

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf  
nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Aufgabe : 628

Bi.

Aufgabe : KW-Synthese aus CO und H<sub>2</sub>

Bearbeiter : Wintzer, Reisinger, Breywisch

2523-100

30/9.06

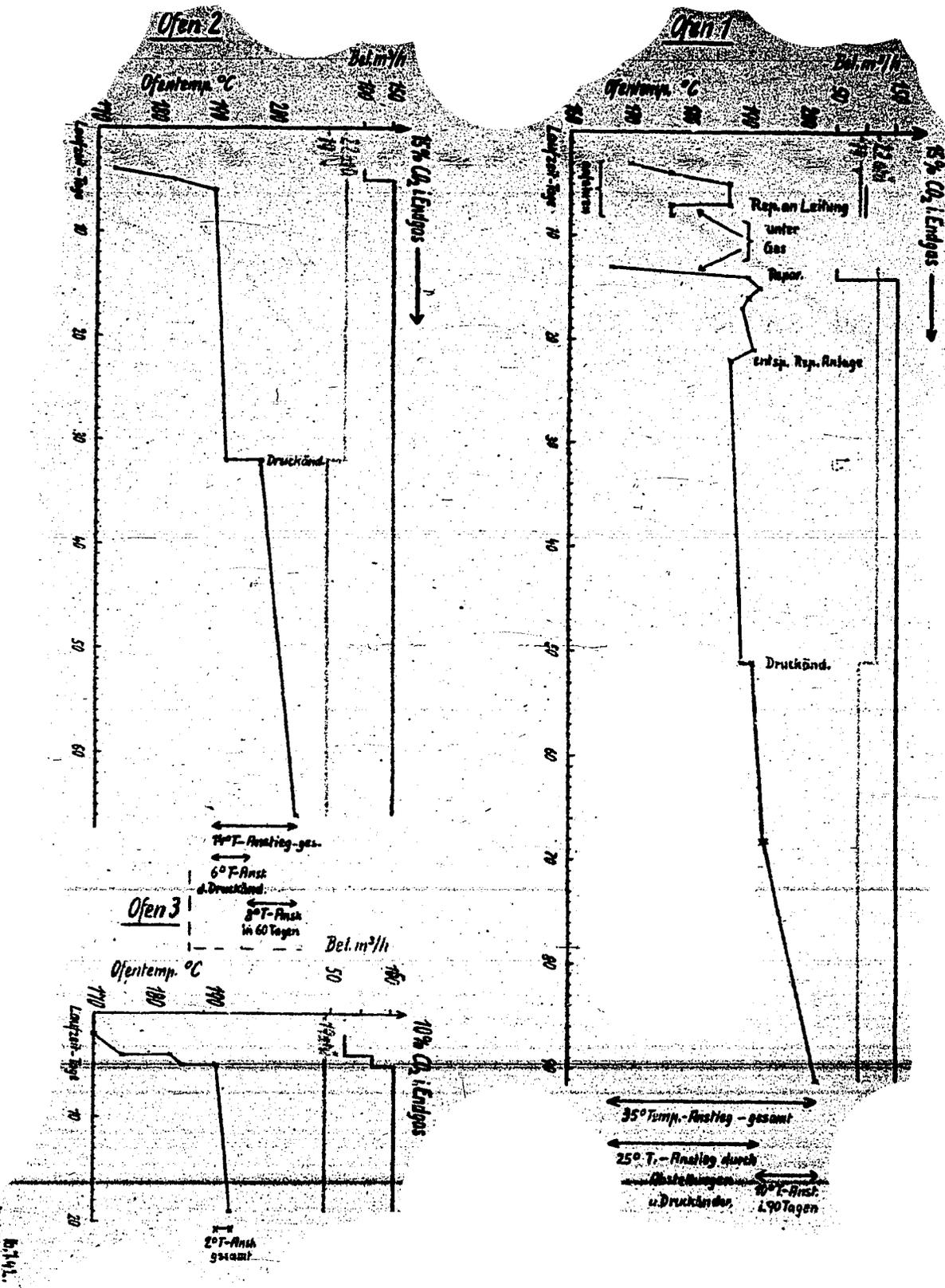
Stand am 1. Juni 1942

Versuchsanlage Me 458 (Wintzer)

Von den 4 vorhandenen stehenden Röhrenöfen in der Versuchsanlage fahren zur Zeit 3 und zwar: 2 mit ca 1500 Einzelrohren zu 14 mm  $\phi$  und 1 Ofen mit etwa 800 Rohren zu 20 mm  $\phi$  in erster Stufe. Die beiden mit engen Rohren ausgestatteten Öfen werden auf einen CO<sub>2</sub>-Gehalt von 15 % im Endgas, der 20 mm-Ofen auf nur 10 % CO<sub>2</sub> ausgefahren. Alle 3 Öfen sind nach den bisherigen Ergebnissen über die Alkohol-Synthese nur 2 m hoch mit Kontakt gefüllt. Die mögliche Füllhöhe beträgt 4 m. Die beiden 14 mm-Öfen erwiesen sich von Anfang an als etwas undicht. In den Diphenyl-Raum trat je Stunde ca  $\frac{1}{2}$  m<sup>3</sup> Synthesegas über, so daß anzunehmen ist, daß eine der Walzstellen im Rohrboden nicht intakt ist. Anfängliche Schwierigkeiten, die Öfen gassseitig nach außen abzudichten, traten besonders an dem ca 1100 mm großen Deckel und Abschlußflanschen auf, sehr wahrscheinlich, da diese nicht mit Nut- und Feder ausgestattet sind. Temperaturschwankungen, besonders ein Senken der Temperatur um mehr als 5°, ergab jedesmal außerordentlich starke Undichtheit. Durch Einisolieren der Flanschen und sorgfältiges Vermeiden jeder Temperatursenkung konnte bei Anwendung von Al-Schweißdraht als Dichtungsmaterial eine genügende Dichtheit erreicht werden.

Die von Anfang an vorgesehene automatische Trennung von Synthese-Flüssigkeit und -gas am Ofenausgang mit "2-Kammer-Kondenstöpfen" konnte bisher auf Grund rein technischer Mängel noch nicht durchgeführt werden, so daß zur Zeit die Entspannung des Flüssig-Produktes in die Trennbehälter noch periodisch von Hand geschieht. Der Betrieb der Luftkühler, die die Aufgabe haben, die höchstsiedenden festen Anteile bei erhöhter Temperatur (70 - 90°) niederzuschlagen, konnte bisher auch nur durch in kurzen Abständen (ca 12 Std.) durchgeführtes Ausdämpfen aufrechterhalten werden. Durch Senkrechtstellen der bisher nahezu liegenden Kühler und Anbringen von Ventilen an Gas- und Produktweg soll versucht werden, einen störungsfreien Betrieb zu erreichen. Um eine sichere Beobachtung des Flüssigkeitsstandes im Heißproduktabscheider (Prod. ist bei normaler Temperatur fest) zu erreichen, wurde durch Einbau eines Tauchrohres dafür Sorge getragen, daß der Behälter nie ganz leer werden und damit der Spiegel aus dem Bereich des Schauglases verschwinden kann. Da stets gleichzeitig Produkt und Wasser anfällt, ist auf diese Weise eine gewisse Wassermenge im Gefäß vorhanden, die dann den Gesamtstand im Schauglas anzeigt. Durch die Verschiedenheit der Dichten von Flüssigprodukt und Wasser, ist die Anzeige zwar nicht ganz richtig, da jedoch keine Ablesungen vorgenommen werden, sondern nur eine Hoch- und Tiefstandanzeige nötig ist, genügt es unseren Ansprüchen vollkommen.

Die Messung der Produkt-Mengen mit Hilfe von Ovalradzählern war nicht möglich, da ein starkes Gasen beim Ablassen, insbesondere des heißen Produktes, in die Tanks nicht zu vermeiden ist. Das schaumige Gemisch täuscht u.U. Werte, die bis zu 100 % zu hoch sind, vor. Außerdem wurden insbesondere die aus Silumin bestehenden Gehäuse der Zähler ungewöhnlich stark von dem heißen Produkt angegriffen. Eine Standmessung



B. 1. 91.  
 Hei 158 7/2000

unmittelbar an den Trennbehältern und periodisch an den Tanks ergibt eine wesentlich genauere Produkterfassung.

Die zwischen den Stufen vorgesehene Druckwasserwäsche war bisher nur probeweise kurzfristig (maximal 5 Std.) in Betrieb. Der bisher am schwerstwiegende Fehler lag bei der automatischen Standregelung. Die bisher ausgebaute Regelvorrichtung arbeitete nach dem Schwimmerprinzip so, daß insgesamt nur eine Höhendifferenz von ca 10 cm vorlag. In Anbetracht dessen, daß kein Puffergefäß im Druckwasserraum vorhanden ist, stellte sich jeweils nach wenigen Sekunden eine starke Übersteuerung ein. Statt, daß eine Mittelstellung des Druckwasser-ventils, das von dem Schwimmer gesteuert wurde, sich einstellte, erfolgten periodisch stets ein vollständiges Öffnen und ein vollständiges Schließen. Der Einbau eines Membranreglers wird eine durchführbare Wasserstandhaltung bringen. Vermutlich müssen jedoch noch zwei wesentliche Änderungen an der Apparatur durchgeführt werden, ehe sie zum Dauerbetrieb tauglich ist.

- 1.) Es muß durch Einbau eines Kühlers dafür gesorgt werden, daß das Wasser sich nicht durch Umwandlung der Kompressionsenergie über 30° erwärmt (nach 5 Std. Laufzeit waren Temperaturen von über 40° erreicht).
- 2.) Es muß ein flacheres Gefäß als Ausgangsgefäß benutzt werden. (Das vorhandene ist schmal und hoch).

Nachdem in ca 8-wöchiger Änderungsarbeiten an dem Wälzgasgebläse letzteres kurzfristig betriebsbereit war, machte eine neue Reparatur am Antriebsmotor wieder eine Arbeitspause notwendig, so daß bisher noch keine näherungsweise Bilanz möglich ist.

