

Masse mit Verlängerung ihrer Molekülkette.

Die Bleiempfindlichkeit ist am grössten bei den Paraffinen, es folgen die Naphthene, dann die Aromaten und am geringsten ist sie bei den Olefinen. Aromaten mit längeren gesättigten Seitenketten nähern sich in ihrem Verhalten dem der Paraffine.

Von den beiden klopffesten Kohlenwasserstofftypen, den Isoparaffinen und den Aromaten, können heute die letzteren in erster Linie bei der Hochdruckhydrierung der Kohle gewonnen werden, für die Herstellung der Isoparaffine fehlte in Deutschland bis vor kurzem die notwendige Rohstoffbasis. Amerika erzeugte schon seit längerem aus Isobuten, das in grossen Mengen in Krackgasen enthalten ist, durch Dimerisierung und darauf folgende Hydrierung das als Fliegertreibstoff besonders begehrte Iso-Octan. Dieses kann auch durch Alkylierung von Isobutan mit Normalbuten in Gegenwart von Mineralsäuren hergestellt werden.

Isobutan fällt bei uns in Deutschland, leider in viel zu geringen Mengen, als Nebenprodukt der Hochdruckhydrierung an. In ganz geringen Mengen ist es bekanntlich auch unter den Reaktionsprodukten der Fischer-Tropsch-Synthese zu finden. Sie enthalten etwa 0,5 Gew.% Isobutan, die Produkte der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren etwas mehr. Für die Herstellung von Fliegertreibstoffen dürften diese Mengen aber kaum Bedeutung erlangen.

Eine Möglichkeit zur Gewinnung von Isobutan bietet die katalytische Isomerisierung von Normalbutan. Weiterhin kann

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY
AND ITS REGISTERED NUMBER IS
G.P.O. 21572 AND
NO MARK OF ANY KIND SHOULD BE MADE
ON IT, BUT ANY NECESSARY ANNOTATIONS
SHOULD BE MADE EITHER ON THE WORK
REPRODUCED OR ON THE ORIGINAL

aus dem Isobutan
Isobutan aus Isobutylalkohol hergestellt werden. Dieser kann nach Natta an alkalisierten Zinkkontakten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken gewonnen werden. Das Hauptprodukt des Prozesses ist aber Methanol, während auf den Isobutylalkohol etwa 20 Gew.% der flüssigen Reaktionsprodukte entfallen.

Diesem Verfahren gemeinsam ist die Tatsache, dass sie auf Produkten aufgebaut werden, die im Rahmen anderer Prozesse als mehr oder minder untergeordnete Nebenprodukte anfallen. Es besteht somit das dringende Bedürfnis, für ein Verfahren, bei welchem auf Grundlage von Kohle oder ihren Vergasungsprodukten ein isoparaffinischer Fliegertreibstoff als Hauptprodukt anfällt.

Ein derartiges Verfahren glauben wir in unserer neuen Synthese, der Isosynthese, aufgefunden zu haben.

Die Isosynthese.

Anlässlich eingehender, auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Fischer durchgeführter Untersuchungen, welche sich zunächst mit der Frage einer Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff befassten, haben wir einen oxydischen Katalysator gefunden, der unter gewissen Bedingungen, insbesondere von Druck und Temperatur, in der Lage ist, Kohlenoxyd und Wasserstoff mit guten Ausbeuten vornehmlich in isoparaffinische Kohlenwasserstoffe umzusetzen.

a) Katalysator.

Während andere bekannte, beispielsweise im Rahmen der Methanolsynthese verwendete Metalloxyde bei niedrigen Temperaturen, als welche in diesem Zusammenhang Temperaturen unter 400° zu bezeichnen sind, die Bildung von Alkoholen katalysieren und

bei höheren deren Zerfall in Kohlenoxyd und Wasserstoff, wobei evtl. Methan oder auch geringe Mengen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen gebildet werden, ergibt der Katalysator der Isosynthese zwischen dem Gebiet einer bevorzugten Bildung von Alkoholen und jenem von Zerfallsreaktionen eine durch Temperatur und Druck begrenzte Zone einer Bildung höherer Kohlenwasserstoffe.

