

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

283

Dr. Reisinger

Bericht über Synoh-Synthese

II 9.

Versuchslaboratorium

B. 137 10

Dr. Reisinger

Bericht über Synol-Synthese

Leuna Werke, den 2.5.1941

Bericht über Synol-Synthese

Dr. Reisinger

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
Kohlenwasserstoffsynthese mit Co-Kontakten	1 - 1
Synthese mit Eisenkatalysatoren	2 - 5
Allgemeines zur Methodik der Kontaktaktivitätsprüfung	5 - 6
Versuche über den Einfluß verschiedener Fahrbedingungen und Oberflächenbeschaffenheit auf die Synthese	7 - 10
Die chemische Natur der Eisenkontakt-Eis-Körperkatalyse	10 - 11
Über die Wirkung von Wasser auf die Katalyse	11 - 12
Versuche zum Studium des Verflackungsvorganges	15 - 16
Zusammenfassung	16 - 17

Leuna Werke, am 2.5.1941

Dr. Heil/Hr.

Leuna Werke, am 2. Mai 1947

Die vorliegende Arbeit behandelt einen Teil der Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H_2 Gasen, wie sie sich bei den Versuchen in Leuna ergeben hat. Sie schildert den Stand von Ende 1940.

Was allgemein ist über den Zweck der Arbeiten folgendes zu sagen:

Nachdem sich in Leuna aus den Untersuchungen über die Synthese von Benzol über Kobaltkontakte ergeben hatte, daß eine sehr starke Verbesserungsmöglichkeit dieses Verfahrens nicht zu erwarten ist, wurde versucht, die Synthese in anderer Weise zu betreiben. Vor allem wurde den Eisenkontakten erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet. Es hatte sich herausgestellt, daß man den Leunaer Ammoniakkontakt ausgezeichnet zur Synthese verwenden kann. Die Untersuchungen an ihm nehmen deshalb in dem vorliegenden Bericht einen breiten Raum ein.

Es war seit längerer Zeit das Bestreben der Arbeitsgruppe, die Bedingungen der Bildung von Alkoholen bei der Synthese zu erforschen und nach Möglichkeit die Synthese in dieser Richtung zu lenken. Nachdem durch Kontakt des Berichterstatternden Chemikers, Dr. Heiliger, die Möglichkeit bestand, eine intensivere Forschung über die Zusammensetzung der bei der Reaktion über Eisenkontakte entstehenden Körper zu treiben, konnte diese Aufgabe leichter ausgeglichen werden. Ein wesentlicher Teil der zur Synthese von hochalkoholhaltigen Produkten führenden Arbeiten ist in dem vorliegenden Bericht enthalten.

Über die Verwendung von Kobaltkontakt ist nur ein kurzer Versuch mit Wassergas unter Druck angeführt, der zu stark olefinhaltigen Produkten führte.

A Kohlenwasserstoffsynthese mit Co-Kontakten

I. Kontaktanreicherungs-Versuche

Kontaktanreicherungs-Versuche wurden nach Klärung einer missglückten Synthese des Katalysators 2150c in mittlerem Maßstabe, wobei sich nochmals die Forderung nach absoluter Schwefelfreiheit der Co-Kontakte (durch sauerstoffhaltiger Schwefelverbindungen, insbesondere Sulfate) bestätigte, nicht mehr angestellt.

II. Co-Kontakt-Versuche unter Druck mit Wasserstoff (Versuche Dr. Sinter)

Nebenbeobachtung wurden Co-Katalysatoren in Lösung mit National-Eisblei-blei be-
handelt. Es trat einleuchtend nur die Auswirkung des Übergang auf O₂-Gas unter
den üblichen Bedingungen: Reaktionsdruck: 10 at, Belastung: 1 : 100, 100%
Sauerstofftemperatur: 100°C, 50 g Kontakt, 100 g Rohmaterial mit 40 Rohmaterial
15 mg Katalysator, Original-Eisbleibehälter

Als Nebenbeobachtung wurden folgende Versuche durchgeführt:
Versuch Nr. 1: Fe, Co, Druck 10 at, Belastung 1 : 100, 100% Sauerstofftemperatur
100°C, 50 g Kontakt, 100 g Rohmaterial mit 40 Rohmaterial, 15 mg Katalysator

Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben. Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben. Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben.

Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben. Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben. Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben.

Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben. Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben. Die Versuche wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen
angegeben.

B. Synthese mit Eisenkatalysatoren

Mit sinkendem Interesse an der Fischer-Synthese hinsichtlich eines Verfahrens hochqualifizierter Benzine stieg ihre Bedeutung in letzter Zeit wieder im Hinblick auf die Erzeugung von Zwischenprodukten, hauptsächlich olefinischer Natur, insbesondere für das Textilhilfsmittelgebiet (Oxo-Verfahren). Darüber hinaus ergaben die in Leuna angestellten Syntheseveruche mit Eisenkatalysatoren Produkte, die unter geeigneten Bedingungen erhebliche Mengen an Alkoholen enthalten. Beispielsweise wurden Primärprodukte erzeugt, deren "Oxofraktion" (230 - 350°C) bis zu 30 % im wesentlichen primäre Alkohole enthält. Die Bedeutung dieses Befundes liegt auf der Hand. Je länger es die Alkoholerzeugung von der Verfahrens- oder von der Kontaktseite her zu steigern, so könnte man unter Umkehrung des Oxo-Verfahrens leicht zu Erzeugnissen (Alkoholen) gelangen, die durch das Oxo-Verfahren selbst nicht erhalten werden.

