

Weitergabe außerhalb des  
Versuchslaboratoriums ist  
nur auf Veranlassung des  
Laboratoriumsleiters gestattet.

**Zurück**  
an Büro Dr. Wenzel No.

2523-102

30/9.06

Wa.

Aufgabe : 628

Aufgabe : Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Bearbeiter: Wintzer, Reisinger, Breywisch, Pobloth

Stand am 1. Februar 1941

I. Arbeiten in Me 776

- a. Arbeiten Dr. Wintzer
- b. " Dr. Breywisch

II. Kontaktuntersuchungen Me 245 (Dr. Pobloth)

III. Synolauferarbeitung (Dr. Reisinger)

I. Arbeiten in Me 776

a. Arbeiten Dr. Wintzer

Die Versuche zur Feststellung des Einflusses des CO-Gehaltes, die zur Zeit in den Öfen 13 und 14 laufen, gaben zunächst als überraschendes Ergebnis, relativ hohe Alkoholgehalte, speziell in der Oxofraktion. Die Werte lagen bei den ersten Produktproben über 60 % bei beiden Versuchen. Das ist um so überraschender, da sehr verschiedene Bedingungen eingehalten wurden. Ofen 13 wurde mit M.F.G., Ofen 14 mit O.W.G. gefahren. Beide Öfen wurden allerdings auf der gleichen Reaktionstemperatur gehalten, was die Gleichheit der Werte zwischen Versuch 13 und 14 erklärt. Trotzdem war das Mehr an Alkohol auffallend unter vielen anderen, unter ganz ähnlichen Bedingungen laufenden Öfen. Beim Versuch einer Erklärung dieser Tatsache, blieb als bisher einzige Möglichkeit eine andere Handhabung beim Einfüllen des Kontaktes.

Bisher wurde der Katalysator aus einem mit CO<sub>2</sub> gefüllten Gefäß in einen ebenfalls Kohlensäure enthaltenden Meßzylinder an der Luft umgefüllt und dann in den von CO<sub>2</sub> durchströmten Ofen eingefüllt. Jetzt fällt der Kontakt, ohne überhaupt die Möglichkeit zu haben mit Luft auch nur in Spuren in Berührung zu kommen, unmittelbar aus einem Vorratsbehälter über ein Meßgefäß in den Katalysatorraum.

Im Gegensatz zu den eben angeführten Versuchen 13 und 14, die verhältnismäßig hohe Alkoholgehalte aufwiesen, standen die schlechten Produkte von Ofen 12 (Vers. 12/8), die nur ca. 35 % Alkohol in der von 230-350° siedenden Fraktion aufwiesen. Die folgende Aufstellung stellt ältere Versuche von Ofen 12 neben ebenfalls zeitlich zurückliegende von 13 und 14. Als einziger überlebender Unterschied zwischen allen in Ofen 12 durchgeführten Versuchen einerseits und den in 13 und 14 durchgeführten ist die Schichthöhe. Sie betrug bei den Versuchen 12/5, 12/6, 12/7 jeweils 2 m, bei 13/2 und 14/5 1 m. Die Zahlen sind folgendermaßen zusammengestellt. Zunächst allgemeine Versuchsbedingungen, dann Temperatur/Monat. Darunter soll der Temperaturanstieg im Verlauf von 4 Wochen

f) Siehe Tab. 3. 3 u. 4

verstanden werden. Alkohol% sind die Analysensahlen für die von 230-350° siedende Fraktion.  $\Delta t$  heißt Temperaturdifferenz  $\Delta t/M$  Temperaturdifferenz/Monat.  $\Delta A$  heißt Absinken des Alkoholgehalts/  $\Delta t/M$  Absinken/Monat. Ganz rechts ist das Kühlmittel mit dem der Ofen gefüllt war, angegeben. Die Betrachtung der Werte zeigt:

1. Mit starken Temperaturanstieg/Monat ist stets starkes Fallen des Alkoholgehalts verbunden.
2. Die Schichthöhe spielt keine entscheidende Rolle bei Werten zwischen 1 und 2 m.
3. Das Kühlmittel ist ebenfalls unwesentlich.

Es müssen daher die starken Unterschiede, die bei den einzelnen Versuchen bei Ofen 12 auftreten, ebenfalls auf Unterschiede beim Einfüllen zurückgeführt werden, besonders da beim großen Ofen (12; 100 l) die Gefahr einer Wirbelbildung über dem Flansch auch bei starker CO<sub>2</sub>-Zugabe nicht ganz zu vermeiden ist. Da jetzt alle Kontakte mit der neuen Einfüllvorrichtung eingebracht werden, wird diese Frage in kurzem vollständig geklärt sein.

Tabellen siehe Seite 3 und 4.

#### Ausprüfung von Kontakt 2643, ein Eisenfällungskontakt mit 2,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Aktivator

Der bisher unter den halbtechnisch erprobten Katalysatoren beste Kontakt ist der Katalysator 2643. Er brachte bei einer Synthesetemperatur von 202-210°C Produkt mit ca. 60% Alkohol in der Oxofraktion; diese Fraktion hatte dabei eine Breite von 20 %. Jedoch altert dieser Kontakt verhältnismäßig rasch, nach ca. 150 Tagen Fahrzeit wurde ein Produkt mit ca. 16 % Oxofraktion (230-350°) erzeugt mit einem Alkoholgehalt von 40 %. Ein Zusatz von 0,3 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, der auf den im Ofen befindlichen reduzierten Kontakt in Form einer methanolischen Lösung aufgebracht wurde, ergab beim Wiederauffahren des Kontaktes ca. 10° tiefere Synthesetemperatur und eine Steigerung der Alkohol% von 32 auf 38.

b. Arbeiten Dr. Breywisch

#### 1. Ausprüfung von nachgeschmolzenem Eisenkontakt (W.K. 17 S)

Ein Eisenschmelzkontakt normaler Zusammensetzung der nach der Herstellung im Sauerstoffstrom in einem besonderen Ofen nachgeschmolzen wurde, hatte bei der Ammoniaksynthese gute Ausbeuten ergeben. Zwei derartige Kontaktproben, die in Bitterfeld nachgeschmolzen waren, wurden auf ihre Wirksamkeit bei der Synthese geprüft. Die Kontakte wurden in 3 3-1-Öfen unter normalen Synthesebedingungen (Umsatz von 150 l Gas/l Kontakt und Stunde) gefahren und in ihrem Verhalten mit einem gleichzeitig laufenden normalen W.K. 17-Kontakt verglichen. In Fahrtemperatur, Alterung und Ausbeuten ergaben sich keine Unterschiede. Bei der Untersuchung der Produkte stellte sich heraus, daß am W.K. 17 S im Durchschnitt etwas mehr Olefine und weniger Alkohole erhalten wurden. Die Summe von Fehlergrenze überein. Die Fraktionsbreiten stimmten innerhalb der keine Vorteile erzielt werden.

#### 2. Versuche zur Bestimmung der günstigsten CO-Konzentration im Synthesegas

Über eine Zeit von 2 Monaten wurden 2 3-1-Öfen unter sonst gleichen Bedingungen abwechselnd mit Methanolvergas und Wassergas gefahren (27 % bzw. 43 % CO).