Der Katalysator ist als spezifisch wirkend zu bezeichnen. Chemisch verwandte Stoffe führen unter den gleichen Synthesebedingungen zu anderen Produkten. Die Lebensdauer des Katalysators ist unter den Bedingungen der Isosynthese eine befriedigende. Es konnte monatelang ohne nennenswerte Veränderung der Aktivität des Katalysators gearbeitet werden. Katalysatoren, bei welchen nach längerer Zeit oder infolge eines Arbeitens bei zu hohen Temperaturen störende Kohlenstoffabscheidung festgestellt wurde, konnten durch eine kurze Behandlung mit Luft bei Synthesetemperatur wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt werden. Gegen Schwefelverbindungen sind die Katalysatoren unempfindlich, ihre Herstellung kann ohne Schädigung ihrer Wirksamkeit in Gegenwart von Schwefelverbindungen durchgeführt werden.

b) Einfluss der Temperatur.

Tafel 1 bringt einen Überblick über die Art der Reaktionsprodukte der Synthese bei Verwendung von normalem Wassergas als Synthesegas bei einem Arbeitsdruck von 150 at. In Richtung der Abszisse sind die Arbeitstemperaturen und in Richtung der Ordinaten die durchschnittliche Zusammensetzung

der Reaktionsprodukte in Prozenten angegeben.

Unterhalb des Gebietes der eigentlichen Isosynthese, also bei Temperaturen unterhalb von 400° , insbesondere unterhalb von 375° , herrscht, worauf bereits hingewiesen wurde, die Bildung von Alkoholen vor, ~~während~~ bei Temperaturen oberhalb von 475° , insbesondere oberhalb von 500° , diejenige von unerwünschten gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie von Methan und Propan. Zwischen diesen beiden Grenzen liegt das Temperaturgebiet der Isosynthese. Hier werden beispielsweise bei 425° 8% zu Methan und wenig C_2 -Kohlenwasserstoffe, 9% zu C_3 - und $n-C_4$ -Kohlenwasserstoffen in der Hauptsache Propan, 20% zu $iso-C_4$ -Kohlenwasserstoffen, in der Hauptsache Isobutan, 43% zu flüssigen verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, 15% zu Naphthenen und geringe Mengen zu Aromaten und Alkoholen umgesetzt.

Unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe entstehen nur in völlig untergeordneter Masse. Von der C_4 -Fraktion sind 5 bis 10% unverzweigt, während in der C_5 - und C_6 -Fraktion bei geeigneten Synthesebedingungen kein n -Pentan bzw. n -Hexan mehr auftrat.

c) Einfluss des Druckes.

Die Temperaturgrenzen der Isosynthese sind vom Katalysator, von der Zusammensetzung des Synthesegases und vom Arbeitsdruck abhängig. Je höher beispielsweise dieser ist, umso näher rücken die Temperaturgrenzen zusammen, umso höher sind aber auch die je cbm Synthesegas in einer Arbeitsstufe erzielbaren Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen.

Die nächste Abbildung bringt Ausbeuten, die mit Wassergas bei einer Temperatur von 450° und verschiedenen Drucken in einer Stufe erhalten wurden. Die Ausbeuten beziehen sich auf 1 Norm CO-H₂ - Gemisch.

Der Umsatz steigt bei gleichem Gasdurchsatz mit steigendem Druck an. Bei 500 at wurden in einem Arbeitsgang 105 g Reaktionsprodukte erhalten, von denen 20 g aus C₃ - und n-C₄ - Kohlenwasserstoffen, 47 g aus iso-C₄ - Kohlenwasserstoffen und 38 g aus flüssigen Produkten bestanden. Steigert man den Druck über 500 at, dann wird die Tendenz zur Bildung von Alkoholen und unter Umständen von Dimethyläther immer grösser. Bei 1000 at geht auch am Katalysator der Isosynthese das Gebiet der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen direkt in ein Gebiet starker Methanbildung über.

Im Wassergas, mit dem die den Abbildungen zugrunde liegenden Versuche durchgeführt wurden, sind Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis 4 : 5 enthalten. Verbraucht werden die beiden Synthesegaskomponenten, aber ungefähr im umgekehrten Verhältnis. Bei Verwendung eines Synthesegases mit einer in Bezug auf den Verbrauch theoretischen Zusammensetzung stiegen die in einer Stufe erhaltenen Mengen an Reaktionsprodukten an. Es wurden dann beispielsweise bei 300 at anstelle von 90 g 110 g flüssige Produkte und Gasol erhalten. Bei Verwendung des kohlenoxydreichereren Gases fiel die Menge der gasförmigen Reaktionsprodukte ab, zugunsten von flüssigen Kohlenwasserstoffen, aber auch zugunsten einer erhöhten Tendenz zur Bildung von Alkoholen.