Die Alkoholerzeugung, insbesondere Individuen der Kettenlänge C₂ - C₂₀ wurde von uns in den Vordergrund gestellt und die entsprechenden Versuche mit Eisenkatalysatoren wurden nach folgenden Gesichtspunkten angeführt:

1. Kontaktentwicklung
2. Katalysatorkonzentration
3. Katalytische Temperatur
4. Einwirkungsdauer des Katalysators auf die Reaktionsprodukte
5. Einwirkungsdauer des Katalysators auf die Reaktionsprodukte unter gleichzeitiger Beobachtung der Alkoholerzeugung

I. Kontaktentwicklung - Hartbacke

A. Eisenoxokatalysatoren

Als beste bewährte Katalysator zur Alkoholerzeugung war der normale "Lounaer" Katalysatorkontakt (KK 27), der in der Kontaktschmelze hergestellt wird. Dieser hat bestenfalls in qualitativer und ausbeutebezogener Hinsicht recht gut und produzierte ca. 150 g Hydrocarbone pro kg Metall-Wassergas mit ca. 12-13 Gew.-% Alkoholen der Kettenlänge C₂ - C₂₀, die sich zu ca. 30 % auf die Benzinfraction +20°C bis zu ca. 20 - 30 % auf die Fraktion 200 - 350°C und 0 - 10 % auf die über 350°C siedenden Anteile verteilen. Die "Oxofraktion" (230 - 350°C) enthält in der Regel 10 - 13 Gew.-% Alkohol.

Die Analysenergebnisse entsprechen dem Schema von S. 1, 2, 3, 4 und sind insoweit als wesentlich Klarheit worden.

Es liegen nun Anhaltspunkte vor, daß die Alkoholerzeugung stark vom Katalysator bei Eisenschmelzkatalysatoren wahrscheinlich von der Homogenität des Schmelzflusses bei der Herstellung dieser Katalysatoren abhängt. Beim Niederschmelzen des Eisens (Carbonyleisen) im Sauerstoffstrom kann mit verschiedenen hohen Sauerstoffbelastungen gearbeitet werden. Bei extrem hohen Belastungen kommt man zu Katalysatormassen (WK 17, Sondersendung vom 20.4.40), deren Primärprodukte sehr sauerstoffarm sind. Schmilzt man primär geschmolzene Katalysatormassen im elektrischen Lichtbogen nach, so bekommt man Katalysatoren (WK 17, nachgeschmolzen vom 10.6.40), die hinsichtlich der Alkoholerzeugung besonders aktiv sind. Die Oxidfraktion ihrer Primärprodukte enthält 25 - 35 Gewichtsprozent Alkohol gegen 20 - 30 % bei nicht nachgeschmolzenem Katalysator. In diesem Zusammenhang werden z. Zt. Katalysatoren hergestellt, die durch Niederschmelzen von Carbonyleisen in Gegenwart wechselnder Mengen von Fe_2O_3 (pulverisierter, nicht reduzierter Katalysator WK 17) im Sauerstoffstrom entstehen. Es ist zu erwarten, daß man die Schmelztemperaturen beim Niederschmelzen dieser Gemische besser beherrscht und somit deutlicheren Einblick in die Abhängigkeitsverhältnisse zwischen Schmelztemperatur bzw. Homogenität und Aktivität gewinnt. Auch die Porosität der Katalysatoren dürfte gesteigert werden können.

b. Eisenfällungskatalysatoren mit Zusätzen.

Die Herstellung geschah durch Dr. Hula in allen Fällen genau unter den gleichen Bedingungen. Das Eisen wurde aus Eisennitratlösungen konstanter Konzentration mittels Pottaschelösung ebenfalls konstanter Konzentration innerhalb eines konstanten p_H -Bereichs bei gleichen Temperaturen und Rührbedingungen gefällt. Ein Teil des Eisens wurde nun in den Mengen 1,5 und 10 % durch andere und zwar Jodol oder 2 verschiedene Elemente ersetzt, die entweder mit dem Eisen zuerst gefällt oder nachträglich durch Tränkung oder als fester Bestandteil im geschmolzenen Zustand (alkalysierte Kontakte) der Fällung zugesetzt wurden. Auch die Auswäskung und die Trocknung der Katalysatoren geschah weitgehendst unter gleichen Bedingungen. Mechanisch stehen praktisch alle diese Katalysatoren hinter den Schmelzkatalysatoren zurück, doch sind trotzdem eine ganze Reihe mechanisch genügend fest.

Infolge der großen Zahl der geprüften Katalysatoren soll in Folgendem nur summarisch etwas über ihre Aktivität gesagt werden:

Als Kriterium für einen in unserem Sinne aktiven Katalysator wurde einmal seine spezifische Gesamtausbeute pro Nm^3 O-Wassergas und zum anderen der Alkoholgehalt der für uns wertvollsten Fraktionen, d.h. der Fraktionen über 200°C anerkannt. Daneben wurde selbstverständlich mechanische Festigkeit und Verrufungsneigung berücksichtigt.

Als Zusatzelemente wurden bisher geprüft:

MgO , Mn_2O_3 , As_2O_3 , Ni_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , K_2O .

c) 3-Komponenten-Eisenfällungskatalysatoren

1.) Der aktivste Katalysator stellte die Kombination 96,5 % Fe_2O_3 + 3,5 % Al_2O_3 (Nr. 2643 - Herstellung Dr. Hill, Dr. Kula) dar; der bei einer spez. Gesamtausbeute von 34,3 g/ Nm^3 42,5 % Gesamtalkohol in der Oxofraktion $250 - 350^\circ\text{C}$ aufweist, die selbst 21 % des Primärproduktes ausmacht (Vers. Nr. VII/14). Der nichtbeste Katalysator stellt die Kombination 99 % Fe_2O_3 + 1 % Mn_2O_3 (Nr. 2644 - Herstellung Dr. Kula, Dr. Hill) dar; durchschnittliche spez. Gesamtausbeute ca. 90 g/ Nm^3 , 30 % Alkohol in der Oxofraktion, die 15,4 % des Primärproduktes ausmacht (Vers. Nr. IV/24). Auch die Kombination 99 % Fe_2O_3 + 1 % ZnO (Nr. 2700 - Herstellung Dr. Kula, Dr. Hill) ist erwähnenswert.