Bei der Untersuchung der Produkte ergab sich folgendes:

Kühlflüssigkeit

t Δt

Vers.-Nr. 12/5  
Bel. 1: 100 1:500  
 OW-Gas

Temp. Monat Alk. %

1: 100 }  
 19 atü }  
 165-165°C

1: 500 }  
 24 atü }  
 206-209°C  
 208-210°C

0°  
 2°  
 2°

3 %  
 t<sub>m</sub> = 2° Δt<sub>m</sub> = 1,5 %

Diphenyl

Vers.-Nr. 12/6  
Bel. 1: 300 1:450  
 OW-Gas  
 19 atü  
 10 % CO<sub>2</sub> 1. Endgas

182-190°C  
 200-204°C  
 204-212°C

8°  
 4°  
 8°

30 %  
 16 %  
 5,3 %  
 t<sub>m</sub> = 6° Δt<sub>m</sub> = 10 %

Diphenyl

Vers.-Nr. 12/7  
Bel. 1: 300  
 OW-Gas  
 24 atü  
 15 % CO<sub>2</sub> 1. Endgas

196-208°C  
 208-208°C

12°  
 0°

22 %  
 t<sub>m</sub> = 6° Δt<sub>m</sub> = 11 %

H<sub>2</sub>O

Vers.Nr. 13/2

1:350

OW-Gas

24 atü

15 % CO2 1. Endgas

Verb.Nr. 14/5

1:450

OW-Gas

19-24 atü

1:450 (425)

<u>Temp.Monat</u>	<u>Alk. %</u>	<u>t</u>	<u>ΔA</u>	<u>Kühlfliessigkeit</u>
195-200	42,1 } 39,7 } 38,1 }	5°	6,0 %	H2O
200-200	15.7.-21.8.41	0°		
200-202	38,7 } 37,2 } 35,8 }	2°		
202-204	22.8.-6.9.41	2°		
		$\Delta t_m = 2,2^\circ$		$\Delta \Delta_m = 1,6 \%$
188-196°	46,2 } 41,7 } 57,7 }	8°	13 %	H2O
196-204°	14.5.-3.6.41 4.6.-18.6.41	8°		
204-210°	19.6.-26.6.41 27.6.-15.7.41	6°		
210-212°	17.7.-14.8.41	2°		
212-210°	15.8.-2.9.41	-2°		
210-208°	3.9.-20.9.41 24.9.-6.10.41			
		$\Delta t_m = 3,3 \%$		$\Delta \Delta_m = 2,2 \%$

1. Die Zusammensetzung verschiebt sich beim Übergang von Methanolgas auf Wassergas deutlich zu Gunsten der höher siedenden Anteile. In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung des flüssigen Anfalls, nach Fraktionen aufgeteilt, angegeben:

Ofen 4

Fraktion	1. Periode Meth.-Gas	2. Periode OW-Gas	3. Periode OW-Gas	4. Periode Meth.-Gas
< 200°	54,8	45,9	44,2	49,3
200 - 230	1,7	2,5	2,9	3,9
230 - 350°	13,1	13,7	14,5	15,7
350 - 400°	4,3	5,5	7,7	3,8
> 400°	11,1	17,4	17,3	12,9

Ofen 6

Fraktion	1. Periode OW - Gas	2. Periode Meth.-Gas	3. Periode Meth.-Gas	4. Periode OW-Gas
200°	37,5 %	43,4	48,8	40,4
200 - 230°	4,2	4,7	3,0	3,0
230 - 350°	17,4	16,2	15,7	13,2
350 - 400°	5,9	3,8	4,3	3,4
> 400°	20,0	15,0	13,2	25,0

2. In den folgenden Tabellen sind für die gleichen Proben die Alkohol- und Olefinwerte angegeben. Bei der Betrachtung der Alkoholwerte läßt sich sagen, daß diese nur in der Fraktion 350-400° bei der Verwendung von OW-Gas höher liegen. In den übrigen Fraktionen ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede. Es ist dabei zu beachten, daß der Effekt durch die Alterung der Kontakte, die eine Verminderung der Alkohol-Anteile mit sich bringt, überlagert wird. Die Olefingehalte liegen außer in der niedrigsten Fraktion < 200° deutlich höher, wenn OW-Gas zur Synthese verwendet wird.

Ofen 4

	Alkoholgehalt in den Fraktionen				Olefingehalt in den Fraktionen			
	M.-Gas	OW-Gas	OW-Gas	M.-Gas	M.-Gas	OW-Gas	OW-Gas	M.-Gas
< 200°	45,2%	37,4	38,5	37,4	38,2	32,3	33,6	39,0
200-230°	28,0	30,8		26,9	24,7	34,0	37,4	35,7
230-350°	45,4	45,9	41,9	32,9	21,3	29,4	30,7	25,9
350-400°	28,5	43,5	37,2	18,2	18,7	36,4	31,1	21,7

