilen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen zusammengestellt wurden (Abb.3, Kurve I)
2. mit Gemischen, die durch Vakuumdestillation von Primärprodukt in der halbtechnischen Anlage Me 458 erhalten worden waren (Kurve II) und
3. mit Gemischen, die durch Destillation von Primärprodukt unter Normaldruck gewonnen wurden (Kurve III).

Versuch: 43/4 (Kurve I in Abb.3)

Einsatz: 300 cm³ Gel, 75 cm Synol-Gemisch (192-200°)
65,0 % Alkohol, 18,5 % Olefine.

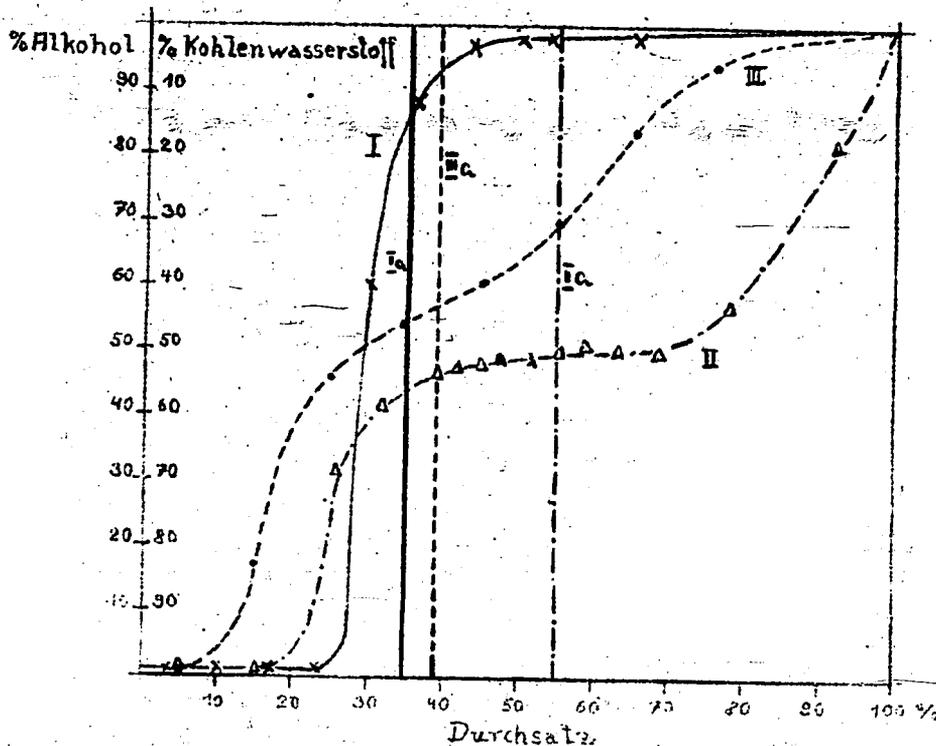
Tabelle 5

Frakt.	Temp. Ölbad	Temp. Kolben	Temp. Kolonne	Vakuum mm	CO ₂ -Strom mm	Destillat cm ³	%-Alk.	% Olefin
1	102	82	101	5	2	5	1,4	40,8
2	102	87	101,5	5	2	5	1,4	51,4
3	112	93	105	5	2	5	0,8	51,3
4	119	99	107	5	2	5	0,85	54,5
5	123	100,4	103	5	2	5	60,4	22,5
6	133	100,5	100	5	2	5	87,9	8,2
7	140	105,5	99	5	80	5	97,1	5,5
8	144	100,5	99	5	80	4,5	97,1	4,5

Extraktion des Gels: 24,5 cm³

Eiskühlung: 3,5 cm³

Abb. 3.



Die Trennwirkung dieser Methode beruht:

1. darauf, daß die Temperatur-Dampfdruck-Kurven der Alkohole und Kohlenwasserstoffe nicht parallel verlaufen sondern mit abnehmenden Dampfdrücken stark divergieren, somit also die Differenz der Siedepunkte wächst, (Näheres bringen die Arbeiten des Herrn Dr. Reisinger.)
2. darauf, daß der Trägerstoff (N₂, CO₂, H₂O usw.) die zu trennenden Moleküle durch die Säule treibt und die Partialdrucke herabsetzt,
3. darauf, daß die Adsorbierbarkeit der Komponenten verschieden groß ist.

In den vorliegenden Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemischen ist der Unterschied der Adsorption beider Komponenten so groß, daß es nicht gelingt, am Ende des Versuches den am Gel haftenden Alkohol mit dem Trägergas herauszutragen, auch nicht bei Anwendung einer vielfach erhöhten Gasbelastung. Die Versuche haben erbracht, daß die unter 1. genannten Gemische am besten und die unter 2. aufgeführten am schlechtesten getrennt werden können. Der Trenneffekt der letzteren geht allein nur auf den Adsorptionsunterschied zwischen Alkohol und Kohlenwasserstoff zurück, da ja die Trennwirkung infolge der Destillation unter vermindertem Druck nicht mehr in Erscheinung treten kann, weil das eingesetzte Produkt unter entsprechenden Bedingungen fraktioniert wurde (Vakuumkolonne in Me 458).

Werden die eingesetzten Fraktionen zu breit gewählt, so nimmt die Trennwirkung ab und man erhält flache verschmierte Trennkur-

ven. Die Steigung der Trennkurve ist allerdings noch von verschiedenen anderen Faktoren abhängig, z.B. von der Temperatur auf die der Gekühler gebracht wird - sie soll nur wenig über dem Siedepunkt des verdampfenden Gemisches liegen - und von dem Trägergas, das als Eluierungsmittel dient. Die den Kurven in Abb. 3 zugeordneten Senkrechten Ia, IIa und IIIa würden sich bei idealer Trennung ergeben.

2. Versuch zur Isolierung hochmolekularer Alkohole aus hochsiedendem Primärprodukt durch Adsorption an Kieselgel

Für die Isolierung von Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an Kieselgel muß vorausgesetzt werden, daß die Produkte möglichst wenig viskos und im Falle hoher Viskosität doch zumindestens gut löslich in den Lösungsmitteln sind, die sich für diese Arbeitsweise gut eignen. - Da der hochsiedende Rückstand im geschmolzenen Zustand sehr viskos ist und sich außerdem in allen Lösungsmitteln nur sehr schwer löst, stieß die Trennung auf ziemliche Schwierigkeiten. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren:

100-g-Heißabscheiderprodukt (Tropfpunkt: 95°, OH-Zahl: ~ 14,0) wurden in 1,5 ltr. Xylol unter Erwärmen gelöst, 200 g frisch getrocknetes Gel hinzugegeben und diese Mischung 90 Min. unter guter Rührung auf etwa 90° gehalten. Die noch warme Xylol-Lösung wurde abgossen, das Gel 2 Stdn. im Soxhlet mit Petroläther gewaschen und anschließend 10 Stdn. mit Aceton extrahiert. Der Versuch ergab folgende Daten:

	g	OH-Zahl
Xylolextrakt	88,5	11,0
Petrolätherextrakt	4,5	6,9
Acetonextrakt	4,0	92,0

Der gewonnene Acetonextrakt hat eine dunkelbraune Farbe und ist wesentlich weicher als das Ausgangsprodukt. Sein Tropfpunkt liegt bei 72°.

Handwritten signature