2.) Weitmas bei den meisten der geprüften 3-Komponenten-Katalysatoren zeigten sich diejenigen Katalysatoren am aktivsten, bei denen die Menge des Zusatzelementes nur 1 - 3 % betrug. Die Komponenten mit 5 oder 10 % Zusatzelement erwiesen sich fast alle wenig aktiv und zwar deutlich in stärkerem Maße, je größer die Konzentration des Zusatzelementes ist.

Es ist bereits früher gewissermaßen allgemein mit einer Ungültigkeit bedingt. Je tiefer die Synthesetemperatur liegt, desto größer ist der Alkoholgehalt des Primärproduktes, sofern der Katalysator überhaupt für die alkoholische Gärung geeignet ist.

Der Gesamtgehalt an Alkoholen im Primärprodukt geht bei den meisten Katalysatoren mit deren Laufzeit rascher zurück als die spez. Gesamtausbeute. In den meisten Fällen enthält die Oxofraktion schon nach 10 Tagen weniger als die Hälfte der Alkoholmenge, die bei Beginn des Versuchs darin enthalten war. *) Ausnahmen von dieser Regel sind bereits erwähnt worden.

*) Dies ist meistens auf eine beträchtliche Steigerung der Synthesetemperatur zurückzuführen.

beispielsweise bei dem Katalysator Nr. 2643, bei dem der Alkoholgehalt nur langsam sinkt. Ferner ist der Katalysator 99 % Fe_2O_3 + 1 % Ni_2O_3 (Nr. 2918) bemerkenswert, bei dem eine steigende Tendenz der Alkoholgehalte über die ersten 20 Tage Laufzeit beobachtet wurde.

- 5.) Es sind 2 Komponenten-Eisenfällungskatalysatoren gefunden worden, die zwar insgesamt recht beträchtliche Alkoholmengen zu erzeugen vermögen, die aber hauptsächlich in der Benzinfraction und im Reaktionswasser saltretreten. Hierzu gehörten die Kombinationen Nr. 2919 (95 % Fe_2O_3 + 5 % Ni_2O_3) und Nr. 2660 (55 % Fe_2O_3 + 5 % ZnO).
- 6.) Die besten Fällungskatalysatoren lassen sich anfangs nur sehr schwer auf einen konstanten CO_2 -Spiegel von 30 % im Ausgangsgas fahren, dementsprechend ist die Temperatur unter diesen Bedingungen schwer zu beherrschen. Diese Katalysatoren sind zu aktiv und neigen dazu, bei geringsten Temperatursteigerungen "durchzugehen" und damit zu verfaulen. Es soll versucht werden, solche Kontakttypen durch Trügemassen zu verfeinern.

II. Allgemeines zur Methodik der Kontaktaktivitätsprüfung mit besonderer Berücksichtigung der Alkoholerzeugung.

Sämtliche Katalysatoren werden unter gleichen Bedingungen geprüft. Die Prüfung geschieht an dem kleinen Kontaktöfen Nr. 245 mit 200 cm³ Kontakt bei allgemeiner Körnung von 1 - 2 mm. Bei den mechanisch weniger festen Fällungskatalysatoren wird aus Gründen der Kontaktersparnis und des leichteren Zerfallens die Korngröße etwas größer gewählt beispielsweise 1 - 3 mm. Die weiteren Prüfbedingungen: 19 atü Reaktionsdruck, Belastung 1 : 300 mit C-Wassergas (drucklos gemessen). Die Synthesetemperatur wird von 160°C an solange vorsichtig gesteigert, bis im Ofengas 30 % CO_2 enthalten sind. Somit ist die vergleichbare Synthesetemperatur erreicht.

Die Ofenanfalle gliedern sich:

- 1.) Das Primärprodukt (im Ofenabscheider)
- 2.) Das Reaktionswasser (im Ofenabscheider)
- 3.) A-Kohlensäureabsorbat - Gasol - bei Zimmertemperatur nicht vergasbare Anteile
- 4.) Im Fohlenschneeschneer-Kältebad nicht kondensierbare Ofenausgangsgase

Das Primärprodukt wurde mit dem bei Zimmertemperatur nicht vergasbaren Anteil des A-Kohlensäureabsorbates vereinigt und nach Befreiung von organischen Gruppen wiederdestilliert, wobei in die Fraktionen bis 200°C, bis 230°C, bis 250°C und > 250°C abgelegt wurde und zwar bis 200°C unter normalem Druck, oberhalb 200°C bei 1 mm Hg. In den einzelnen Fraktionen wurde nach vorübergehender Trocknung der Alkoholgehalt mittels Gemischen von Essigsäureanhydrid und Pyridin durch Veresterung bestimmt. Die bilanzmäßige Prüfung aller organischen Anteile bei den systematischen Kontaktprüfversuchen erfolgte anfangs nach nach Übermengen, in Me 245 üblicher Methoden. Hierbei war es leider nicht möglich die im Reaktionswasser 18.1.1.1. enthaltenen Substanzen nur durch zweifache Ausschütteln mit Ether bestimt. Es zeigte sich jedoch bald, daß dieser Verfahren ungenügend ist, zumal Hauptbestandteile gefunden wurden, bei denen sich über 30 Gew.-% in etherischen Lösung lösen. Durch zweifache Extraktion im Soxhlet-Apparat konnten diese Anteile im Laufe der Zeit quantitativ entfernt werden, die Bilanzbilanz zum Primärprodukt hinzugegerechnet wird von Sachverständigen abgelesen werden können.

Ergebnisse von dem Gehalt des Primärproduktes an Kohlenstoff und Sauerstoff sind in den Tabellen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

Die Wirkung des Sauerstoffes auf die Enzymaktivität

Experimentelle Bedingungen

Die Enzymaktivität wurde in einem Reaktionsgefäß bei konstanter Temperatur, der Säure der Substrat, der Substratkonzentration, der Substratkonzentration (pH-Wert) und der Substratkonzentration bei gleichem Ballastgas, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen.