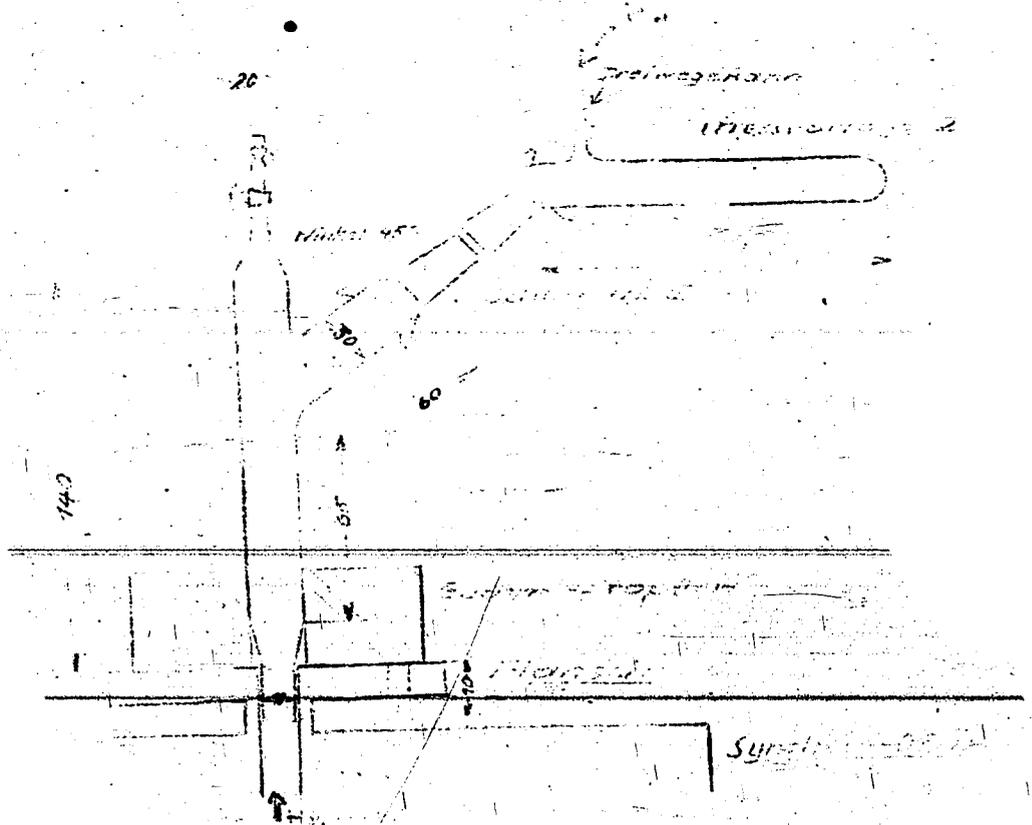
Ofen 6

	Alkoholgehalt in den Fraktionen				Ölgehalt in den Fraktionen			
	OW-Gas	N.-Gas	N.-Gas	OW-Gas	OW-Gas	N.-Gas	N.-Gas	OW-Gas
200°	38	36,8	37,7	47,0	44,1	29,1	45,6	37,2
200-230°	31,3	27,8	36,3	23,1	38,5	29,6	33,1	37,2
230-350°	47,8	39,4	39,3	36,0	31,4	18,7	25,4	34,6
350-400°	44,7	34,0	32,1	32,3	31,1	13,9	21,1	31,7

**3. Versuche zur Feststellung des optimalen Synthesedrucks**

Es soll in Parallelversuchen festgestellt werden, wie sich die Zusammensetzung der Produkte ändert, wenn der Synthesedruck (zwischen 10 und 25 atü) verändert wird. Es laufen zur Zeit 3 Versuche mit 12, 14 und 16 atü. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

*12, 14, 16 atü Versuche*



## Aufgabe 628

### II. Kontaktuntersuchungen Me 245 (Dr. Poblath)

#### a. Umfüllgerät für reduzierte Kontakte

Um eine Veränderung des reduzierten Kontaktes durch Berührung mit Luft unbedingt zu verhindern, wurde eine Vorrichtung, (siehe Zeichnung Seite 6) entwickelt.

Dieses Kontaktumfüllgerät besteht aus zwei Teilen, aus einer graduierten Vorlage, die zur Aufnahme des reduzierten Kontaktes unter Wasserstoff dient, und aus dem eigentlichen Einfülltrichter. Die einzelnen Teile können durch Normalschliff untereinander verbunden werden. Ebenso trägt das Rohr, in dem der Kontakt reduziert wird, den passenden Normalschliff. Nachdem alle Teile angeschlossen sind, wird die Apparatur mit Wasserstoff durchspült. Der Kontakt wird so unter Wasserstoff umgefüllt und auch aufbewahrt. Die Anwendung ist aus der Zeichnung ersichtlich.

#### b. Bericht über untersuchte Kontakte

Die Fahrweise der hier berichteten Versuche war allgemein eine Belastung von 1:300 bei 30 %  $\text{CO}_2$  im Endgas. Um ein gleichmäßiges Anfahren zu gewährleisten, wurden alle Kontakte nach Einbau in den Ofen mit 200 ccm hydriertem Synolprodukt getränkt. Die Kontakte wurden mit dem Kontakteinfüllgerät luftsicher umgefüllt.

Um festzustellen, welche Produktveränderung zu erzielen ist, wenn W.K.17 durch geringen Schwefelzusatz partiell vergiftet wird, wurde reduzierter W.K.17 mit einer Benzollösung behandelt, die 0,1 % Schwefelkohlenstoff enthielt. Ergebnis: Die Synthesetemperatur und die Produktausbeute ist dem normalen W.K.17 völlig gleich. Nur hat das anfallende Primärprodukt eine helle Farbe. Jedoch ist der Rückstand nach der Destillation genau so dunkel, wie bei unbehandeltem W.K.17. Durchweg liegen die Alkoholgehalte in den einzelnen Fraktionen ein wenig niedriger. Im ausgehenden Gas ist ein allmählich sinkender Schwefelgehalt festzustellen.

Beim Eisenschmelzkontakt 3719 mit 1 %  $\text{K}_2\text{O}$  liegt  $\text{T}_{30}$  bei  $300^\circ$ . Die spez. Ausbeute = 81,0 g Produkt/m. Das Produkt ist olefinreich und dementsprechend alkoholarm. Da ein Eisenfällungskontakt (3472) mit geringem As-Gehalt für Synol sich geeignet erwiesen hat, wurden Eisenschmelzkontakte mit As-Zugabe untersucht.

3724 mit 1 %  $\text{As}_2\text{O}_5$  und 3725 mit 0,1 %  $\text{As}_2\text{O}_5$  mußten ohne Produktauswertung abgebrochen werden. Die Temperaturen liegen zum Teil über  $300^\circ$ . Nur flüssiges Produkt fiel an.

Ebenso zeigte ein Eisenkontakt 3732 (Eisenrot mit 0,1 %  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  vermahlen) nicht das gewünschte Ergebnis. Bei  $228^\circ$  wurde erstmalig 30 %  $\text{CO}_2$  erreicht, jedoch mußte ständig die Temperatur erhöht werden. Nur wenig flüssiges Produkt konnte erzielt werden.

Reduziertes Eisenrot (3755) und Eisenrot mit 0,2 %  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  vermahlen (3743) zeigen ein ähnliches unerfreuliches Bild.

Um das teure Eisennitrat durch Eisenchlorid bei der Kontaktherstellung zu ersetzen, wurde der sich als günstig erwiesene Eisenfällungskontakt 2643 aus Eisenchlorid aufgebaut und untersucht. Schon bei  $180-190^\circ$  waren in 3 Versuchen sprunghaft auch bei vorsichtigem Anfahren über 30 %  $\text{CO}_2$  im ausgehenden Gas. Eine normale Reaktionstemperatur ließ sich nicht einhalten. Zweimal verbrühte der Kontakt, beim dritten Versuch wurde trotz Erhöhung der Temperatur 30 %  $\text{CO}_2$  nicht wieder erreicht.

+) Die Synthesetemperatur bei der x %  $\text{CO}_2$  im Endgas erreicht sind.

Eisenfällungskontakt 2643 von Dr. Hula so hergestellt, wie ein Großansatz in der Kontaktfabrik verfertigt und mit Kondensat gewaschen werden könnte, hat sich als nicht brauchbar erwiesen. Bei immer steigender Temperatur ( $\phi T_{30} = 240^\circ$ ) liefert er nur mäßig Produkt, das alkoholarm ist.

Kontakt 3811 (Trägerkontakt mit 51,4 %  $Fe_2O_3$ ; 1,9 %  $CuO$ ; 3,2 %  $Al_2O_3$ ; 43,5% Kieselgur nach Ungar. Anmeldung 11 837) zeigt keine besonderen Eigenschaften, die ihn für Synolzwecke geeignet erscheinen lassen.  $\phi T_{30} = 235^\circ$ ; sp. Ausbeute 85,8 g Produkt/m. Alkoholgehalt in der Oxofraktion = 17,5 %. Die Hauptmenge des Produktes (56 %) siedet unterhalb  $200^\circ$ . Der gefahrenre Kontakt war verklebt und ließ sich schwer ausbauen.