In der Beilage sind die Temperaturen der Einzelöfen dargestellt.

Die Gesamtproduktion beträgt zur Zeit 250 kg/Tag ohne A-Kohle-Produkt.

Siehe nebenstehendes Schema.

Ofen 1: Gesamtprodukt

| 32. Tag | Sieverhalten | Alk. % | 45. Tag | Sieverhalten | Alk. % |
|---------|--------------|--------|---------|--------------|--------|
|         | 40-200°      | 63,5%  |         | 46-200°      | 65,5%  |
|         | 200-230°     | 7,0%   |         | 200-230°     | 2,9%   |
|         | 230-350°     | 20,0%  |         | 230-340°     | 23,5%  |
|         | >350°        | 9,5%   |         | >340°        | 8,1%   |

Ofen 2: Heißabscheiderprod.

| 54. Tag | Sieverhalten | Alk. % |
|---------|--------------|--------|
|         | -200°        | 8,9%   |
|         | 200-300°     | 3,7%   |
|         | 230-350°     | 31,6%  |
|         | >350°        | 55,6%  |

Kaltabscheiderprodukt

| 54. Tag | Sieverhalten | Alk. % |
|---------|--------------|--------|
|         | 32-200°      | 75,0%  |
|         | 200-230°     | 7,0%   |
|         | 230-282°     | 9,5%   |
|         | >282°        | 8,5%   |

Ofen 3: Heißabscheiderprod.

| 20. Tag | Sieverhalten | Alk. % |
|---------|--------------|--------|
|         | -200°        | 37,0%  |
|         | 200-230°     | 7,0%   |
|         | 230-350°     | 37,0%  |
|         | >350°        | 19,0%  |

**Ausprüfung des Ludwigshafener Synol-Kontaktes Fi 1298 (Breviach)**

Fi 1298 ist ein Fällungskontakt mit 2 - 4 mm Körnung. Eine Analyse zeigte folgende Zusammensetzung: 18,4 % SiO<sub>2</sub>; 35,3 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9,4 % MgO; 2,8 % K<sub>2</sub>O; 6,4 % CuO; 4,7 % NO<sub>3</sub> ferner Spuren Mn und Ca. Es handelt sich um einen auf SiO<sub>2</sub> gefällten Kontakt, dessen besonderes Kennzeichen der Gehalt von 6,4 % CuO ist. Durch den Kupfergehalt wird bewirkt, daß der Kontakt schon bei 200°, also bei Synthesetemperatur, reduziert werden kann. Der Kontakt wurde in 2 Chargen reduziert und in 3-1-Ofen gefahren. Gegenüber dem WK 17 brachte er außer der oben erwähnten niederen Reduktionstemperatur keine Vorteile. Im Folgenden werden die Ergebnisse mit denen eines normalen WK 17 verglichen:

| Kontakt:<br>Ofen Nr.:<br>Reduktion: | Fi 1298<br>6/12  |                | Fi 1298<br>1/7           |                | WK 17<br>13/3               |                |
|-------------------------------------|--|----------------|--------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|
|                                     | 20 Std. bei 180°<br>Bel. 1 : 1000<br>(im Ofen reduziert) |                | 24 Std. 230°<br>1 : 1000 |                | 2 1/2 Tage 500°<br>1 : 3000 |                |
| Eingangsbelastg.:                   | 1 : 350  |                | 1 : 350                  |                | 1 : 350                     |                |
| Umsatz:                             | 1 : 150  |                | 1 : 150                  |                | 1 : 150                     |                |
| Ausbeute-g/m <sup>2</sup>           | 63 g   |                | 65 g                     |                | 65 g                        |                |
| Eingangsgas                         | 10. 20. 30. Tag  |                | 10. 20. 30. Tag          |                | 10. 20. 30. Tag             |                |
| Synthesetemp.:                      | 220 230° 246°  | 220 230° 246°  | 220° 222° 222°           | 220° 222° 222° | 191° 192° 193°              | 191° 192° 193° |
|                                     | 1.) 1.-11.Tag  | 2.) 11.-25.Tag | 1.) 10.-13.Tag           | 2.) 13.-30.Tag | 1.) 7.-17.Tag               | 2.) 20.-30.Tag |
| Sieverhalten<br>der Produkte:       |  |                |                          |                |                             |                |
| Gasol                               | 18,4 %   | 24,1 %         | 16,9 %                   | 12,3 %         | 13,1 %                      | 15,3 %         |
| < 200°                              | 43,2 %   | 33,0 %         | 33,7 %                   | 43,9 %         | 50,0 %                      | 43,6 %         |
| 200 - 230°                          | 4,9 %  | 4,6 %          | 4,6 %                    | 3,5 %          | 2,2 %                       | 3,8 %          |
| 230 - 350°                          | 19,2 %   | 15,9 %         | 18,4 %                   | 12,3 %         | 16,5 %                      | 11,4 %         |
| 350 - 400°                          | 6,1 %  | 7,2 %          | 3,8 %                    | 6,1 %          | 4,3 %                       | 8,1 %          |
| > 400°                              | 8,2 %  | 15,2 %         | 21,9 %                   | 21,9 %         | 13,9 %                      | 17,8 %         |
| Alkohole in den<br>Fraktionen:      |  |                |                          |                |                             |                |
| < 200°                              | 38,2 %   | 37,8 %         | 29,4 %                   | 26,4 %         | 29,5 %                      | 34,6 %         |
| -230°                               | 23,9 %   | 35,5 %         | 26,0 %                   | 16,6 %         | 34,5 %                      | 35,7 %         |
| -350°                               | 41,0 %   | 28,9 %         | 36,4 %                   | 26,9 %         | 53,5 %                      | 59,8 %         |
| -400°                               | 34,1 %   | 12,0 %         | 37,5 %                   | 21,7 %         | 37,5 %                      | 56,5 %         |
| > 400°                              |  |                |                          |                |                             |                |
| Olefine:                            |  |                |                          |                |                             |                |
| < 200°                              | 29,5 %   | 31,2 %         | 13,2 %                   | 40,2 %         | 45,0 %                      | 42,0 %         |
| -230°                               | 19,6 %   | 23,4 %         | 37,2 %                   | 48,8 %         | 35,0 %                      | 34,3 %         |
| -350°                               | 18,0 %   | 21,4 %         | 19,5 %                   | 40,2 %         | 27,9 %                      | 24,8 %         |
| -400°                               | 15,8 %   | 15,2 %         | 18,2 %                   | 31,4 %         | 24,4 %                      | 28,1 %         |
| > 400°                              |  |                |                          |                |                             |                |

Die Tabelle zeigt, daß beim Fi 1298 die Synthesetemperatur sehr hoch liegt. Dementsprechend nehmen die Alkoholgehalte schnell ab. Das Sieverhalten ist in allen Fällen etwa gleich. Sowohl im Alkohol- als auch im Olefingehalt ist der WK 17 überlegen.

Versuche zum Kontaktausbau (Breywisch)

Vor dem Ausbau muß der Kontakt von Paraffin, das in erheblicher Menge anhaftet, befreit werden. Das kann entweder durch Extraktion oder durch Ausblasen erreicht werden. Um den Kontakt trocken zu bekommen, muß man ihn 2 Tage bei einer Belastung von 1 : 1000 mit H<sub>2</sub> od. N<sub>2</sub> behandeln. Es wurde versucht, die Extraktion mit einer möglichst kleinen Menge einer günstigen Fraktion des Syntheseproduktes durchzuführen. Ein gutes Ergebnis gab eine Synolfraktion 200 - 270°. Der Ofen wurde dabei auf 180° gehalten. Es genügt einmaliges Durchgießen einer Flüssigkeitsmenge, die gleich der Kt-Menge in Litern ist, durch den Kontakt, der darauf genügend trocken ist.

Ausprüfung neuer Kontakte (Breywisch)

Die in der vorigen Berichtszeit begonnenen Versuche zur Feststellung des Einflusses von Kaliumgehalt auf die Kontaktwirksamkeit sind abgeschlossen. Es konnte in allen Versuchen übereinstimmend nachgewiesen werden, daß bei den verwandten Fe-Fällungskontakten der K-Gehalt von entscheidender Bedeutung ist. Im Folgenden sind die Ergebnisse von 3 Versuchsreihen angegeben.

1.) Kontakt 2643, dargestellt durch Fällen von Fe- und Al-Nitrat mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die einzelnen Kontakte unterscheiden sich durch die verschiedene Anzahl der Waschungen.

a) 2643/80/3B17; 1 x gewaschen; 3,3 % K.

Der Kontakt ist sehr aktiv und springt bereits bei 150° an. Noch am 1. Lauf-tage muß die Temperatur zum Gleichhalten des Umsatzes bis auf 230° erhöht werden. Der Kontakt ist inaktiv geworden. Beim Ausbau ist er weich und verklebt.

b) 2643/80/2B17; 3 x gewaschen; 1,8 % K.

Ähnliche Erscheinungen wie unter a). Nach drei Tagen inaktiv.

c) 2643/78/1B17; 3 x gewaschen (größere Wassermenge); 0,9 % K.

Synthesetemperatur steigt in 20 Tagen von 195 auf 212°, klingt also noch zu schnell ab.

| Siedeverhalten der Produkte: |        | % Olefin | % Alkohol |
|------------------------------|--------|----------|-----------|
| <200°                        | 46,6 % | 42,3     | 33,1      |
| -230°                        | 3,1 %  | 29,5     | 35,5      |
| -350°                        | 17,9 % | 26,0     | 52,3      |
| -400°                        | 4,4 %  | 25,4     | 50,8      |
| >400°                        | 13,1 % |          |           |

Der Kontakt gibt gute Alkoholausbeuten.

d) 2643/80/1B17; 5 x gewaschen; 0,1 K.