Die Enzymaktivität wurde in einem Reaktionsgefäß bei konstanter Temperatur, der Säure der Substrat, der Substratkonzentration, der Substratkonzentration (pH-Wert) und der Substratkonzentration bei gleichem Ballastgas, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen.

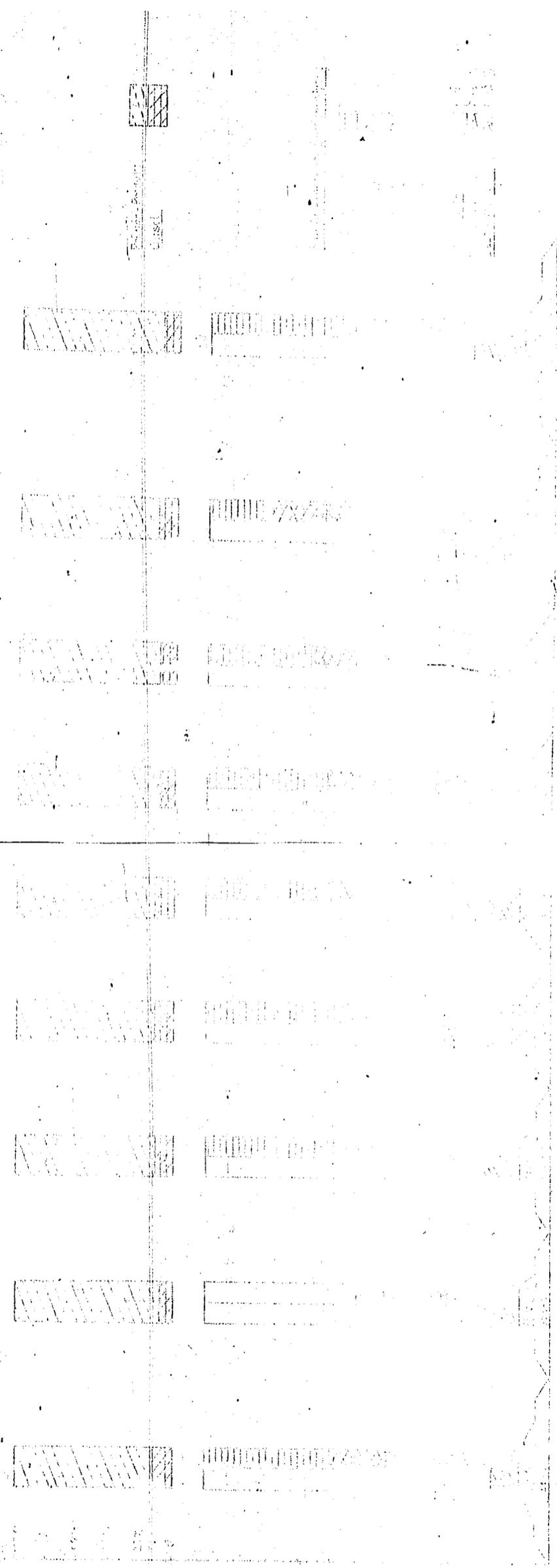
Die Enzymaktivität wurde in einem Reaktionsgefäß bei konstanter Temperatur, der Säure der Substrat, der Substratkonzentration, der Substratkonzentration (pH-Wert) und der Substratkonzentration bei gleichem Ballastgas, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen, Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Enzymaktivität bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen.

Schaubild I

Einfluss von Spannungsänderungen auf die

...

...



CO ₂ -Gehalt im Ausgangsgas:	10	15	20	25	30	35	40	45 %
Synthesetemp.:	200-215	216-220	224-228	234-235	238-239	241-242	249-255	262-252
Mittlere Synthesetemp.:	210	219	227	235	235	241	253	255

Ergebnisse:

a) Einfluß auf die Produktverteilung (vgl. Schaubild I).

Mit steigender Synthesetemperatur bzw. steigendem CO₂-Gehalt im Ofenausgangsgas verschiebt sich die Zusammensetzung des Primärproduktes zu Gunsten der niedriger siedenden Anteile. Benzin- und Gasolanteil nehmen nach Maßgabe Schaubild I zu. Der Anteil an der "Oxofraktion" (250-350°C) erfährt keine nennenswerte bzw. keine klar ersichtliche Veränderung, er bleibt praktisch konstant.

b) Einfluß auf die Alkoholgehalte im Primärprodukt (vgl. Schaubild Nr. II)

Der Einfluß der Synthesetemperatur auf den Gesamtgehalt des Primärproduktes einschließlich der reaktionswasserlöslichen organischen Bestandteile an Alkoholen ist hier insoweit eindeutig, daß mit etwa über 250°C steigender Synthesetemperatur dieser Gehalt sinkt. Es ist wahrscheinlich, daß der aus dem Kurvendiagramm ersichtliche Anstieg des Alkoholgehalts mit steigenden Synthesetemperaturen von 200 - 250°C, entsprechend einem CO₂-Spiegel im Endgas von 10, 15, 20 bis 25 % zu einem flachen Maximum eine Anfahrnanomalie ist, da schon öfter beobachtet wurde, daß die ersten Tage nach dem Anfahren der Alkoholgehalt etwas niedriger liegt, wenn man sofort die übliche übliche Reaktionsstemperatur entsprechend 30 % CO₂ angestrebt wurde.

c) Einfluß auf die Verfluchtbarkeit des Primärproduktes (vgl. Schaubild Nr. III)

Die Tabelle zeigt veranschaulicht die Abhängigkeit dieser beiden Größen von der Synthesetemperatur bzw. dem CO₂-Spiegel im Ofenausgangsgas im dem Sinne, daß die oben. Kurven mit steigenden Reaktionsstemperaturen sich sehr rasch einem Maximum bei ca. 250°C (40 % CO₂ im Ofenausgangsgas) nähert, um dann abzusinken. Die Verlustausbeuten sinken mit steigender Temperatur ab. Die Werte bei niedrigen Temperaturen können jedoch nicht genau angegeben werden, wegen der großen Fehlerquellen bei der Abschätzung der geringen Anfahrtemperatur /m³ Gas und der unvollständigen Kondensation des Endgases. Die Umsatzverluste sinken mit steigendem Synthesetemperaturen, das heißt, die Verluste an Kohlenstoff infolge Methanbildung sinken ebenfalls mit steigender Temperatur ab.