### 3. Untersuchungen zur Aufhellung von Synolprodukten

Der hochsiedende Anteil des Synolproduktes (Rückstand  $> 400^\circ$  siedend) ist tiefbraun bis schwarz gefärbt. Diese dunkle Farbe steht seiner Verwendung und Untersuchung störend im Wege. Es wurden daher Untersuchungen vorgenommen, die Entfernung und die Ursache dieser schlechten Eigenschaft zu erkennen.

Durch die Synthese in Gegenwart von Eisenkatalysatoren ist im Synolprodukt immer ein Eisengehalt festzustellen, und zwar schwankt dieser je nach den mechanischen Eigenschaften der Kontakte zwischen 0,1–0,01 % Fe. Der Rückstand, in dem sich nach dem Abdestillieren der niederen Anteile das Eisen anreichert, besteht zu 0,5–0,05 % aus Fe.

Die Eisenbestimmung wurde colorimetrisch durchgeführt, nachdem eine eingewogene Menge Substanz im Kjeldahl-Kolben mit Salpetersäure abgeraucht, und dann das Eisen als Ferrirhodanid ermittelt wurde.

Um das Eisen zu entfernen, wurde der Rückstand mit Salzsäure in der Wärme am Rückfluß behandelt und mit Wasser ausgewaschen. Der Eisengehalt ist von 0,5 auf 0,01 % gefallen, trotzdem ist die dunkle Farbe kaum heller geworden. Weiter wurde durch flüssigen heißen Rückstand Schwefelwasserstoff geleitet und das ausgefallene Schwefeleisen heiß abfiltriert. Die dunkle Farbe bleibt, der Eisengehalt ist nur noch 0,005 %. Wird Primärprodukt mit Salzsäure behandelt, so wird das Eisen zum größten Teil entfernt. Nach der Fraktionierung ist jedoch wieder der Rückstand tief braun. Zu hellen Produkten zu gelangen, gelingt dagegen durch Behandlung des dunklen Rückstands mit Bleicherden und durch Hydrierung in Gegenwart eines milden Kontaktes (Versuche Dr. Mintzer) und weiterhin durch eine Wasserdampfdestillation im Vakuum.

Wird dunkler Synolrückstand im Soxhlet mit Benzol behandelt, so gehen rund 75 % in Lösung. Hieraus kann durch Zusatz von Methylalkohol das Gelöste gefällt werden, das jedoch beim Erwärmen auf  $70-80^\circ$  schnell dunkel wird. Dieses Produkt ist völlig eisenfrei.

Aus diesen Gründen ist wohl die Dunkelfärbung der Synolrückstände auf eine Harzbildung (Polymerisation, Kondensation, Verschiebung von Doppelbindungen) zurückzuführen.

Der Rückstand der Benzolextraktion im Soxhlet ist nach der Trocknung tief-schwarz, mit Bleicherde behandelt, erhält man jedoch ein bernsteingelbes hartes Produkt, das folgende Kennzahlen zeigt:

SZ = 0; JZ = 2,5; EZ = 4,0 Tropfpunkt bei  $110^\circ$ .

### 4. Wasserdampfdestillation von Synolrückstand

Gelbe wachsartige Produkte werden bis zu 50 % aus Synolrückständen durch Wasserdampfdestillation im Vakuum erhalten. Bei einer Sumpftemperatur, die von  $150-250^\circ$  gesteigert wird, wird eine konstant gehaltene Menge (200 mm Hg) überhitzten Wasserdampfes, dessen Temperatur  $5-10^\circ$  über der Sumpftemperatur zu halten

## Aufgabe 628

zu halten ist, eingeblasen. Das Vakuum im Kondensationsgefäß (Kaltabscheider) beträgt 7 mm Hg, der Dampfdruck des übergehenden Wasserdampf-Produktgemisches ist zwischen 80-120 mm Hg. Der Wasserdampf wird durch einen 1 m langen Dime-rothkühler, durch den eine Kühllauge fließt, kondensiert.

### Ausgangsprodukt (Synolrückstand):

OH-Z. = 8 - 12	Tropfpunkte: 100 - 110°
IZ = 5 - 10	
EZ = 8 - 15	

### Destillat im Heißabscheider (hellgelbes Wachs):

OH-Z. = 20 - 30 = 20% Alkohol zu C35	
IZ = 25	Tropfpunkt = 48°
EZ = 36	mittleres Molgewicht = 516

### Destillat im Kaltabscheider (weißes Wachs):

OH-Z. = 33,2 = 22 % Alkohol zu C25	
IZ = 20,8	Tropfpunkt 42°
EZ = 52,4	mittleres Molgewicht = 355

### Rückstand (tiefschwarzes, hartes Produkt):

Tropfpunkt = 115°

Versuche, den schwarzen Wasserdampfdestillationsrückstand mit verschiedenen Bleicherden oder durch Extraktion mit Benzol usw. aufzuhellen, scheiterten.

## III. Synolaufarbeitungsversuche (Dr. Reisinger)

### 1. Gang der Aufarbeitung

Als zusammenfassendes Ergebnis sämtlicher Synolprimärprodukt-Aufarbeitungsversuche, soweit sie die Destillation betrafen, wurde bekanntlich als wichtiges Ergebnis herausgestellt:

Schärfste destillative Zerlegung des Primärproduktes oder der besonders wichtigen Siedebereiche (160-420°) bei kürzester Destillationsdauer und Blasentemperaturen, die mindestens unter 250°C liegen müssen. Ferner muß das zu destillierende Produkt absolut frei von Eisen oder Rostpartikelchen (Staub) sein. Der wichtigste Siedebereich 160-400° soll in scharfsiedende Bänder:

160 - 220°
220 - 270 "
270 - 320 "
320 - 370 "
370 - 420 "

zerlegt werden.

Aufarbeitungsversuche ergaben bezüglich der Möglichkeit einer Veräußerung der Destillationsdauer die Notwendigkeit vor einer scharfen Fraktionierung die höchstsiedenden Bestandteile über 420°C, zuerst zu entfernen, was den vom Rückstand befreite Rest sich nicht nur bedeutend schneller, sondern schärfer und bei tieferen Blasentemperaturen fraktionieren läßt. Dies hatte sich aus früheren Versuchen von Dr. Reisinger ergeben. Die gleiche Notwendigkeit zeigte sich erneut bei Destillationsversuchen, die Dr. Braywick an Destillations-kleintechnischem Maße ausführte.