Der Kontakt arbeitet normal, ist aber schon so stark ausgewaschen, daß die Synthesetemperatur relativ hoch liegt (202 - 204° in 20 Tagen)

| Siedeverhalten: |        | % Olefin | % Alkohol |
|-----------------|--------|----------|-----------|
| <200°           | 42,3 % | 15,8     | 39,0      |
| -230°           | 4,3 %  | 17,3     | 35,0      |
| -350°           | 18,8 % | 15,7     | 48,5      |
| -400°           | 5,1 %  | 14,0     | 26,8      |
| >400°           | 14,5 % |          |           |

e) 2643/79/1B17; 8 x gewaschen;  $< 0,1$  % K.

Der K-Gehalt liegt zu tief. Der Kontakt neigt zum Durchgehen unter Methanbildung, gibt tiefsiedendes Produkt und schlechte Alkoholausbeuten.

| Sieverhalten         | % Olefin | % Alkohol |
|----------------------|----------|-----------|
| $< 200^\circ$ 50,7 % | 34,0     | 43,0      |
| -230° 3,3 %          | 18,8     | 28,8      |
| -350° 15,4 %         | 19,0     | 29,2      |
| $> 350^\circ$ 6,5 %  |          |           |

2.) Kontakt 3472. Herstellung wie unter 1.) beschrieben; nach dem Auswaschen mit 0,1 %  $As_2O_5$  vermahlen. Die Beobachtungen entsprechen denen bei der ersten Reihe, nur zeichnen sich die As-haltigen Kontakte dadurch aus, daß die Produkte besonders am Anfang hohe Estergehalte haben.

a) 3472/56/1B17; 1 x gewaschen; K = 3,5 %.

Nach 20 Stunden sind  $240^\circ$  erreicht. Der Versuch wurde abgestellt.

b) 3472/56/2B17; 2 x gewaschen; K = 0,42 %.

Synthesetemperatur  $182 - 188^\circ$ , 22 Tage

| Sieverhalten         | % Olefin | % Alkohol | OH-Zahl | Esterzahl |
|----------------------|----------|-----------|---------|-----------|
| $< 200^\circ$ 42,7 % | 29,2     | 36,9      | 233     | 56,6      |
| -230° 3,8 %          | 20,4     | 25,3      | 98      | 95,6      |
| -350° 21,4 %         | 13,8     | 34,0      | 93      | 94,1      |
| -400° 9,4            | 16,7     | 29,8      | 55      | 104,7     |
| $> 400^\circ$ 7,7    |          |           |         |           |

Beim Vergleich der Ester- und OH-Zahlen wird ersichtlich, daß in den höheren Fraktionen der Estergehalt den Alkoholgehalt noch übertrifft. Diese Tatsache muß bei der Betrachtung der Alkoholwerte berücksichtigt werden. Derselbe Kontakte brachte im Parallelversuch bei  $192^\circ$  mehr Alkohol und weniger Ester:

| Sieverhalten         | % Olefin | % Alkohol | Ester-Zahl |
|----------------------|----------|-----------|------------|
| $< 200^\circ$ 37,0 % | 26,4     | 39,6      | 16,6       |
| -230° 2,7 %          | 24,7     | 31,8      | 32,1       |
| -350° 17,0 %         | 21,0     | 48,0      | 50,4       |
| -400° 7,1 %          | 26,3     | 33,0      | 77,5       |
| $> 400^\circ$ 21,2 % |          |           |            |

c) 3472/57/1B17; 8 x gewaschen; K 0,1 %. Synthesetemperatur  $208^\circ$

| Sieverhalten         | % Olefin | % Alkohol |
|----------------------|----------|-----------|
| $< 200^\circ$ 64,2 % | 26,8     | 44,4      |
| -230° 4,3 %          | 26,0     | 21,7      |
| -350° 8,7 %          | 21,4     | 22,9      |
| $> 350^\circ$ 7,8 %  |          |           |

3.) Kontakt 3984, 3985, 3971. Herstellung wie unter 1.). Mit 0,1 %  $CrO_3$  vermahlen. Die Produkte unterscheiden sich von denen der Reihe 1.) durch höheren Olefin- und kleineren Alkoholgehalt. Dieselbe Erscheinung tritt auch auf, wenn an Stelle von  $CrO_3$  dem Kontakt  $MnO_2$  zugesetzt wurde.

a) 3971; 1 x Gewaschen; 5 % K. Erscheinungen wie bei 1a und 2a.

b) 3984; 2 x gewaschen; 1,8 % J. Temperatur steigt in 16 Tagen von  $200^\circ$  auf  $220^\circ$  und dann schnell weiter. Das bis  $220^\circ$  erhaltene Produkt genügte für eine Analyse:

| Sieverhalten | % Olefin | % Alkohol |
|--------------|----------|-----------|
| (200° 31,1 % | 36,7     | 39,6      |
| -230° 4,2 %  | 37,4     | 31,8      |
| -350° 21,2 % | 30,4     | 48,0      |
| -400° 1,3 %  | 30,6     | 33,0      |
| >400° 27,2 % |          |           |

c) 3985; 3 x gewaschen; 0,55 % K. Synthesetemperatur 192 - 196° (24 Tage)

| Sieverhalten | % Olefin | Ester-Zahl | % Alkohol |
|--------------|----------|------------|-----------|
| <200° 26,88% | 30,0     |            | 34,7      |
| -230° 4,9 %  | 34,5     |            | 35,7      |
| -350° 19,3 % | 30,3     | 44,3       | 43,5      |
| -400° 7,2 %  | 31,7     |            | 29,9      |
| >400° 26,8 % |          |            |           |

Aus den Versuchen läßt sich Folgendes ersehen:

Der K-Gehalt muß zwischen 0,1 und 1 % liegen. Bei zu hohem K-Gehalt klingt der anfangs sehr aktive Kontakt sehr schnell ab und verklebt. Bei zu geringem K-Gehalt liegt die Synthesetemperatur von Anfang an hoch; der Kontakt neigt zur Methanbildung, gibt tiefsiedende Produkte und geringe Alkoholausbeuten außer in der Fraktion <200°. Im Augenblick werden die besonders aussichtsreichen Kontakte mit ~0,5 % K und As-, Sb- und Bi-Zusatz weiter verfolgt.

### I. Synolauferarbeitungsfragen (Reisinger)

Weitere Versuche zur Ermittlung der größtmöglichen Bandbreite von Alkohol-Paraffin-Olefinmischen, die mittels Borsäureveresterung zerlegt werden sollen.

In Fortsetzung der bereits im Monatsbericht, Stand vom 1.IV.42, beschriebenen Versuche kam ein Oxalkoholgemisch C12 - C16 des Siedebereichs 253 - 328°C zur Untersuchung. Dieses Gemisch wurde mit einem Gemisch alkoholfreier Synolsyntheseprodukte (Paraffine und Olefine) vom Siedebereich 270 - 320° verschnitten und auf dem Wege der Borsäureveresterung wieder zerlegt. Die Untersuchung der aus diesem Gemisch wieder isolierten Alkohole sollte Aufschluß darüber geben, ob bei der Isolierung mittels Borsäure das ganze Siedeintervall der Alkohole erfaßt werden konnte und wie rein die Alkohole sind.

#### Die Borsäureveresterung (Versuch 225/27)

Das eingesetzte Gemisch von 65,4 kg bestand zu 36 % aus Alkoholen, zu 64 % aus Paraffinen und Olefinen. Die Veresterung wurde analog früherer Angaben mit 20 % Borsäureüberschuß mit siedendem Benzol in der halbtechnischen Borsäureveresterungsanlage in Me 225 ausgeführt und war nach 2 Stunden beendet. Der Wasseranfall von 2,06 kg entsprach der Theorie; er enthielt 0,09 % Borsäure. Das Entfernen des Benzols dauerte 2 Stdn., die Abdestillation des Neutralöls 3 Stdn. (vgl. die früheren Reaktionszeiten, Bericht vom 1.IV.42). Das Restöl enthielt bei dieser Veresterung den bemerkenswert hohen Gehalt von 5,75 % Alkohol, dies könnte womöglich durch Flüchtigkeit der niederen Borsäureester verursacht worden sein. Durch die nächsten Versuche soll dies geklärt werden. Der Borsäuregehalt im Neutralöl betrug 0,008 %.

#### Ausbeute an Alkoholen

Durch Verseifen des Borsäureesters gemäß unserem bekannten Verfahren wurden 25,28 kg entsprechend 103,8 % der Theorie erhalten. Diese übertheoretische Menge erklärt sich zum Teil durch emulgiertes Wasser, das sich in der viscosen Flüssigkeit schwer

absetzte. Eine Wasserbestimmung ergab einen Gehalt von 4 % H<sub>2</sub>O, wonach die Alkoholausbeute 100 % betrug. Der Borsäuregehalt in diesem Alkohol belief sich auf 0,33 %.

Eine Borsäurebilanz war bei diesem Versuche nicht möglich, da durch unglückliche Umstände ein Teil der heißen Borsäurelösung verloren ging.

Untersuchung der isolierten Alkohole

Es war von besonderem Interesse, die isolierten Alkohole hinsichtlich ihres Siedeverhaltens und Neutralölgehaltes mit dem Originalalkoholgemisch zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden sowohl das Originalalkoholgemisch als auch das isolierte Alkoholgemisch einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen und in Fraktionen gemäß Tabelle I zerlegt. Als Maßstab für die Übereinstimmung der Alkoholgehalte wurden die Hydroxylzahlen, der Neutralölgehalte die Jodzahlen betrachtet.