Schreibbild Nr. I.

Versuch II/22

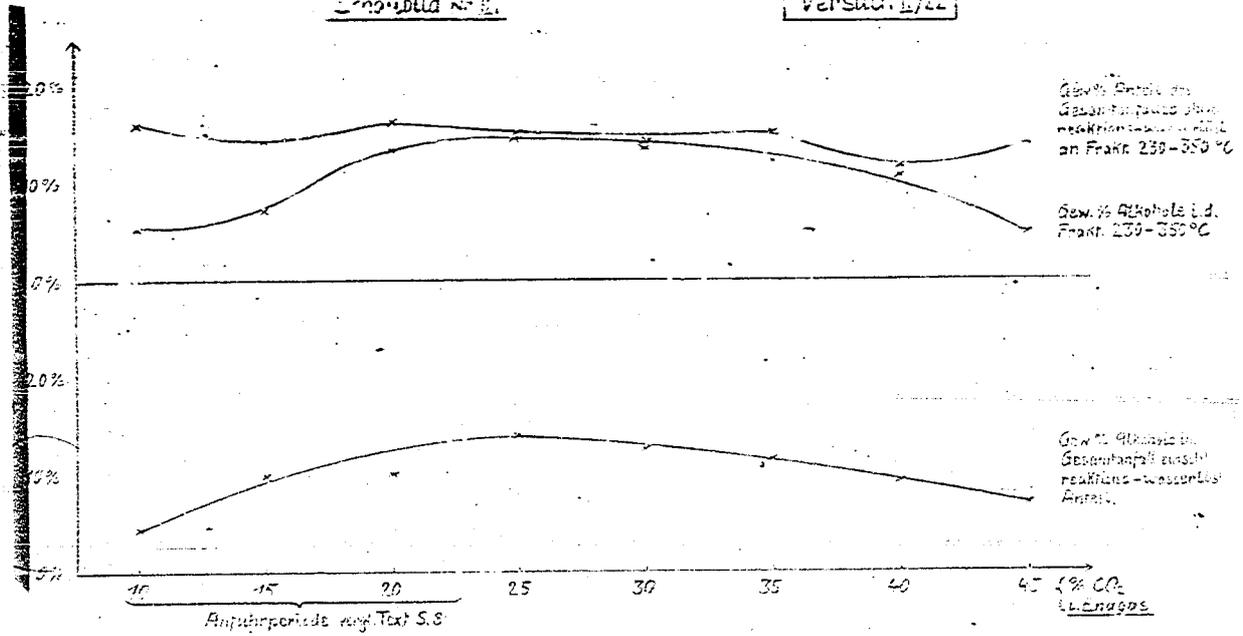


Tabelle I

Mittlere Synthesetemp.:	Synthesetemp.-Bereich	% CO ₂ im Ofenausgangsgas	spez. Ausbeute g/Nebm	Umsatzausbeute g/Nebm ^{*)}
210 (ca.)	200-215	10	48,7	-
219	216-220	15	61,6	-
227	224-228	20	81,4	-
235 c	234-236	25	97,6	147,1
239	238-239	30	106,7	151,9
241	241-242	35	111,3	145,6
253	249-255	40	117,9	139,0
270	262-282	45	114,0	127,6
244	226-246	15	70,3	117,0

*) Umsatzausbeuten sind im allgemeinen niedriger als in den größeren Öfen von Me 776 wegen der prozentual größeren Undichtigkeit- und Fehlerrückstände.

Zusammenfassung:

Der Versuch II/22 hat als wesentlichstes Ergebnis die Klarheit darüber gebracht, daß eine möglichst hohe Alkoholausbeute (C-Zahl > 8) nur bei tiefen Temperaturen (200 - 240°C) und bei geringen Gasumsätzen (Kontraktionen < 40 %) erzielt werden kann. Dies scheint allgemeingültig, d.h. nicht an die Verwendung eines bestimmten Kontaktes gebunden zu sein. Berücksichtigt werden muß bei diesem über den langen Zeitraum von 65 Tagen währenden Versuch, daß ein gewisser Alterungseffekt die Ergebnisse etwas verwischen könnte, wie das z.B. am Anfang der Kurve in Schaubild IX der Fall ist. Über das Ausmaß dieses Effektes kann jedoch noch nicht gesagt werden.

weitere Studien über die Abhängigkeit des Syntheseverlaufes von den Fahrbedingungen werden im nächsten Bericht mitgeteilt.

IV. Die chemische Natur der Eisenkontakt-Primärprodukte.

Erste analytische Untersuchung eines "Synol"-Produktes.