Die Entfernung der höchst siedenden Bestandteile und Verarbeitung kann wegen erreicht werden:

1. a) Destillative Entfernung derjenigen Bestandteile, die bis 200° Blasentemperatur unter Normaldruck überdestillieren.
  - b) Destillative Entfernung derjenigen Bestandteile, die bis 200° Blasentemperatur unter Vakuum überdestillieren (bei 5 mm Hg).
  - c) Vakuum-Wasserdampfbehandlung des Rückstandes bei Blasen-temperaturen bis höchstens 250°C.  
(Im Laboratorium konnten bei 200° Wasserdampftemperatur unter 30 - 50 mm Hg recht gute Ergebnisse erzielt werden).
  - d) Scharfe Fraktionierung der bei den 3 Maßnahmen erhaltenen und vereinigten Destillate.
2. Selektive Extraktion des wesentlichen Gehaltes eines Primärproduktes an Alkoholen, sonstigen Sauerstoffverbindungen und Olefinen durch Behandlung mit 100-80, insbesondere 90 %igem wäßrigen Methanol und scharfe Fraktionierung des von Methanol befreiten Extraktes.

Aus technischen Gründen wurde bisher von einer halbtechnischen selektiven Extraktion der Synolprimärprodukte mittels Methanol-Wassergemischen abgesehen. Dagegen war eine halbtechnische Apparatur zur groben Abtreibung aller im Vakuum flüchtigen Bestandteile, d.h. unter Hinterbleiben der höchst siedenden Bestandteile als Sumpf gemäß Aufarbeitungsweg 1 a und b in Me 225 sofort betriebszugänglich. Die erforderlichen Abtreiberversuche wurden von Herrn Dr. Breywisch übernommen und sind in dessen Berichten vom 1.12.41 referiert worden. In Verbindung mit diesen Abtreiberversuchen sollte bezweckt werden, das Abtreibedestillat in der unbefriedigend trennenden Kolonne in Me 776 zur Fraktionierung einzusetzen, um gegebenenfalls den besseren Trenneffekt und die verkürzte Fraktionierdauer zu erzielen und unter Beweis zu stellen, die aufgrund der Abtrennung des hochsiedenden Rückstandes erwartet wird. Diese Fraktionierung steht noch aus.

## 2. Spezielle Aufarbeitungsversuche

Die Isolierung der Synolalkohole durch Borsäureveresterung.

Über die Berichtszeit wurde besondere Beachtung der halbtechnischen Borsäureveresterung in der Anlage in Me 225 geschenkt. (Erfahrungen der labormäßigen Borsäureveresterung vergl. Monatsbericht Stand vom 1.12.41).

### I. Apparatives zur halbtechnischen Anlage in Me 225

In diesem Zusammenhang wird auf eine eingehende Beschreibung der Anlage im Rahmen einer Aktennotiz Nr. 14 a vom 21.1.42 verwiesen, in der nicht nur über Einzelheiten bezüglich der Ausstattung der Durchsätze und der Fahrweise, sondern auch die technischen Folgerungen im Hinblick auf eine neu zu errichtende größere Anlage in Me 458 berichtet wurde.

### II. Erfahrungen und Ergebnisse

Es ist bereits im letzten Monatsbericht darauf hingewiesen worden, daß die Ergebnisse bezüglich der Ausbeuten an Alkoholen und der wiedergewinnbaren Borsäure durchaus befriedigend sind. Im Einzelnen ergibt sich einstweilen noch ein durchschnittlicher Verlust an Borsäure von etwa 5% pro Charge und Bor-

## Aufgabe 628

säureeinsatz. Dieser Verlust tritt im wesentlichen durch mechanische Verluste ein. Der Gehalt an Borsäure im Neutralöl, sowie in den Alkoholen und in dem als Hilfsflüssigkeit für die Abtreibung des Veresterungswassers verwendeter Benzol ist praktisch gleich Null zu setzen. Die gewonnenen Rohalkohole sind etwa 95-98 %ig rein und enthalten noch etwas Neutralöl. Das abgetrennte Neutralöl enthält höchstens noch bis etwa 3 % Alkohol. Über die Genauigkeitsgrenzen bei diesen Bestimmungen, sowie über die Ursachen weniger befriedigender Einzelversuche ist im letzten Bericht näheres ausgeführt worden. In der beigefügten Tabelle sind einige typische Versuche zahlenmäßig niedergelegt.

### Versuchsbeiträge zur Kenntnis der chemischen Beschaffenheit von Synolprodukten

#### 1. Das Reaktionswasser

121,1 kg eines normalen Reaktionswasseranfalles von Versuch Nr. 9 aus Ofen 12 (Me 776) vom 31.10.-3.11.41 kamen gemäß Aufarbeitungsschema I zur Untersuchung. Hierbei handelte es sich um den Reaktionswasseranfall einer normalen Synolsynthese. (90 l W.K.17-Kontakt, Gasbelastung 1:350 mit O-Wassergas bei 20 atü, Umsatz bis auf 15 % CO<sub>2</sub> im Ofenausgangsgas ausgefahren.)

Die Aufarbeitung bestand im wesentlichen in wiederholten Fraktionierungen:

- 1) Eine erste destillative Zerlegung in der kleinen Kolonne Me 776 (40 l -Blase, 5 m Kolonnenhöhe) in die Fraktionen:

- 98° und den Sumpfrückstand über 98°C.

In derselben Kolonne wurde die Fraktion bis 98°C nochmals in Fraktionen gemäß Schema I zerlegt.

- 2) Die dabei gewonnenen niedriger siedenden Anteile: Fraktionen -85°C und 85-98°C wurden nach Entfernung des Hauptgehaltes an Wasser und nach Entsäuerung in einer Labor-Glaskolonne (Dimensionen und Bedingungen, vergl. +)5 in Tabelle I) gemäß Tabelle I und II fraktioniert.
- 3) Im Anschluß an die unter 1) und 2) erwähnten Vorfraktionierungen erfolgte eine Feinfraktionierung der Fraktionen 62-70 und 70-75 in einer Kolonne nach "Jantzen" (Glasspiralrohr-Kolonne, Literatur: Dechema-Monographie Nr. 48, Bd. 5, 1932)

Die bisher erzielten Ergebnisse sind in den anliegenden Siedekurven veranschaulicht. Es ist bemerkenswert, daß die Feinfraktionierung in der "Jantzen-Kolonne" zu sehr gut ausgeprägten Siedepunktstufen führt, aus denen mit recht guter Annäherung der Gehalt an den verschiedenen Komponenten abgelesen werden kann. Zahlenangaben können noch keine gemacht werden, da die Feinfraktionierungen noch nicht abgeschlossen sind.