Tabelle I

| Fraktionsbereich |             | Fraktionsanteile  |      |                   |      | Jodzahlen (Hanus) |                   | Hydroxylzahlen    |                   |
|------------------|-------------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| bei 760 mm Hg    | bei 8 mm Hg | Original-Alkohole |      | Alkohole isoliert |      | Original-Alkohole | Alkohole isoliert | Original-Alkohole | Alkohole isoliert |
|                  |             | g                 | %    | g                 | %    |                   |                   |                   |                   |
| 253 - 280        | 125 - 137   | 63                | 4,1  | 123               | 7,8  | 3,5               | 0,30              | 246               | 302               |
| 280 - 295        | 137 - 152   | 607               | 38,8 | 565               | 36,0 | 1,90              | 2,23              | 258               | 270               |
| 295 - 320        | 152 - 172   | 730               | 46,6 | 673               | 43,0 | 1,64              | 2,96              | 250               | 253               |
| 320 - 325        | 172 - 176   | 81                | 5,2  | 74                | 5,6  | 4,92              | 7,60              | 240               | 222               |
| Rückstand        | > 225       | 84                | 5,3  | 135               | 8,6  | 11,00             | 20,70             | 78                | 133               |

Die Fraktionierung wurde in einer Labor-Glaskolonne folgender Dimensionen ausgeführt: Kolonnensäulenhöhe : 1 m,  $\phi$  : 50 mm. Füllkörper : Raschigringe : 6 - 8 mm. Rücklaufverhältnis : 1 : 10 bis 1 : 20.

Aus den Zahlen der obigen Tabelle ergibt sich: Die Fraktionsanteile stimmen bei beiden Gemischen leidlich überein. In den unteren Siedebereichen sind die Anteile des Originalgemischs etwas breiter. Vergleicht man die erzielten Hydroxylzahlen, so ergibt sich, daß der Alkoholgehalt in den untersten Fraktionsbereichen des isolierten Gemischs etwas höher ist. Die etwas höhere Jodzahl ist als innerhalb der Fehlergrenze liegend zu vernachlässigen. Es ergibt sich somit für die untersten Siedebereiche des Alkoholgemischs die Tatsache, daß eine weitere Reinigung über die Borsäureveresterung erzielt worden ist und daß das Originalgemisch noch Neutralöle enthalten haben muß. Der mittlere Siedebereich 295 - 320°C ist bei beiden Gemischen bezüglich Anteil, Alkoholgehalt und Neutralölgehalt gleich. Bei den höheren Siedebereichen, etwa ab 320°C, ergibt sich ein größerer Neutralölgehalt im isolierten Alkoholgemisch. Ob dieser höhere Neutralölgehalt durch die Breite der Alkoholfraktion bedingt ist, wird eine entsprechende Veresterung einer noch größeren Bandbreite ergähen. Über den Rückstand erübrigt sich wegen Unzuverlässigkeit der Zahlen eine Beurteilung.

II. Weitere Arbeiten zur Erweiterung der Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften von Synolsyntheseprodukten.

1.) Das Primärprodukt: Alkoholkonstitution

Im Monatsbericht vom 1. IV. 42 wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine Feinst-

fraktionierung der isolierten Synolalkohole des Siedebereichs 100 - 210°C in einer Kolonne nach "Jantzen" zu sehr gut ausgeprägten Siedestufen führt, die identisch mit den Siedepunkten der primären, unverzweigten aliphatischen Alkohole sind. Als Beispiel sei hierfür die Siedekurve in Kurvenblatt Nr. I angeführt. Bei dieser Siedekurve liegen beispielsweise Haltepunkte bei 157°C (Literatur: Kp755 = 157 - 157,5°C für Hexylalkohol). Der nächste Haltepunkt liegt bei 175 - 176°C (Literatur: Kp760 = 175,5 für Heptylalkohol). Ein weiterer Haltepunkt liegt dann bei 193 - 194°C (Literatur: Kp760 = 194,5 für Oktylalkohol). Wie aus der Kurve ersichtlich, erscheint im Bereich zwischen den Alkoholen C7 und C8 bei etwa 190°C erstmals andeutungsweise eine neue Siedestufe, die nur einem am  $\alpha$ -C-Atom verzweigten Isomeren eines der nächst höheren Alkohole, insbesondere des  $\alpha$ -Methyloktylalkohols zugeschrieben werden könnte, falls solche Isomere überhaupt vorhanden sind. Nach Arbeiten des Amerikaners Dorough u. a. (Journ. of Am. Chem. Soc. 1941, Heft 11, S. 3100 - 3110) besteht zwischen dem n-Oktylalkohol und dem  $\alpha$ -Methylheptanol eine Siededifferenz von rund 20°C, da der n-Oktylalkohol bei 195°, der  $\alpha$ -Methylheptylalkohol bei 175,4°C siedet. Analog dieser Siedelücke müßte das  $\alpha$ -Methylnonanol etwa bei 192°C siedend und würde also in den verdächtigen Bereich hineinfallen. Um diesen Verdacht zu beseitigen, wurde der zwischen den beiden Grenzen von 175,5° und 194°C übergehende Zwischenlauf 2 nochmals auseinanderfraktioniert, wobei wiederum eine Siedekurve gemäß Kurvenblatt Nr. II erhalten wurde, woraus ersichtlich wird, daß der genannte Zwischenbereich hauptsächlich abermals aus n-Heptanol und n-Oktanol besteht. Gleichzeitig wurde ein Schmelzpunktsdiagramm mit Hilfe der einzelnen 10 com-Anfänge aufgenommen. Der Verlauf dieses Schmelzpunktsdiagramms ist gleichfalls aus dem Kurvenblatt Nr. II ersichtlich. Es zeigte sich, daß dem bei 175° siedenden Bereich des n-Heptanols auch der literaturgemäße Schmelzpunkt von -36°C, dem bei 195° siedenden Bereich des n-Oktanols der literaturgemäße Schmelzpunkt von -15°C zugerechnet ist. Im Bereich des Zwischenlaufs zwischen dem C7- und dem C8-Alkohol fällt die Schmelzpunktskurve auf -50°C ab. Es wurde daher mit Gemischen reinen käuflichen n-Heptylalkohols und n-Oktylalkohols ein Schmelzpunktsdiagramm aufgenommen, welches in Kurvenblatt Nr. III niedergelegt ist. Es zeigte sich hierbei eine beinahe gleiche Schmelzpunktsdepression von -47°C, woraus zu schließen ist, daß in dem verdächtigen Zwischenlauf zwischen dem C7- und dem C8-Alkohol keine Isomeren des C9 oder noch höherer Alkohole vorhanden sind, umsomehr, als analog zu dem Schmelzpunktsabfall von -15°C des n-Oktylalkohols auf -112°C des  $\alpha$ -Methylheptylalkohols ein solcher von -5°C des Nonylalkohols auf mindestens -70°C des  $\alpha$ -Methyloktylalkohols zu beobachten sein müßte, also jenes Alkohols, der in dem verdächtigen Zwischenbereich zu erwarten wäre.

Schließlich wurde die reine Oktylalkoholfraktion vom Siedepunkt 195°C und dem Schmelzpunkt -15°C im Laboratorium Dr. Berg mittels Ätzalkalischmelze in das Kaliumsalz der Caprylsäure überführt und aus dieser die freie Säure hergestellt, die eine Säurezahl von 389 aufwies (Theorie: 390) und praktisch ganz bei 99°C (1,1 mm Hg) siedete. Hieraus wurde von uns über das Säurechlorid durch Umsetzung mit Anilin das Caproylanilid hergestellt, welches nach Reinigung durch Umkristallisation einen der Literatur entsprechenden Schmelzpunkt von 57°C zeigte.

Somit ist der Beweis erbracht, daß bei der Synolsynthese mindestens bis zum Bereich der Alkohole C9 nur geradkettige, primäre Alkohole entstehen, eine Tatsache, die für unsere Anschauungen bezüglich des Synthesemechanismus von größter Bedeutung ist.

## 2.) Das Reaktionswasser

Die im Bericht vom 1.II.42 erwähnte eingehende Untersuchung eines für die Synol-

synthese typischen Reaktionswasseranfalles ist unterdessen abgeschlossen worden. Als Grundlage zur Beurteilung der in Folgendem niedergelegten Ergebnisse sei nochmals herausgestellt:

Die Reaktionsprodukte bei der Synolsynthese gliedern sich in:

- 1.) Das Primärprodukt: Flüssiger bis pastenartiger meist schmutziggelblich gefärbter Ölanfall mit wechselndem Gehalt an tiefsiedenden Bestandteilen, je nachdem, ob er in einem Heiß- oder Kaltabscheider abgeschieden wurde.
- 2.) Das Reaktionswasser: Meist gelbbraun bis rotbraun gefärbt und von rotbraunen Flocken getrübt.
- 3.) Das A-Kohle-Adsorbat, das Gasol.

Das Reaktionswasser fällt mit dem Primärprodukt zusammen in einem Gewichtsverhältnis von ca. 1 : 1 an. Es ist praktisch immer sauer und enthält organische Bestandteile in sehr wechselnden Mengen, die von der Syntheseführung (Temperatur, Druck, Belastung, Kontakt usw.) abhängen. Die höchsten nur ausnahmsweise beobachtenden Gehalte des Reaktionswassers an organischen Bestandteilen im Reaktionswasser lagen bei 75 %. Der normale Gehalt bei normaler Synolsyntheseführung liegt bei 15 - 25 %.

In einem konkreten Falle (Reaktionswasseranfall : Versuch 12/g bei 24 atü mit 2 m Kontaktschicht, 14 mm. Ø Rohrbündel, Belastung 1 : 350 mit O-Wassergas bei 195 - 205°C) ergab eine exakte Untersuchung folgende Zusammensetzung:

1,8 % bestanden aus gelösten, teilweise in kolloid disperser Phase vorliegenden basischen Eisensalzen der niederen Fettsäuren : Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure sowie Spuren von Salzen noch höherer Säuren. Etwa 2,2 % bestanden aus den obigen freien Säuren, die in einer Verteilung vorlagen, die etwa mit derjenigen der entsprechenden Alkohole parallel ging.

3,3 % bestanden aus niederen Paraffinen, Olefinen etwa des Bereiches C<sub>5</sub> - C<sub>8</sub> und 4,0 % aus niedrigsiedenden Aldehyden\* und Ketonen,\* (diese etwa in einer Menge von insgesamt 1,2 %, wovon die Hauptmenge auf Formaldehyd, Acetaldehyd und insbesondere Aceton entfällt) sowie aus den Estern der

Alkohole : CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bis C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH und

Säuren : : HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH bis etwa zur Buttersäure.