Die Aufarbeitung, bzw. die Untersuchung der Primärprodukte, erfolgte früher im Rahmen der Versuche zur Benzingerinnung nur durch eine grobe destillative Zerlegung in die Fraktionen:

40 - 200°C	(Benzinfraktion)	Destillation unter Atmosphärendruck
200 - 270°C	(Zwischenfraktion)	
270 - 350°C	(geringere "Zwischenfraktion")	Destillation unter 5 mm Hg.
350°C	(Rückstand)	

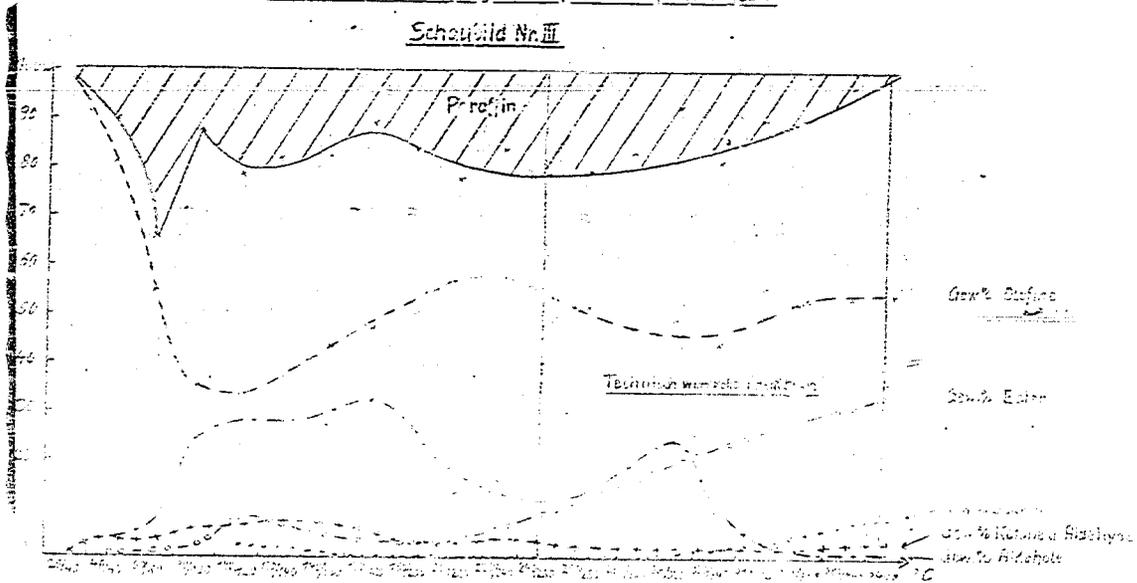
Die analytische Untersuchung der einzelnen Fraktionen geschah zunächst in der Bestimmung der "Schwefelzahl", die man aus den in Phosphorschwefelsäure löslichen Anteil herleitete, sowie in der Bestimmung der Jod- bzw. Bromzahl, sowie der zugehörigen Dichten.

Zwecks eingehender Untersuchung dieser Produkte wurden eine Reihe von analytischen Methoden neu eingeführt und den Eigenschaften unserer Produkte angepaßt: Es sind dies die Bestimmungen der Säure- Ester- Verseifungs- und Carboxylzahl. Die Bestimmungen wurden systematisch an Testgemischen bekannter Zusammensetzung ähnlich unseren Primärproduktfraktionen erprobt, und fanden erstmals direkte Anwendung auf ein Primärprodukt des Ofens 12 Versuch Nr.3 (Dr. Wintzer), der unter den bis zum Stichtag des vorliegenden Berichts für die Alkoholerzeugung als günstig angesehenen Standardbedingungen gefahren wurde: unter 25 atm mit C-Wassergas bei

... von 1 : 400 und ca. 215°C (Röhrenofen mit 300 Röhren, 14 mm Ø, Kont.-Körn.: 1-2 mm, Red.: 40 d bei 420°C B = 1 : 1000). Dieses Primärprodukt wurde in einer Glasrektifizierkolonne (ca. 75 cm Höhe, 30 mm Ø, mit 5 mm Raschig ringen gefüllt), in 20 zu 20° - Fraktionen zerlegt. Die Destillationsrückstände über 400°C wurden nicht mehr untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung aus der Zeit von ... bis ... ist in Schaubild III veranschaulicht.

Produktzusammensetzung nach der früheren Aufbereitungsart

Schaubild Nr. III

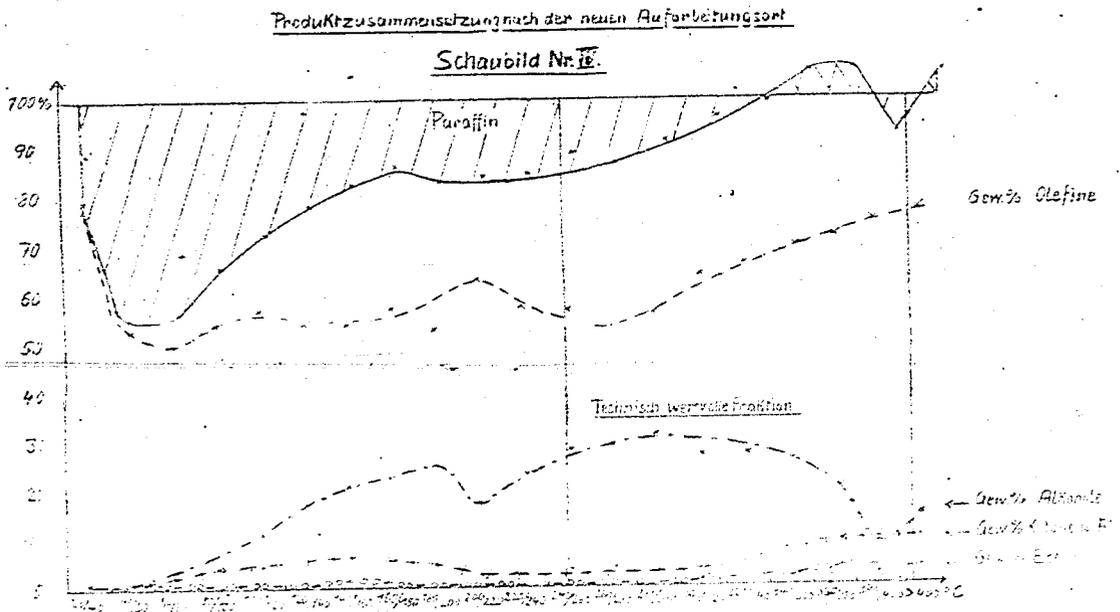


Es setzt sich ein solcher Eisenkontakt-Produkt in der Reihenfolge ihrer Konzentration aus folgenden Körperklassen zusammen: Chloride, Alkohole, Paraffine, Ketone oder Aldehyde, Ester und Säuren. Dabei kann sich diese Reihenfolge je nach Fraktionsbereich etwas verschieben. Beispielsweise liegt die Esterkonzentration bei Fraktionen über 240°C über demjenigen der Alkohole, Säuren und Ketone oder Aldehyde. In allen Fraktionen jedoch liegt der Chloridgehalt an