Schema J

Einsatz:

121,1 kg Reaktionswasser

Destillation Nr. 38a, b, c in Me 776  
(Grobdestillation) (kleine Kolonne)

Destillat bis 98°C: 39,5 kg  
Anteil: 32,6 % d. Einsatzes

Normaldestillation in  
Me 776, kleine Kolonne

reaktion:  
Anfall (kg):  
% Anteil d. Einsatzes:  
% H<sub>2</sub>O-Gehalt:

bis 85°C }  
19,70 } Anfall A  
% Anteil d. Einsatzes: 16,20 %  
21,60 }

Anfall B<sub>1</sub>

Produkt enthält noch  
6,9 % H<sub>2</sub>O  
Anfall: 16,6 kg (+1)  
% Anteil d. Einsatzes:  
13,7 %

Anfall A

Fraktionierung v. A  
siehe Tabelle II

85-98°C }  
7,12 } Anfall B

Anfall in 2 Schichten=5,9% d. Einsatzes

(obere Schicht:  
1,7 kg=1,4% d. Einsatzes  
enthält: 18,2% H<sub>2</sub>O

Trocknung  
mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Produkt enthält noch 3,9 %  
H<sub>2</sub>O, Anfall: 1,45 kg (+1)  
(Verlust +1) an org. Bestand-  
teilen b. der Trocknung  
vernachlässigt)

Anfall B<sub>2</sub>

Fraktionierung von B  
siehe Tabelle II

Über 98°C (Rückstand)

12,32  
10,18 %

(untere Schicht:  
5,45 kg=4,5% d. Einsatzes  
enthält 91,5 % H<sub>2</sub>O

Verlust:  
0,36  
0,3 %

Rückst. nb. 98°C:  
81,6 kg Anteil:  
64,4% d. Einsatzes  
mit 96,2% H<sub>2</sub>O

Aufgabe 628

Tabelle I  
 Fraktionierte Destillation<sup>5)</sup> des Anfalles A (-85°C) v. Schema I

Fraktion von °C bis °C	Anfall in Gew% d. Einsatzes <sup>1)</sup>	Gew% Wassergehalt	Alkohole		Olefine		Aldehyde und Ketone		Säurezahl	Esterzahl	frakt. Anteil in Gew% bez. auf Gesamtwasser
			Gew% Alkoh. <sup>4)</sup>	OH-Zahl	Gew% Olef.	J-Zahl (Hanus)	Gew% Ald.+ Keton	CO-Zahl			
62- 70°	7,82	2,5	66,2	1160	0,97	3,0	21,0 <sup>2)</sup>	203	n.b.	n.b.	1,07
70- 75°	24,60	4,3	98,1	1310	0,87	2,5	- <sup>3)</sup>	49,4	3,8	0,4	3,37
75- 80°	39,40	12,1	87,2	1060	0,35	0,98	-	8,6	3,1	5,0	5,40
80- 85°	7,73	19,6	80,5	821	0,23	0,62	-	6,7	4,3	0,0	1,06
85- 90°	2,70	20,5	75,5	785	0,16	0,41	-	6,7	n.b.	n.b.	0,37
90- 95°	1,58	3,1	86,1	895	0,30	0,70	-	3,5	n.b.	n.b.	0,22
95-100°	6,35	1,1	92,5	866	0,41	0,95	-	5,3	0,9	3,0	0,87
Rückstd.	5,22	0,0	n.b.	n.b.	n.b.	1,50	-	15,0	1,1	4,4	0,72
Verlust	4,70	8,2 Gew% H <sub>2</sub> O im Einsatz	-	-	-	-	-	-	-	-	0,64

Tabelle II  
 Fraktionierte Destillation des Anfalles B (85 - 98°C)

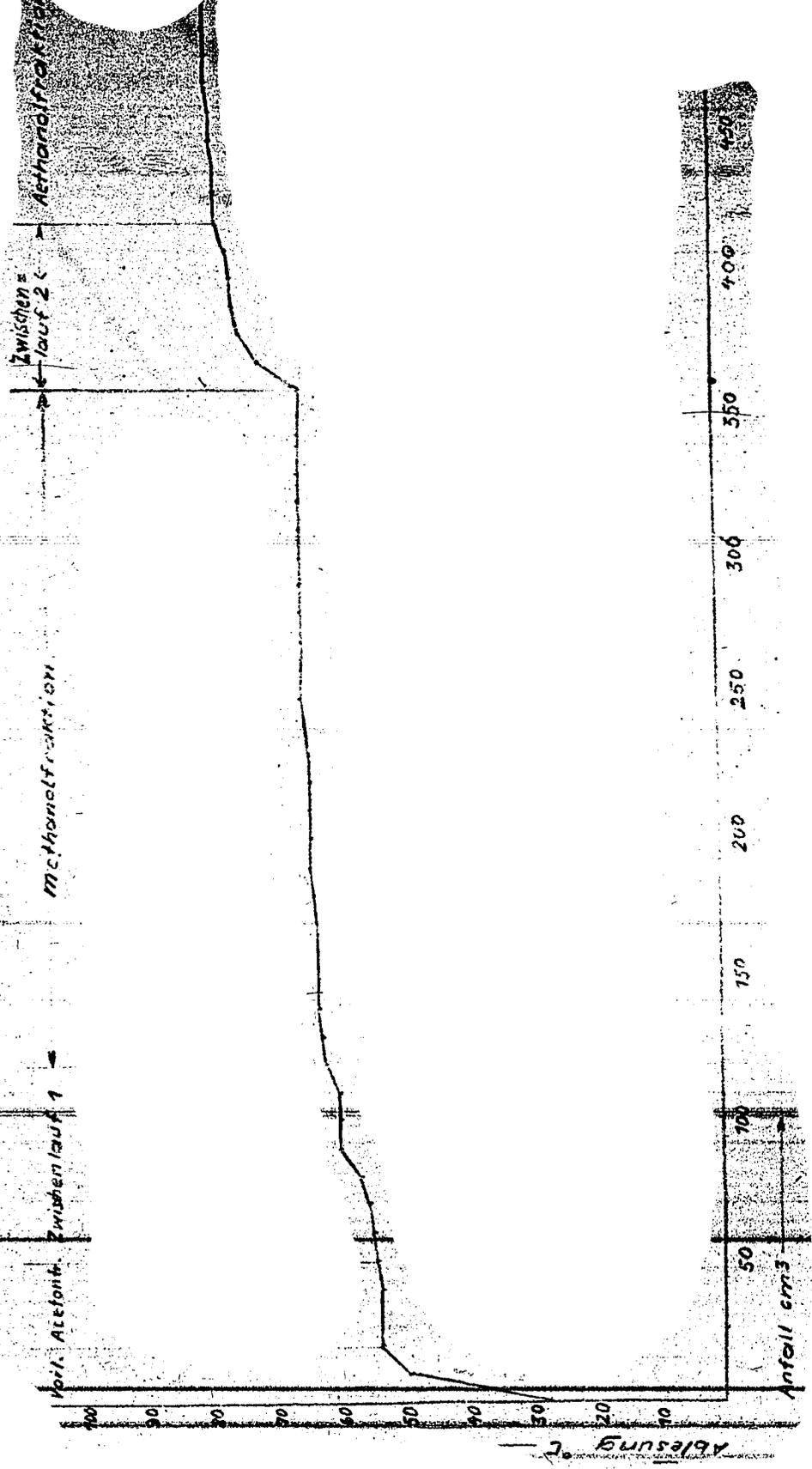
70- 80°	4,88	9,22	21,5	262	0,0	0,0	n.b.	n.b.	0,2	1,4	0,059
80- 90°	6,10	6,31	82,5	913	0,2	0,6	"	"	0,0	7,1	0,073
90-100°	2,44	0,59	94,5	913	0,2	0,5	"	"	n.b.	n.b.	0,029
100-110°	2,90	0,25	94,3	827	0,2	0,5	"	"	3,0	5,0	0,035
110-120°	28,50	0,17	93,5	729	0,2	0,4	"	"	0,0	1,6	0,340
120-130°	9,78	0,17	87,0	679	0,8	1,7	"	"	0,0	0,1	0,120
130-140°	19,87	n.b.	93,3	595	0,9	1,8	"	"	0,0	0,0	0,238
140-160	12,68	1,17	97,0	561	1,7	3,5	"	"	0,0	1,5	0,152
Rückstd.	13,53	n.b.	3)	374	3)	5,5	"	"	0,5	4,5	0,162