Den größten Anteil an organischen Bestandteilen im Reaktionswasser, nämlich 14,38 %, machen die Alkohole aus, von denen folgende Individuen in folgender Verteilung vorliegen:

|          |                   |
|----------|-------------------|
| 2,61 %   | Methanol          |
| 7,00 %   | Äthanol           |
| 1,68 %   | Propanol          |
| 2,30 %   | Butanol (normal)  |
| 0,67 %   | Pentanol (normal) |
| 0,10 %   | Hexanol           |
| < 0,10 % | höhere Alkohole   |

~~Es ist bemerkenswert, daß keine Isoalkohole aufzufinden sind, die mit Sicherheit - soweit es die im Reaktionswasser gelöst anfallenden Alkohole anbelangt - bei der Synolsynthese in nennenswerten Mengen nicht entstehen. Den Hauptanteil der Alkohole im Reaktionswasser stellt der Äthylalkohol, dessen Anteil bei geeigneten Katalysatoren (Nickelfällungskontakte) im Reaktionswasser bis auf über 30 % ansteigen kann. Dieser Alkohol läßt sich nach einem Versuch von Herrn Dr. Wiedemann ohne weiteres mit einem Reinheitsgrad, der den Kriterien laut DABG entspricht, gewinnen.~~

Die über den Äthylalkohol hinausgehenden höheren Alkohole fallen zwar mit dem Reaktionswasser bei normalen Synthesebedingungen in geringeren Mengen an, ihr mengenmäßiger Anfall im Gesamtsyntheseprodukt (Reaktionswasser + Primäröl) ist jedoch bei jedem folgenden nächsthöheren Alkoholhomologen stets etwas höher als bei dem vorausgegangenen Homologen, wobei ein flaches Maximum etwa im Bereich von C7 - C12 erreicht wird. Diese über dem Äthanol liegenden Alkoholhomologen bleiben infolge größerer Öl- und geringerer Wasserlöslichkeit in steigendem Maße im Primäröl gelöst.

Durch Wasserdampfdestillation des mit Ätzalkali im Überschuß versetzten Reaktionswasser-Destillationsrückstandes läßt sich ein Destillat übertreiben, welches eindeutig flüchtige, organische Basen enthält. Ihre Menge, bezogen auf den Reaktionswasseranfall, liegt unter 0,1 %. Über die Natur dieser Basen konnte kein Aufschluß erhalten werden, da der Anfall zu klein war.

In folgender Tabelle werden die bestimmten und identifizierten organischen Reaktionswasserbestandteile in der Übersicht wiedergegeben:

| Gehalt des Reaktionswassers an organ. Bestandteilen in Gew. % | (Die Zahlen in ( ) bedeuten den Gehalt auf Gesamtsyntheseprodukte einschl. Gasol bezogen.)   |
|---|--|
| 1,8 % (0,86)  | Eisensalze der Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Spuren höherer aliphatischer Monokarbonsäuren.  |
| 2,2 % (1,05)  | Freie organische Säuren, wie sie den Eisensalzen zugrundeliegen.   |
| 3,3 % (1,57)  | Olefine und Paraffine des Bereichs C5 - C8.  |
| 1,2 % (0,57)  | Aldehyde und Ketone, darin insbesondere Aceton, Formaldehyd und Acetaldehyd.   |
| 2,8 % (1,33)  | Ester zwischen den Säuren: Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure und den Alkoholen: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Amylalkohol. |
| 3,6 % (1,24)  | Methylalkohol.   |
| 7,0 % (3,34)  | Äthylalkohol.  |
| 1,7 % (0,81)  | Propylalkohol.   |
| 3,3 % (1,10)  | Butylalkohol (normal).   |
| 0,7 % (0,33)  | Amylalkohol (normal).  |
| 0,1 % (0,05)  | Haupt- und höhere Alkohole (normal).   |
| 0,1 % (0,05)  | Organische Ester.  |
| 25,8 % (12,3)   | Gesamtgehalt an organischer Substanz im Reaktionswasser.   |

Es soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Beschaffenheit des Reaktionswassers, wie sie vorstehend wiedergegeben ist, diejenige eines normalen Synol-synthese ist und daß seine Zusammensetzung in gewissen Grenzen schwankt. Eine regelmäßige Untersuchung des Reaktionswassers, um beispielsweise Abhängigkeiten zwischen seiner Zusammensetzung und den Synthesebedingungen zu ermitteln, ist aus technischen Gründen bisher nicht möglich gewesen und ist auch nicht vorgesehen, da solche Untersuchungen sehr langwierig sind. Die Arbeiten über die grundsätzliche Beschaffenheit des Reaktionswassers können somit als abgeschlossen betrachtet werden. Sie führten zu dem Ergebnis, daß es u. U. lohnend ist, das Reaktionswasser auf niedrige Alkohole und Monokarbonsäuren aufzuarbeiten.

2.) Ein Beitrag zur katalytischen Zersetzung von aliphatischen Alkoholen an Oberflächen (Gefäßwänden, Katalysatoroberflächen).

Die für uns seit längerem bekannte Beobachtung, daß Synol-syntheseprodukte bei der Destillation aus undurchsichtigen Gründen zuweilen bei äußerlich scheinbar durchaus gleichartigen Bedingungen einmal ganz, einmal nur teilweise und einmal wiederum fast kaum ihren Alkoholgehalt verlieren, führte zu einer Reihe von Modellversuchen, die den Zweck hatten, uns zunächst qualitativ einige Anhaltspunkte zu geben, wie solche Alkoholverluste vermieden werden können. Zu diesem Zwecke sollte die Geschwindigkeit des Dehydrationswasseranfalles als Maßstab dienen, die sich ergibt, wenn man einen Alkohol mit einem auf best. Temperatur erhitzten Material behandelt.

Die Modellversuche, die ursprünglich in einer noch unzureichenden Apparatur ausgeführt wurden und dementsprechend zunächst zu mit Vorbehalt aufzunehmenden Worten führten, ergaben zunächst folgende Grundtatsachen: Aliphatische primäre Alkohole zerfallen bei höheren Temperaturen leicht unter Wasserabspaltung in Olefine u. Wasser, wobei die Lage der untersten Temperaturgrenze, bei der der Zerfall merklich zu werden beginnt, abhängig ist.

- 1.) von der Kettenlänge der Alkohole, in dem Sinne, daß höhermolekulare Alkohole früher zerfallen als niedrigermolekulare,
- 2.) von der Natur des Materials, mit dem die Alkohole in heterogener Phase in Berührung stehen.

In letzterem Falle kann der Zerfall praktisch ganz im Sinne einer einfachen Dehydratation oder stark im Sinne komplexerer Reaktionen durch katalytische Einflüsse schon bei bedeutend tieferen Temperaturen einsetzen. Als unterste Grenztemperatur der Zersetzung von Alkoholen an glatten Glaswänden wurde 200°C für Alkohole mit mehr als 16 C-Atomen festgestellt, wobei in 24 Stunden beispielsweise ein Alkohol C16 bis zu 1,5 % zerfallen kann. Derselbe Alkohol zerfällt in Berührung mit red. WK 17-Katalysator bei derselben Temperatur bis zu 15 % in Berührung mit verrostetem WK 17-Katalysator bis zu 13 %, in Berührung mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bis zu 9 %, überall etwa gleiche äußere Oberflächen vorausgesetzt.

Später wurden die Versuche in einer indessen zweckmäßiger gestalteten Apparatur wiederholt, wobei sich zeigte, daß das Problem der thermischen Zersetzung von Alkoholen an verschiedenen Oberflächen recht kompliziert ist und daß eine ganze Reihe von Abhängigkeiten zu untersuchen wäre, wozu allerdings keine Zeit und kein Personal vorhanden war. Es wurden deshalb die Untersuchungen auf einige wichtig erscheinende Stichversuche beschränkt.

Die endgültige Apparatur ist in Figur 1 wiedergegeben. Ein Stickstoffstrom wird zunächst in einer Waschflasche mit alkalischer Pyrogallollösung vom größten Teil seiner Verunreinigung mit Sauerstoff befreit und streicht sodann durch ein mit Kupferspänen gefülltes, auf 800° erhitztes Quarzrohr, wobei die letzten Sauerstoffreste entfernt werden. Anschließend wird das Gas nach Durchtritt durch einen Strömungsmesser zunächst mit Chlorkalzium, sodann mit Phosphorperoxyd restlos getrocknet, wonach sich der Gasstrom teilt und zur einen Hälfte durch die Zersetzungsapparatur, zur anderen Hälfte durch eine leer gehaltene Zersetzungsapparatur gleicher Dimension zwecks Ermittlung der Blindwerte strömt, um dann durch die in beiden Strömungsästen eingebauten mit Magnesiumnitrid gefüllten U-Rohre hindurchzutreten, woselbst eine seinem Restfeuchtigkeitsgehalt entsprechende Ammoniakmenge entwickelt wird, die ihrerseits in mit bekannten Säuremengen beschickten Intensivwaschflaschen ausgewaschen und gemessen werden kann. Die Zersetzungsapparatur stellte nichts anderes, als ein kleiner Claisenkolben dar, der in einem von außen elektrisch beheizbaren Sandbad stand, der mit gleichen Volumina der zu untersuchenden Alkohole beschickt wurde und der mit einer Einfüllvorrichtung versehen war, die es gestattete, das katalytisch wirksame Oberflächenmaterial nach Beendigung des Blindversuches, wobei nur die zersetzende Wirkung der Glaswänden bei bestimmten Temperaturen beobachtet wurde, in den Zersetzungsräum hinauszukippen. Die hindurchgeleitete Stickstoffmenge betrug stets 5 l/h.

Zur Untersuchung gelangten etwa gleiche Volumina Synolalkohole (etwa 57 - 70 g) der Kettenlängen C11, C16 und C20, sämtliche peinlichst gereinigt und zwar über die Borsäureester und anschließend nochmals über die Propionsäureester. Als Beobachtungstemperatur wurde in allen Fällen 250°C gewählt. Jeweils der erste Versuch einer Reihe mit ein und demselben Alkohol hatte die Beobachtung der Alkoholzerersetzung an den Glaswänden der Apparatur zum Ziel.