der Spitze-

1. Alkohole: Mit steigenden Temperaturbereichen nehmen die Alkoholkonzentrationen laufend zu und erreichen in den Fraktionen 100 - 180°C (C₄ - C₇) ein Maximum mit ca. 30 % Alkoholkonzentration. Sie fallen dann stark ab bis auf ca. 11 %, um nochmals ein Maximum in der Fraktion 300 - 320°C (ca. C₁₅) zu erreichen. In noch höheren Siedebereichen sind praktisch keine Alkohole mehr vorhanden.
2. Olefine: Sehr olefinreich (nämlich über 80 % Olefingehalt) sind die tiefen Fraktionen bei 60°C. Ihre Konzentration fällt mit steigenden Temperaturen sehr rasch auf ca. 33 % in der Fraktion 100 - 120°C und steigt dann bis auf etwa den konstanten Wert von ca. 50 % in allen Fraktionen von 200 - 400°C.
3. Ketone u. Aldehyde: Die höchsten Konzentrationen liegen im Fraktionsbereich 120 - 140°C mit 7 - 8 %, um stetig zu fallen bis auf 2 - 3 % in der Gegend um 400°C.
4. Ester: Ihre Konzentrationen liegen über 6 % in allen Fraktionen bis 240°C und steigen dann stetig zu einem Maximum von 34 Gew.% bei 400°C.
5. Säuren: Ihre Konzentrationen haben ein flaches Maximum von 2 - 3 % in den Fraktionen 100 - 140°C (Ameisen- Essig- und Propionsäure) und steigen erst wieder in Siedebereichen oberhalb 320°C an zu einem Maximum von 8 % bei etwa 400°C.
6. Paraffine: Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Summe des Olefin Ester-, Säuren-, Keton (Aldehyd)- und Alkoholgehaltes in allen Fraktionsbereichen praktisch konstant bleibt und abgesehen von einem ganz flachen Minimum etwa bei 85 % liegt. Hieraus ergibt sich ein ziemlich konstanter Parafingehalt von ca. 15 % in allen Fraktionen, wenn man annimmt, daß die sauerstoffhaltigen Produkte praktisch gesättigt sind.

Der starke Abfall der Alkoholkonzentrationen in den Siedebereichen oberhalb 320°C, sowie der starke Anstieg der Esterkonzentrationen (vergl. Kurvendiagramm II) legte es nahe, an einen sekundären Alkoholverlust durch Veresterung während der Destillation zu denken. Es kam daher das nämliche Produkt nochmals zur Aufarbeitung, allerdings nach vorheriger Entsäuerung durch methylalkoholische Kalilauge (vergl. Schaubild IV). Auf die versuchstechnischen Einzelheiten soll



hier zwar nicht näher eingegangen werden, jedoch soll betont werden, daß die Vorbehandlung zu gewissen unvermeidbaren Verlusten im wesentlichen an tiefsiedenden ($< 90^{\circ}\text{C}$), hauptsächlich methanollöslichen, also olefinreichen und leichtalkoholischen Bestandteilen führte. (Im Schaubild IV aus den tieferliegenden Alkohol- und Olefinkurven, sowie aus der breiteren Paraffinfläche ersichtlich!) Dies ist der Grund, warum die Zusammensetzung entsprechender Fraktionen bei beiden Aufarbeitungsweisen nicht befriedigend übereinstimmt. Immerhin zeigt ein Vergleich

der Alkohol-, Säuren- und Estergehalte der entsprechenden Fraktionen recht deutlich, daß tatsächlich in Falls einer vor der Fraktionierung erfolgten Entsäuerung sekundär kaum ein Alkoholverlust infolge Verseifung eintritt. In diesem Falle bleiben die Säurezahlen sowohl als auch die Esterzahlen sehr niedrig, wohingegen selbst die hohen Fraktionen noch beträchtliche Alkoholgehalte aufweisen insbesondere in den Siedebereichen, die die technisch wertvollsten Alkohole enthalten. Diese Siedebereiche sind in den beiden Kurvendigrammen II und III abgegrenzt hervorgehoben.

3. Paraffinverlackungsversuch durch Luftoxydation.

Auf der Suche nach einer praktischen Verwendungsmöglichkeit für unsere hochschmelzende Fischer-Paraffine wurde bereits von den in Folgenden beschriebenen systematischen Versuchen erkannt, daß diese Paraffine bei der Oxydation mittels Luft unter geeigneten Bedingungen zu Produkten führen, die wachs- bis lackartige Konsistenz besitzen.

Dr. Koenig und Dr. Winter fanden beispielsweise, daß man beim Erhitzen von Fischblechen mit Paraffinbestandteilen unter Luftzutritt lackartige Überzüge erreichen kann. Wie man nun über die Art der Luft, die Beschaffenheit der Lufttemperatur, Luftdruckbedingungen und die Luftzufuhr für Ursprungsparaffine zu optimalen Ergebnissen an einem Lacküberzug gelangt, wurde durch Versuche festgestellt, die im Sinne unserer gegenwärtigen Aufgabe durch Versuche an Paraffinen der Fischerart durchgeführt wurden. Diese Versuche wurden mit Paraffinen der Fischerart durchgeführt, die mit verschiedenen Schmelzpunkten getrennt und nach normalem gleichbefristetem Abtropfen im Vakuum Trockenschrank bei 150°C und 170°C über verschiedene lange Zeiträume im Trockenschrank zur Trocknung gebracht.