Der Reaktionsmechanismus der Isosynthese.

Bezgl. des Reaktionsablaufes der Isosynthese ist zu bemerken, dass innerhalb der C₄-Fraktion, deren Bildung bei der Synthese besonders begünstigt erscheint, wesentlich mehr Isobutan anfällt, als dem Isomerisierungsgleichgewicht zwischen Isobutan und n-Butan entspricht. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die iso-C₄-Kohlenwasserstoffe primär entstehen.

Weiterhin machen Versuche, bei welchen wir ausgehend von Dimethyläther und Wasserstoff unter den Bedingungen der Isosynthese zu ähnlichen Reaktionsprodukten gelangten, als bei dieser auf Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgebauten Synthese, es wahrscheinlich, dass der Dimethyläther, der auch unter den Nebenprodukten der Isosynthese zu finden ist, als ein Zwischenprodukt der Umsetzungen auftritt.

Als möglicher Reaktionsverlauf der Isosynthese käme eine primäre Bildung von Methanol infrage, das durch Wasserabspaltung zu Dimethyläther umgesetzt wird. Aus diesem kann durch weitere Wasserabspaltung Äthylen entstehen, das sich mit einem weiteren Dimethyläther-Molekül unter Wasserabspaltung zu iso-Buten umsetzt, das unter den Bedingungen der Synthese zum grössten Teil zu iso-Butan hydriert wird oder gemeinsam mit Äthylen Polymerisations- und Alkylierungsreaktionen unter Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen eingeht.

Neben Dimethyläther kann auch iso-Butylalkohol als ein Zwischenprodukt der Synthese auftreten.

Die zu dem als Einzelindividuum in grössten Mengen auftretenden Isobutan führende Gesamtreaktion kann durch die Gleichung $8 \text{ CO} + 5 \text{ H}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10} + 4 \text{ CO}_2$ wiedergegeben werden. Wasser fällt nur wenig an, da es neben den Komponenten des

Wassergasgleichgewichtes nur in geringen Mengen beständig ist.

Fragen betreffend die technische Durchführung der Synthese.

a) Gefässmaterial.

Bezüglich der technischen Durchführung der Synthese ist zunächst darauf hinzuweisen, dass diese in Reaktionsrohren erfolgen muss, die unter den Bedingungen der Synthese, also bei etwa 300 at und 425 bis 450° Kohlenoxydfest sind. Hierzu gehören vor allem chromlegierte Stahlrohre oder auch gewöhnliche Druckrohre, die mit Kupfer ausgekleidet sind. In unlegierten, nicht ausgekleideten Eisenrohren, reagieren Kohlenoxyd und Wasserstoff unter den Bedingungen der Isosynthese unter Bildung von Kohlenstoff und nicht erwünschten Kohlenwasserstoffen.

b) Raum- Zeitausbeute.

Der Notwendigkeit einer Verwendung hochdruckfester, kohlenoxydbeständiger Reaktionsrohre steht bei der Isosynthese eine beispielsweise gegenüber der Mitteldrucksynthese an Kobaltkatalysatoren etwa 10 mal grössere Raum-Zeitausbeute gegenüber. Ausserdem sind bei den hohen Gasdrücken der Isosynthese die Wärmeableitungsverhältnisse besser, sodass bei dieser Synthese ohne weiteres Rohre mit grösserer lichter Weite, also mit einem gegenüber der Mitteldrucksynthese etwa doppelt so grossen lichten Durchmesser oder vierfachen Querschnitt verwendet werden konnten. D.h.: aus 1000 Rohren der Mitteldrucksynthese werden bei der Isosynthese aufgrund der höheren Raum-Zeitausbeute etwa 100 Rohre und aufgrund der besseren Wärmeableitungsverhältnisse 25 Rohre oder noch weniger. Die apparativen Vereinfachungen, die sich aus der Verminderung der Zahl der Rohr

Damit dürfte die Isosynthese in der Lage sein, die Forderung nach einem Verfahren zu erfüllen, bei welchem ein isoparaffinischer Fliegertreibstoff, auf Grundlage von Kohle, als Hauptprodukt gewonnen werden kann.

An den Arbeiten beteiligt war