Der zweite Versuch sollte jeweils den Effekt einer vervielfachten Glasoberfläche aufzeigen, wozu stets ca. 30 ccm 1 - 2 mm große Glassplitter in den Alkohol bei 250°C gekippt wurden.

Der dritte Versuch sollte die Wirkung der gleichen äußeren Oberfläche reduzierten Synolsyntheskontaktes (WK 17), also gleichfalls 30 mm Katalysatorsplitter der gleichen Korngröße aufzeigen.

### Aufgabe 628

Weiterhin wurden die analogen Versuche mit an der Luft verrostetem WK 17-Katalysator, ferner mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (p.a.) ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle niedergelegt:

| Art des Alkohols | Kontakt-substanz                         | mg $\text{H}_2\text{O}$ -Anfall aus dem Anfall der 1. 12' Std. berechnet | % Dehydratisierung nach 12 Stunden | Wert Nr. |
|------------------|--|--|------------------------------------|----------|
| C11              | Glaswand der Apparatur                   | 159,3 mg/Mol   | 0,89                               | 1        |
| C16              | "  | 210,6 mg/Mol   | 1,17                               | 2        |
| C20              | "  | 292,2 mg/Mol   | 1,62                               | 3        |
| C11              | 30 ccm Glas-splitter                     | 219,0 mg/Mol   | 1,22                               | 4        |
| C16              | "  | 311,5 mg/Mol   | 1,73                               | 5        |
| C20              | "  | 578,0 mg/Mol   | 3,16                               | 6        |
| C11              | 30 ccm Kat. WK 17 red.                   | 4560 mg/Mol  | 25,3                               | 7        |
| C16              | "  | 5175 mg/Mol  | 28,8                               | 8        |
| C20              | "  | 3990 mg/Mol  | 22,1                               | 9        |
| C11              | 30 ccm Kat. WK 17 red.                   | 4560 mg/Mol  | 25,3                               | 10       |
| C11              | 30 ccm Kat. WK 17 verrost.               | 3890 mg/Mol  | 22,1                               | 11       |
| C11              | 30 ccm Kat. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ p.a. | 2830 mg/Mol  | 15,7                               | 12       |

Vergleicht man die Dehydrationsgrade nach 12 Stunden, wie sie sich gemäß der Werte 1, 2 und 3 im Kontakt mit den glatten Glaswänden der Apparatur einstellen mit denen, (Werte 4, 5 und 6) wie sie sich an einer vielfach größeren Glasoberfläche ergeben, so stellt man fest, daß die letzteren zwar etwas höher, aber nicht im proportionalen Sinne höher sind, wie dies unbedingt erwartet werden muß. Hieraus ergibt sich der Schluß, daß die demnach zu hohen Werte 1, 2 und 3 nicht durch den Glaskontakt bedingt sind, sondern durch die für die Temperatur und den Alkohol charakteristische Eigendehydrationsgeschwindigkeit und daß die Vervielfachung der Berührungsfläche Glas-Alkohol keinen nennenswerten Einfluß auf die Dehydratation ausübt.

Vergleicht man die Werte 1, 2 und 3, sowie 4, 5 und 6 unter sich, so wird ersichtlich, daß die rein thermisch bedingte Dehydrationsgeschwindigkeit der Alkohole mit zunehmender Kettenlänge wächst, doch bleibt sie noch in erträglichen Grenzen. Anders ist es jedoch mit den Werten 7, 8 und 9 (Einfluß von reduziertem Katalysator WK 17), indem ein katalytischer Einfluß auf die Dehydratation zum Ausdruck kommt, dem offenbar kleinere Molekeln leichter unterliegen, als große (vergl. Wert 7 mit 9 unter Heranziehen der Kurven II und VI in Kurvenblatt IV).

Größenordnungsmäßig ist bereits nach 12 Stunden ein untragbarer Alkoholverlust eingetreten. Dasselbe gilt für die Werte 10, 11 und 12, die die Reihenfolge der Oberflächenaggressivität der Materialien: Eisenkontakt (= aggressiver) verrosteter Eisenkontakt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wenn auch mit bescheidenem Intensitätsabfall, wiedergeben und die zeigen, daß beispielsweise an verrosteten Eisenoberflächen bei  $250^\circ\text{C}$  bei 12 stündiger Verweildauer beinahe 25 % eines Alkohols zersetzt werden können.

Schließlich sollen an Hand von Kurvendiagrammen die Wasseranfallverläufe bei den einzelnen Versuchen verdeutlicht werden. (Vgl. Kurvenblatt IV) Beim Vergleich der Wasseranfallmengen bei den Kurven 2, 5 und 6, die die Einwirkung von reduziertem WK 17-Katalysator auf C11-, C16- und C20-Synolalkohol wiedergeben, zeigt sich sehr deutlich bei dem niedrigeren Alkohol C11 (Kurve 2) ein stoßartiger Wasseranfall und dann rasches Abklingen, bei dem höchsten Alkohol C20 (Kurve 6) ein kleinerer Wasseranfallstoß, dafür aber auch langsames Abklingen. Die Kurve Nr. 5 betreffend den C16-Alkohol nimmt etwa eine Mittelstellung ein. Diese stufenweise Minderung der Wasserabspaltgeschwindigkeit deutet gleichfalls auf geringere Reaktionsfähigkeit der größeren Moleküle gegenüber katalytischen Einflüssen.

Eine weitere Versuchsanordnung, bei der als Maßstab für die Zersetzlichkeit der Alkohole bei höheren Temperaturen nicht die H<sub>2</sub>O-Entwicklung, sondern das Absinken der OH-Zahlen und das Ansteigen der Olefinzahlen gewählt wurde, führte gleichfalls zu Ergebnissen, die Aufschluß über die Geschwindigkeit der Zersetzung von höheren aliphatischen Alkoholen sowohl der Synol- als auch der Oxo-Synthese an Katalysatoroberflächen Aufschluß gibt. Hierbei wurde so gearbeitet, daß in je zwei senkrecht angeordneten Glasbombenrohren, die in einem mit Sand gefüllten elektrisch beheizten Bienenkorb stehen, je ein gleiches Volumen (70 ccm) Alkohol mit 30 ccm des auf 1 - 2 mm Korngröße gebrachten Kontaktmaterials, dessen Oberflächeineinwirkung auf den Katalysator studiert werden sollte, tagelang auf einer konstanten Temperatur von 250°C gehalten wurden. Zur Vermeidung von Luftoxydation wurde der Raum über den Alkoholproben mit CO<sub>2</sub> gefüllt gehalten. Alle 24 Stunden wurden den erhitzten Alkoholen Proben entnommen und die Änderungen der Jod- und Hydroxylzahlen verfolgt. Es soll bezüglich der Untersuchung der Proben nicht verschwiegen werden, daß die Bestimmung der Hydroxylzahlen zu etwas streuenden Werten führte, da sich die erhitzten Proben recht bald dunkelfärbten und die Umschlagpunkte bei der Titration schlecht zu beobachten waren. Außerdem scheint das entstehende Wasser, das dem Reaktionsraum nicht gleichmäßig entweicht und außerdem eine gewisse Inhomogenisierung der Reaktionsmasse eine exakte Bestimmung der Hydroxylzahlen erschwert zu haben. Dennoch fügen sich die erhaltenen Werte zwanglos zu Kurvenbildern zusammen.

Aus den Kurvenblättern Nr. 7, VI, VII und VIII sind die bisherigen Ergebnisse ersichtlich. Gemeinsame Bedingungen: Erhitzungstemperatur: 250°C

- Zusätze: a) 30 ccm Glassplitter  
b) 30 "     reduz. WK-17.

#### Kurvenblatt Nr. V, C12-Synolalkohol

Der Synolalkohol C12 war zweimal über dem Borsäureester und einmal über dem Propionsäureester gereinigt worden und zeigt einen Reinheitsgrad von 97,2 % gemäß Hydroxylzahlbestimmung von 293,2 auf, zeigte aber einen Olefingehalt von 5,7 %, wenn man das Molekulargewicht des Dodecylens zugrunde legt. Demgemäß beginnt der Kurvenverlauf, der sich auf den Alkoholgehalt anfangswert (Alkoholgehalte in % als Ordinate; Kontakteinwirkungsdauer als Abszisse) bei dem Wert 97,2 % und verläuft praktisch parallel zur Abszisse bis zum 7. Tag, wo dem Alkohol 30 ccm reduz. Katalysator WK 17 zugesetzt wurden. Von nun ab fällt der Alkoholgehalt stetig in 4 Tagen auf den Wert von 10,8 %.

Kurve 2 gibt die korrespondierenden Olefingehalte in analoger Auftragung wieder.

Hieraus ergibt sich, daß der Synolalkohol C12 bei 250°C über einen Zeitraum von 17 Tagen an Glasoberflächen keine merkli-

che Zersetzung erleidet, daß aber nach Zusatz von etwa der gleichen Oberflächeausdehnung reduzierten WK 17-Katalysators die Zersetzung sehr rasch verläuft.

Die beiden Kurvenverläufe 1 und 2 (Alkoholschwund und Olefinbildung) verlaufen etwa invers zueinander.

Kurvenblatt Nr. VI, C<sub>12</sub>-Oxo-Alkohol

Der Zersetzungsverlauf ist dem des Synolalkohols weitgehendst analog. Er scheint etwas langsamer zu sein.

Kurvenblatt Nr. VII, C<sub>16</sub>-Synol-Alkohol

Auch diese Kurven zeigen noch keine merkliche Zersetzung an Glasoberflächen. An Oberflächen des WK 17-Katalysators setzt dagegen wiederum eine rasche Zersetzung ein, so daß schon nach 10 Tagen nunmehr ein Restgehalt an Alkohol von 14 % hinterbleibt.