Die hierbei erhaltenen Lacküberzüge wurden zunächst von einem kleinen (wenigstens 20%) Anteil des Paraffins (wenigstens 20%) befreit und anschließend in einem Trockenschrank bei 150°C getrocknet. Hierbei ergab sich folgendes Befund:

Es lassen sich sowohl bei 150°C als auch bei 170°C als Überzüge darstellbare brauchbare Lacküberzüge herstellen. Es scheitern jedoch alle Paraffin- und Schmelzpunkter oberhalb 81°C, insbesondere oberhalb 103°C (siehe Tabelle 12).

mäßige Lufteinwirkungsdauer liegt zwischen 20 und 30 Stunden.

Die probelackierten Blechstreifen wurden außerdem Herrn Dr. Weidinger v. Leusa zur sachgemäßen Beurteilung vorgelegt. Etwa 7 untersuchte Proben wurden von ihm „günstig“ beurteilt und der Weiterverarbeitung für wert gehalten. Allerdings war zu beachten, daß durch die Art der Herstellung (Erhitzen der mit flüssigen Paraffin bedeckten Fläche) bei den untersuchten Proben die Dicke des Films nicht so gleichmäßig war, wie dies bei einem normalen Lackenstrich der Fall ist.

Es soll ferner vermerkt werden, daß Paraffinüberzüge auf Glasplatten unter den als geeignet befundenen Bedingungen nicht verlacken. Erst auf Zusatz von Mangan oder Eisen, metallisch oder als Oxyd oder von gewissen Mangan- oder Eisensalzen tritt die Verlackung in gewünschter Weise ein.

Versuche zum Studium des Verlackungsvorganges.

Um größere Mengen von Produkt bei den verschiedensten Oxydationsstufen erfassen zu können, wurde eine besondere Apparatur dafür eingesetzt; der Sinn war, daß man den Quotienten aus der dem Sauerstoff ausgesetzten Oberfläche des Paraffins und seinem Volumen abgibt, klein hielt und für eine konstante Temperatur der Oxydation sorgte. Es sollte dadurch eine so rasche Oxydation ermöglicht werden.

Dieser Effekt wurde erzielt durch

1. bei Verwendung einer langsam rotierenden Eisenwalze die in einem Zylinder rotiert bei 150 - 170°C mit einer untern Hälfte in ein Paraffinbad taucht und in dem Verlauf einer Paraffinbahn der natürlich durch die Walze hindurch strömt, welche erhitzen wird. In diesem Zylinder wurde so daß die hierbei anoxydierten Massen mit noch fast unverbraucht Paraffin wieder vermischt wurden.

2. beim Durchblasen von Luft durch Paraffin bei 150 - 170°C mit und ohne Verdünnungsmittel.

Es bekam Hülson zeigte sich, daß die Oxydation des Paraffins sich offenbar nicht bei einem erwünschten Zwischenstadium festhalten läßt. Sie verläuft dabei offenbar tagelang nur sehr langsam, was die langsame Dichte-, Säurezahl und die Sauerstoffgehaltsteigerung zeigt, um dann plötzlich sehr schnell anzusteigen, wobei die Massen gallertartig werden und an der Walze bzw. an den Barkwandungen

kleben bleiben.

Bei diesem Versuchsstadium wurden die Versuche unterbrochen und zugunsten dringenderer Arbeiten einstweilen zurückgestellt. Sie wurden zur weiteren Arbeit an Oppau bzw. Ludwigshafen abgegeben (vergl. unsere Briefe v

Ergebnisfassung

- 1.) Mit Kobaltkatalysatoren und Wasserstoff bei 10 atm wurden Alkoholgehalte von 22 - 27 % in den Fraktionen 200 - 350° erhalten, also weniger als mit unseren Eisenkatalysatoren.
- 2.) Es wurde gefunden, daß mit dem Nienschmelzkontakt WK 17 (Levasser Ammoniakkontakt) beachtliche Alkoholgehalte in den Fraktionserzeugnissen erhalten werden konnten (25 - 35 % in der Fraktion 200 - 350°).
- 3.) Es wurde ein Füllungskontakt mit Fe-Al₂O₃ hergestellt, der den Schmelzkontakt in seiner Wirksamkeit überlegen ist. Die Füllungsart wurde unter Berücksichtigung der Füllungsart des Schmelzkontakts gewählt.
- 4.) Der Nienschmelzkatalysator mit geringer Ni-Konzentration liefert einen hohen Anteil an niedrigen Alkoholen.
- 5.) Es wird eine Aufgliederung des Syntheserückflusses hinsichtlich der Fraktionen in Anteile und deren Alkoholgehalt gegeben. Niedrige Synthesetemperaturen begünstigen den Alkoholgehalt in den Fraktionen

- 6.) Beim Destillieren des Primäranfalles verestern die in dem Produkt enthaltenen Säuren entsprechende Alkoholmengen. Durch Entsäuerung der Produkte vor der Destillation können die Alkoholgehalte in den interessanten Fraktionen über 200° erhalten werden.
- 7.) Es wird eine Gegenüberstellung der nach den beiden Aufarbeitungsweisen erzielte Produktzusammensetzung gegeben.
- 8.) Durch Erhitzen von hochschmelzenden Paraffinen (Fp über 84° an der Luft) bilden sich lackartige Überzüge von guten Eigenschaften.

Die Arbeiten wurden vom 1.5.1940 - 1.12.1940 in Me 245 ausgeführt.

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
Dr. Giesen
Dr. Wirth
Dr. Elbel/Dr. Mauthner
Berichtsammlung
Versuchslabor. 6 x