- 1) Mittelwerte aus zwei Fraktionierungen.
- 2) Bezogen auf Molgewicht des Acetons.
- 3) Zahlenangaben wegen Unkenntnis des Molgewichts nicht vertretbar.
- 4) Diesen Werten liegen Alkoholgewichte zugrunde, die sich als Mischungsmolgewichte aus der Lage der Fraktionsgrenzen zu den Siedepunkten der reinen Alkohole ergeben.  
 Beispiel: Frakt. 70-75 enthält: 63,5% Äthyl- u. 36,5% Methylalkohol.
- 5) Die Fraktionierung wurde in einer Labor-Glaskolonne folgender Dimensionen u. Bedingungen ausgeführt: 90 cm Füllkörperschichthöhe, 32 mm lichter Kolonnenquerschnitt. Füllkörperdimension 10 : 8 mm. Rücklaufverhältnis 1 : 30.

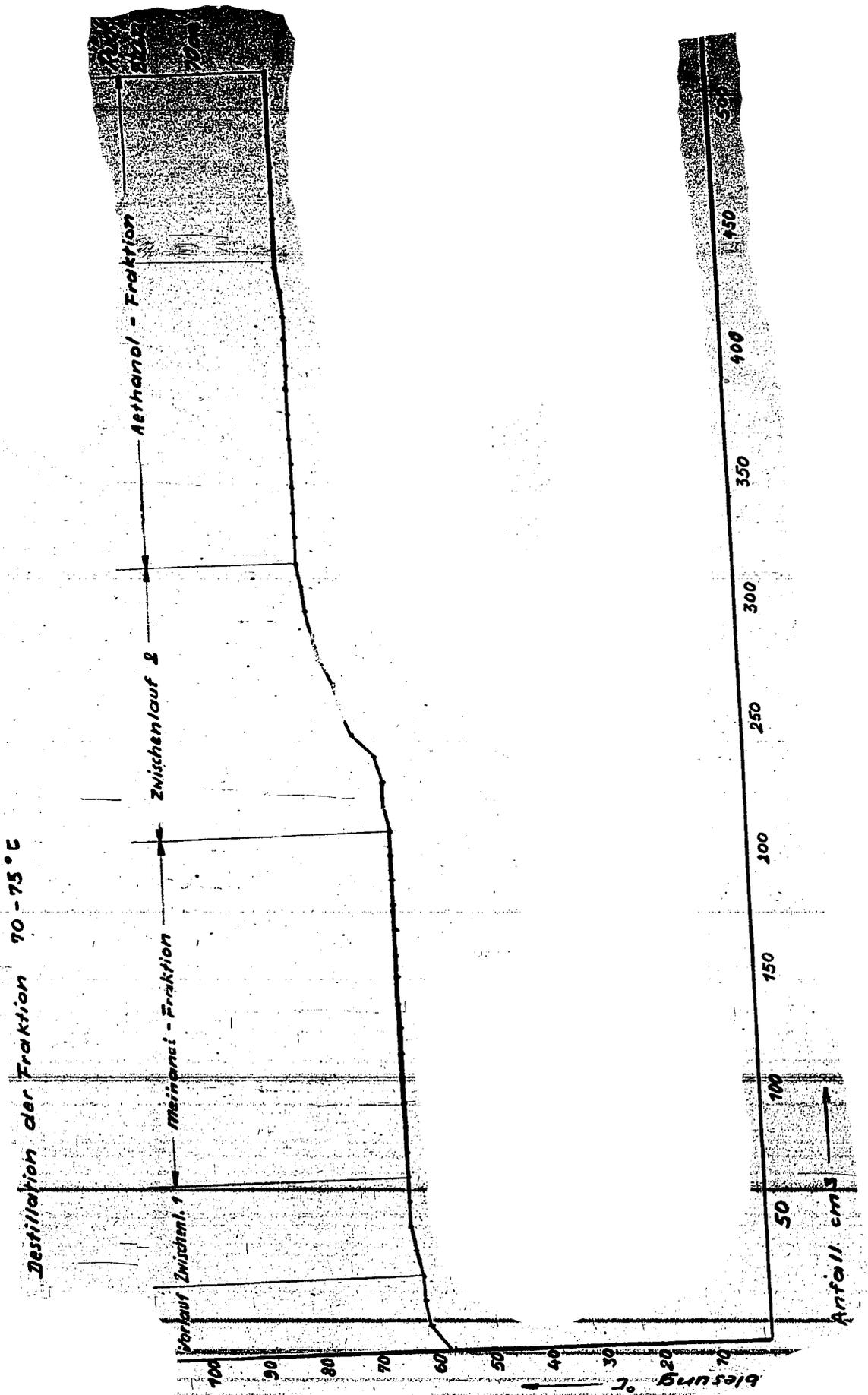
Fein-Destillation der Fraktionen in Tabelle I

in einer Jantzen-Kolonne

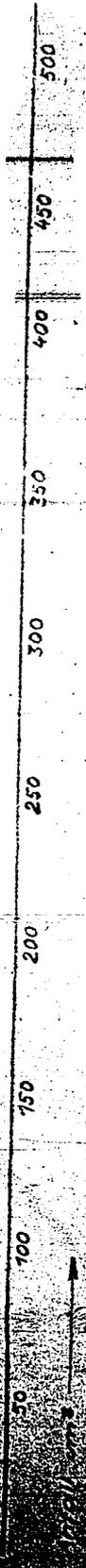
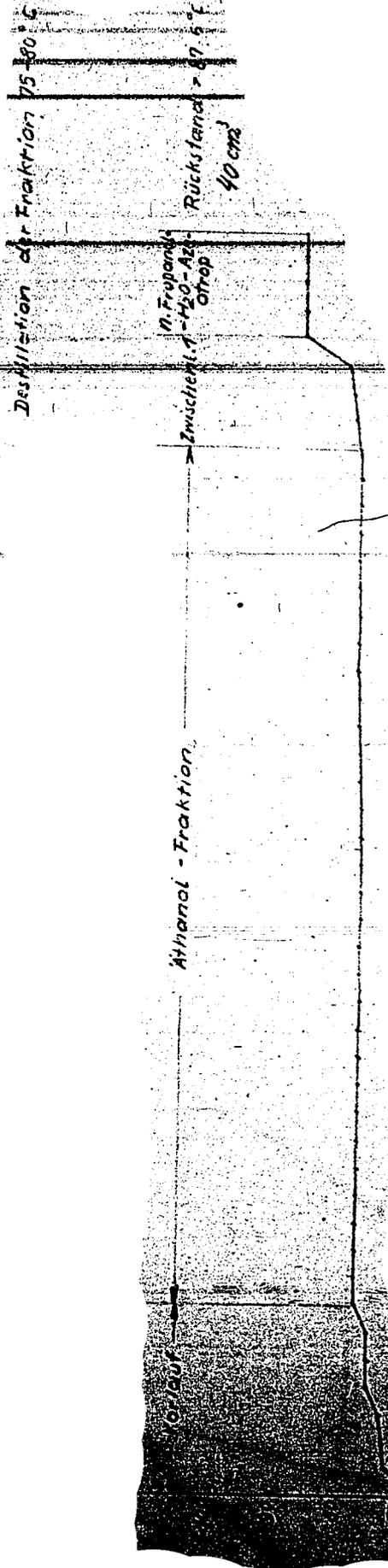
Destillation der Fraktion 62 - 70°C