Kurvenblatt Nr. VIII, C<sub>20</sub>-Synol-Alkohol

Hierbei zeigt sich bereits eine deutliche Zersetzung schon an Glasoberflächen. Die Zersetzungskurven an WK 17-Katalysatoroberflächen verlaufen mit geringeren Neigungen, woraus zu schließen ist, daß die Zersetzung von hochmolekularen Alkoholen an WK 17-Oberflächen langsamer verläuft.

Bei sämtlichen Zersetzungsversuchen mit WK 17-Katalysator fällt auf, daß der Olefingehalt stets beträchtlich hinter jenem Sollgehalt an Olefinen zurückbleibt, den man erwarten müßte, wenn man annimmt, daß die Zersetzung nur unter Dehydratisierung vor sich geht. Außerdem wird nie der theoretisch mögliche Wasseranfall erreicht, da ein Teil des Sauerstoffs als nichtalkoholische Verbindung in den Zersetzungsprodukten verbleibt, ein anderer Teil zur Oxydation des Katalysators verwendet wird. Tatsächlich wurden aber neben zum Teil auch niedriger siedenden Olefinen auch nicht unbeträchtliche Anteile an Paraffinen und Aldehyden, sowie hochsiedende Kondensationsprodukte (beispielsweise auch Acetale) in den Zersetzungsrückständen gefunden, die zuweilen nach dem Erkalten gallertige, teilweise süßenartige Massen darstellten. Eine Untersuchung des die Apparatur verlassenden Stickstoffs zeigte schwankende Gehalte an Wasserstoff und Kohlenoxyd. Somit steht fest, daß sich primäre aliphatische Alkohole an reduzierten Eisenoberflächen bei höheren Temperaturen relativ schnell und in ziemlich komplexen Reaktionsverlauf zersetzen, wobei eine rein thermische, lediglich dehydratisierende Zersetzung überlagert wird von folgenden weiteren Reaktionen:

- 1.) Dehydrierung der Alkohole zu Aldehyden unter Wasserstoffentwicklung.
- 2.) Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasserstoff wahrscheinlich unter Bildung von Olefinen.
- 3.) Hydrierung von Olefinen zu Paraffinen.
- 4.) Kondensation von Aldehyden zu hochsiedenden Körpern verschiedener Konstitution.
- 5.) Acetalisierung der gebildeten Aldehyde.

In diesem Zusammenhang soll auf Arbeiten von R. Paul: Einwirkung von Raneynickel auf Alkohole (Bull. Soc. Chim. 5<sup>e</sup> Sér, t 8, n<sup>o</sup> 7-8 Juli, August 1941) verwiesen werden, die zu analogen Ergebnissen führten.

Diese Ergebnisse vervollständigen weiter das Bild, das wir von der Synthese der Synolalkohole zur Zeit bereits gewonnen haben und geben wichtige Hinweise auf die Beziehungen zwischen den Alkoholsäurewerten und der Synthesetemperatur einerseits und der Verweilzeit bzw. der Kontaktschichthöhe andererseits, sowie auf die

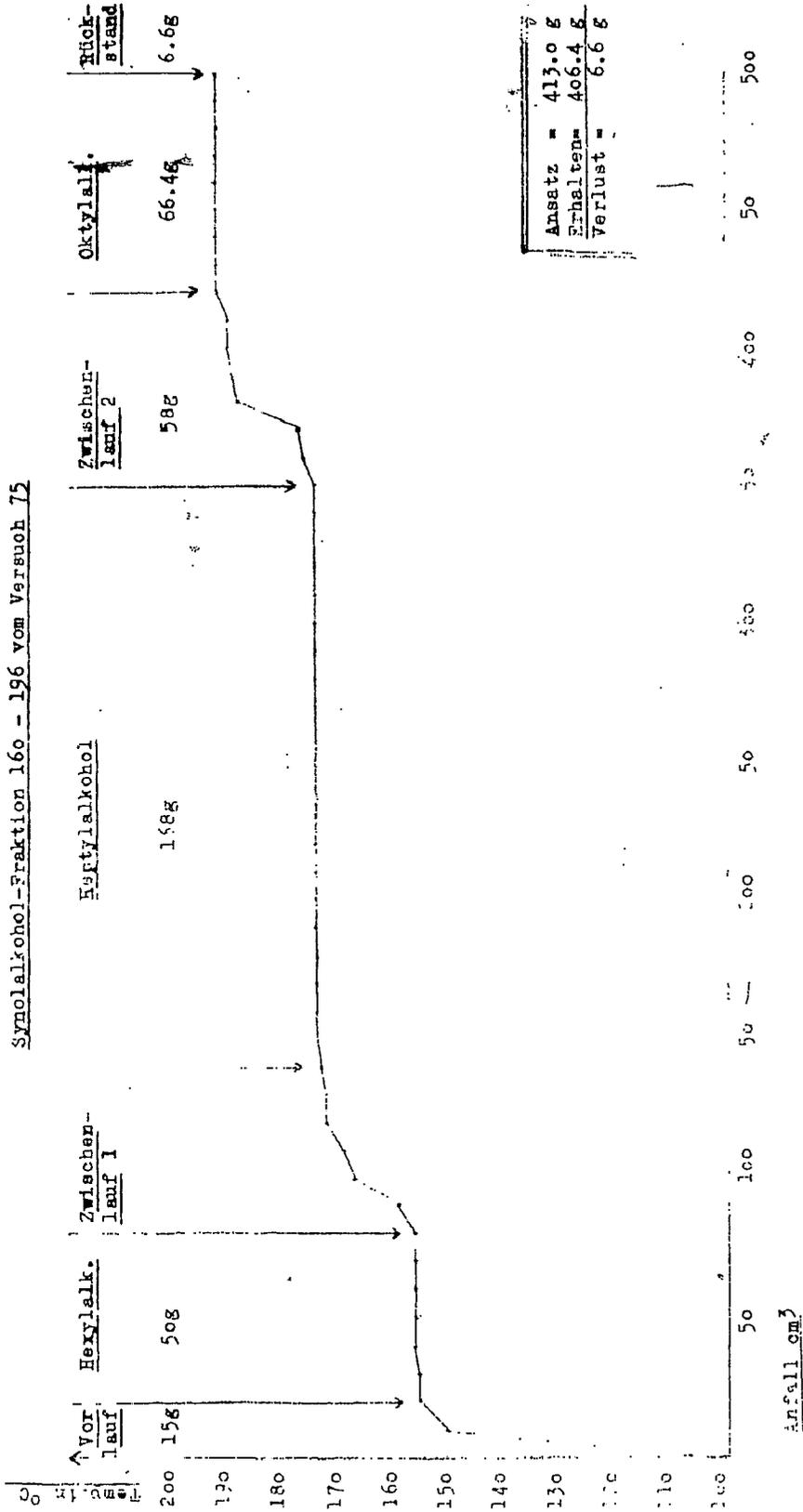


Kurvenblatt-I

Fein-Destillation der S.rolalkohole in einer "Jantzen"-Kolonne

Destillation Nr. 7

Synolalkohol-Fraktion 160 - 196 vom Versuch 75



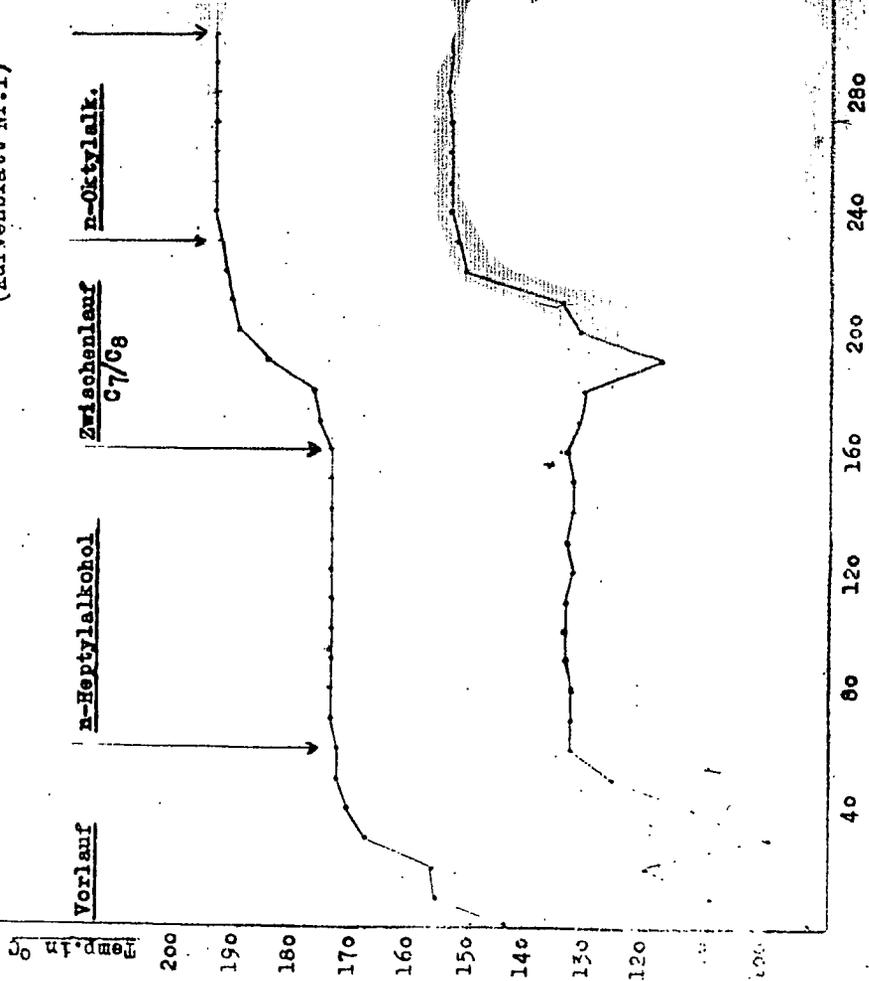
Kurvenblatt II

Fein-Destillationen von isolierten Synthalkoholen in einer Kolonne nach "Konferenz"

Destillation Nr. 10

Ausgangsmaterial: Zwischenfraktion zwischen Alkohol C7 u. C8 von Destillation 7

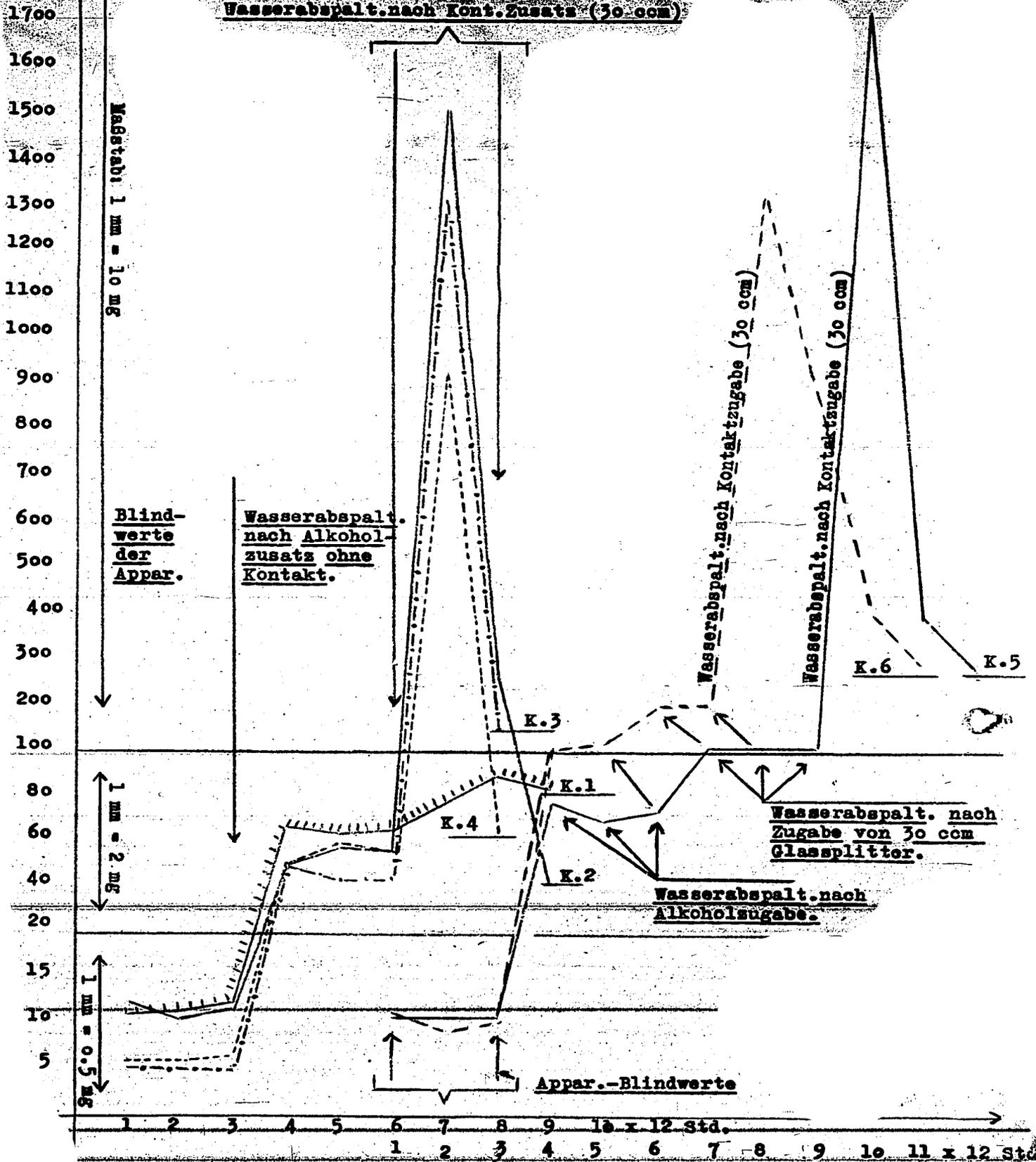
(Kurvenblatt Nr. I)



Infall 28 cm<sup>3</sup>



Wasserabspalt.nach Kont.Zusatz (30 ccm)



Kurvenblatt Nr. 17

Dehydriert - Versuch bei 250°C

20 - 30 III 42

C<sub>12</sub> Synol-Alkohol

(OH)z = 293 Zz = 69

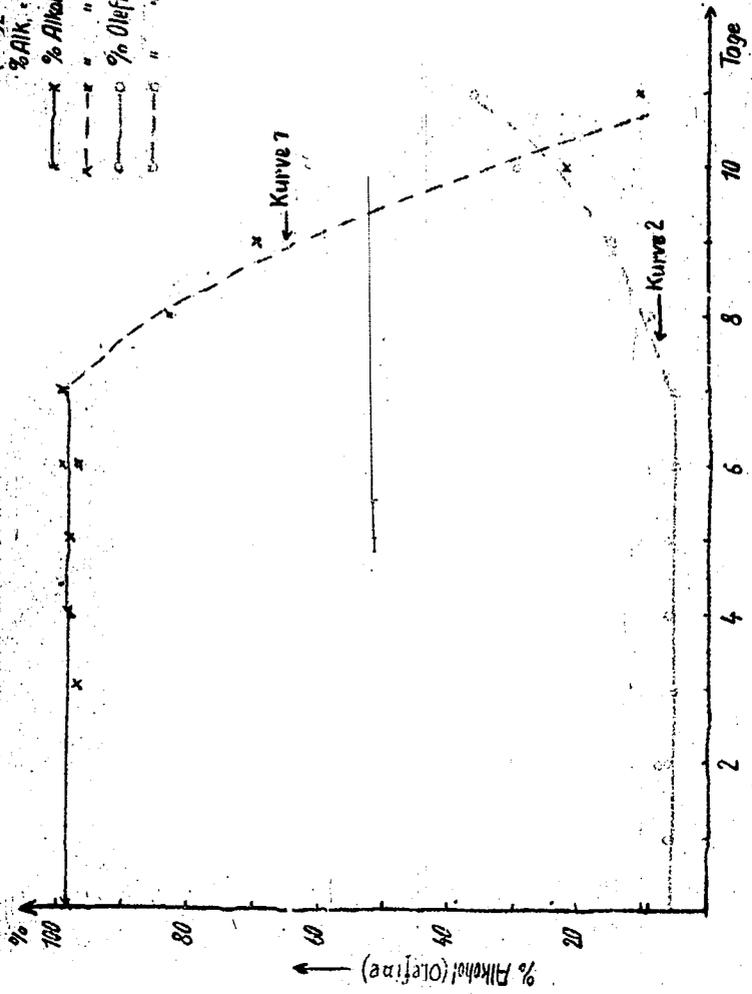
% Alk. = 98.0 % Olef. = 5.72

— x — % Alkohol (70cc + 30cm<sup>3</sup> Glasspl.)

— x — " " plus 30cm<sup>3</sup> red. WK17

— o — % Olefine (70cc Alk. + 30cm<sup>3</sup> Glasspl.)

— o — " " plus 30cm<sup>3</sup> red. WK17



24.7.42. passch.

Kurvenblatt Nr. VI

Dehydr.-Versuch bei 250°C

20.-30. III 42.

G<sub>12</sub> (70cc-Alkohol)

(OH)<sub>2</sub> = 2% J<sub>2</sub> = 0,0

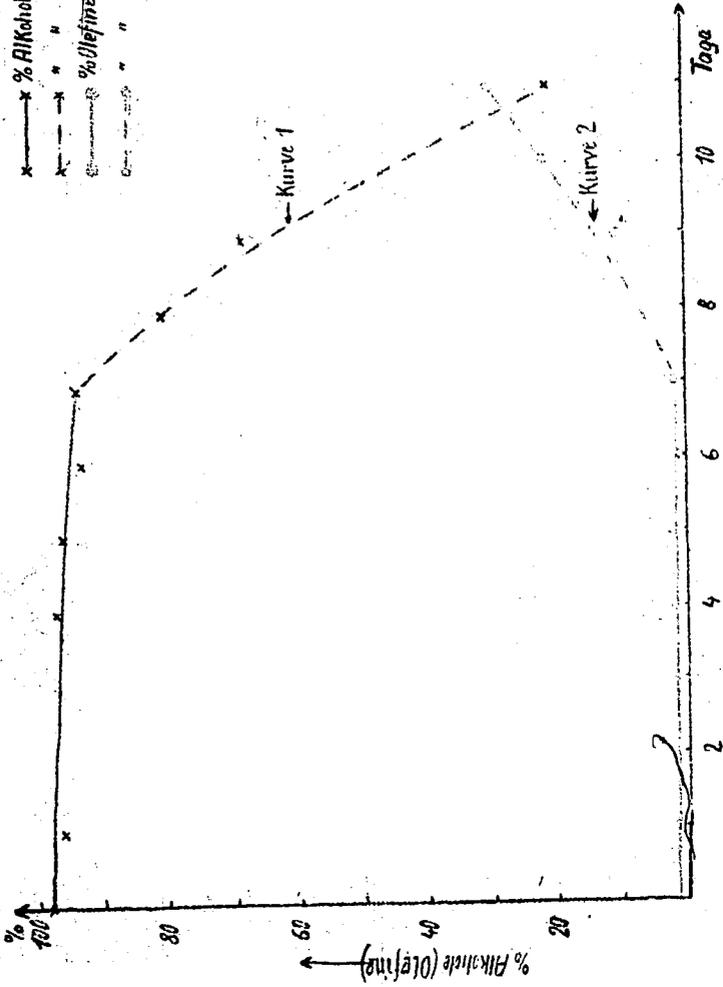
% Alk. = 98,0 % Ölief. = 1,8

→ % Alkoh. (70cc Alk. + 30cm<sup>3</sup> Glasspl.)

→ " " plus 30cm<sup>3</sup> red. WK 17

→ % Öliefine (1cc Alk. + 30cm<sup>3</sup> Glasspl.)

→ " " plus 30cm<sup>3</sup> red. WK 17



24.7.42. 1900h