Fein-Destillation der Fraktionen in Tabelle I  
in einer Jantzen-Kolonne



Fein-Destillation der Fraktionen in Tabelle I  
in Jantzen-Kolonne



## 2. Das Primärprodukt

Untersuchung des Gehaltes an ungesättigten Alkoholen in isolierten, reinen Synolalkoholen.

Es sind schon des öfteren Widersprüche bei der quantitativen Bestimmung der Alkohol-, Olefin-, Ester- und Keton- bzw. Aldehydgehalten bestimmter Synolfaktionen aufgetreten, die darin bestanden, daß bereits die Summe der Gehalte an obigen Komponenten größer als 100 % war. Lange Zeit wurde diese Erscheinung mit einem gewissen Gehalt an ungesättigten Alkoholen erklärt. Erst in neuester Zeit, nach Inbetriebnahme der halbtechnischen Borsäureveresterungsanlage durch die wir in den Besitz größerer Alkoholmengen gelangten, konnte diese Frage eingehender untersucht werden.

Als Ausgangsmaterial diente eine Synolalkoholfraktion C<sub>12</sub>, die scharf innerhalb eines Bereiches von 137-143°C bei 14 mm Hg (257-263°C (760 mm Hg) nach Alkoholdampfdruck-Diagramm: M 9087/2 - Dr. Gemäßner umgerechnet) siedete. Dieser Alkohol wurde auf bekannte Weise in seinen Borsäureester überführt, der erstmals zur Destillation gelangte und wobei folgende Fraktionen anfielen:

Destillationsansatz: 750 g

Fraktion I Verlauf bis 272°C bei 2 mm Hg entspr. bis 470°C bei 760 mm Hg.

Anfall : 11 g = 1,47 % d. Einsatzes  
 Jodzahl (Hanus) : 28,1  
 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Gehalt : 2,3 %

Fraktion II Hauptfraktion bis 291°C bei 2 mm Hg entspr. bis 510°C bei 760 mm Hg

Anfall : 705 g = 94,00 % d. Einsatzes  
 Jodzahl (Hanus) : 5,4  
 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Gehalt : 12,6 % = 87 % d. Theorie  
 Molgewicht gefunden: 547 = 96,7 % d. Theorie  
 Molgewicht berechnet auf C<sub>12</sub>-Alkohol: 566

Fraktion III Nachlauf bis 296°C bei 2 mm Hg entspr. bis 516°C bei 760 mm Hg

Anfall : 22,2 g = 2,96 % d. Einsatzes  
 Jodzahl (Hanus) : n.b.  
 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Gehalt : 17,4 = 135 % d. Theorie

Fraktion IV Rückstand über 296°C bei 2 mm Hg entspr. >516°C bei 760 mm Hg

Anfall : 5,5 = 0,7 % d. Einsatzes  
 Jodzahl (Hanus) : 32,7  
 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Gehalt : 5,8 %

Nach Verseifung der Hauptfraktion wurden 536 g C<sub>12</sub>-Alkohol erhalten.

OH-Zahl des Anfalles : 297 entsprechend 98,6 % Alkoholgehalt.  
 Jodzahl (Hanus) ergab 3,2 % Olefingehalt.

Der Alkohol wurde anschließend mit Propionsäure verestert und der Ester bei 14 mm Hg fraktioniert.

		Fraktionsanteil	Jodzahl (Hanus)			(Vorlauf)
Fraktion I	< 122°C	14,3 %	n.b.			
"	II 122-152°C	2,9 "	20,0	berechn.		
"	III 152-158°C	28,0 "	21,5	} Molgew.: 232	} "gef.: 240	Hauptfraktion
"	IV 158-162°C	28,0 "	1,1			
"	V 162-164°C	23,7 "	1,0			
"	VI > 164°C	3,6 "	8,0			Rückstand

Die Ester wurden mit Wasser versetzt und der erhaltene Alkohol fraktioniert. Der Alkohol wurde bei 14 mm Hg fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden:

		Fraktionsanteil:	OH-Zahl:	Gew% Alk.:	Jodzahl (Hanus):
Vorlauf	: -137°C	2,9 %	327	109 % <sup>1)</sup>	7,15
Hauptfrkt.	: 137-146°C	90,0 %	297	98,6 % <sup>n</sup>	4,30
Rückstand	: >146°C	7,1 %	243	80,6 % <sup>n</sup>	8,90

1) Alkoholgehalte unter Zugrundelegung des Molgewichts für C<sub>12</sub>-Alkohol.

Zusammengefaßt ergeben sich aus diesem Versuch folgende Tatsachen:

- 1.) Sorgfältigst gereinigter Synolalkohol C<sub>12</sub> ist frei von nennenswerten Anteilen ungesättigter Alkohole.
- 2.) Aus der Tatsache, daß man auch bei sorgfältigster Reinigung des C<sub>12</sub>-Alkohols
  - a) stets auch die dem C<sub>12</sub>-Alkohol zugerechnete OH-Zahl,
  - b) stets auch fast theoretische Molgewichte der Ester (Borsäure- und Propionsäureester) findet,

geht hervor, daß der Verzweigungsgrad des Synolalkohols C<sub>12</sub> sehr gering sein muß, da bereits 2fache Methylverzweigung oder gar einfache Äthylverzweigung zur Folge hätten, daß innerhalb einer scharf siedenden C<sub>12</sub>-Alkoholfraktion auch Isomere des C<sub>13</sub>-Alkohols siedend müßten.

- 3.) Die geringen Jodzahlen, die sich bei einer Prüfung der Synolalkohole der Hanus-Methode ergeben, sind wahrscheinlich durch Substitutionsgruppen vorgetäuscht.
- 4.) Die Siedelücke zwischen einem Alkohol und seinem neutralen Borsäureester wird mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols immer größer. Im Falle des C<sub>12</sub>-Alkohols liegen die Verhältnisse wie folgt:

Siedebereich	Siedebereich	Siedelücke
C <sub>12</sub> -Alkohol	Borsäureester des C <sub>12</sub> -Alkohols	
bei 760 mm 14 mm Hg 257-263°C (137-143°C)	bei 760 mm 2 mm Hg 473-510 273-291°C	207°

*Gruber* *Wagner* *Haus*