

10. Wissenschaftlicher Austausch der T.H.K.

r. Reisinger

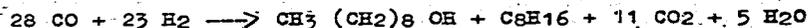
Die Synol-Synthese

A) Einleitung

Die in Leuna entwickelte "Synol-Synthese" ist entwicklungsgeschichtlich die Folge von gleichfalls in Leuna ausgeführten Versuchen, durch Kohlenoxydhydrierung zu sauerstoffhaltigen Verbindungen zu gelangen. Angesichts der Tatsache, daß man unter Hochdruck praktisch ganz zu Alkoholen gelangt (Methanol-Synthese), die sich insbesondere aus Methanol (Methanol-Synthese) und den höheren Homologen mit verzweigter Kohlenstoffkette bis höchstens C₁₂ (Isobutylöl-Synthese) zusammensetzen, war es reizvoll, die Synthese in Richtung auf die höheren Homologen abzuwandeln. Dies ist auch in beachtlichem Ausmaße gelungen.

B) Die Synthesebedingungen

Im Sinne der Zielsetzung war anzustreben, daß der Sauerstoff des Kohlenoxyds möglichst wenig als Wasser oder als Kohlensäure ausgeschieden wird. Es kann der augenblickliche Stand der Synthese als ein schon beachtlich weit in Richtung des Erwünschten liegender Zwischenstatus betrachtet werden, da der Ablauf der Synthese im Mittel etwa wie folgt formuliert werden kann.



Die Lenkung der Kohlenoxydhydrierung im Sinne dieser Gleichung gelingt im Bereiche mittlerer Drucke und unter Verwendung von Eisenkatalysatoren. Sie wird darüber hinaus als "Synol-Synthese" durch im Folgenden beschriebenen Bedingungen charakterisiert:

1. Synthesetemperatur und Anzahl der Synthesestufen

Die wichtigste Synthesebedingung ist in der möglichst niedrigen Temperatur zu erblicken. Diese soll möglichst an der unteren Grenze eines Bereiches von 180 - 210°C liegen. Hierzu ist eine zweckmäßige Kontaktreduktion vor Synthesebeginn unerlässlich. (vergl. Abschnitt 3).

Das Verhältnis des gebildeten CO₂ zum Wasseranfall bleibt unter konst. Synthesebedingungen praktisch konstant. Es hat sich gezeigt, daß der CO₂-Gehalt im Ofenrestgas ein direktes Maß für die Synthesearbeit ist und hiernach durch Senken oder Steigen der Synthesetemperatur der Umsatz gesteuert werden kann. Bei Temperaturen um 180°C setzt die Synthese ein und es erscheinen die ersten 1 - 2 % CO₂ im Restgas, während andererseits die Konzentration an Alkoholen im Syntheseprodukt ein Maximum erreicht. Im Sinne einer wirtschaftlichen Gasausnutzung, wenn auch bei geringeren Alkoholkonzentrationen, liegt es jedoch, daß man den CO₂-Spiegel im Restgas durch vorsichtige Temperatursteigerung auf 15 Vol% erhöht und das nicht umgesetzte Restgas nach Entfernung des CO₂ einer zweiten Synthesestufe zuführt. Man zerlegt auf diese Weise die Synthese in 4 Teilstufen, wobei in jeder Stufe nur ein partieller Umsatz eingestellt wird.

2. Gasbelastung des Katalysators und seine Schichthöhe

Wichtig für eine maximale Alkoholproduktion in Verbindung mit einer maximalen Raumzeitausbeute ist die Einhaltung einer Eingangsgasbelastung von etwa 1 : 150. Hierbei ist es zweckmäßig, Kontakt-Schichthöhen von nicht mehr als 2 mm Höhe zu wählen.

3. Katalysatoren

Die für die Synol-Synthese in erster Linie interessierenden Katalysatoren lassen sich nach ihrer Herstellungsart in

- a) Schmelzkatalysatoren
- b) Fällungskatalysatoren

einteilen. In beiden Fällen ist das Eisen die wesentliche Katalysator-komponente, während kleinere Zusätze von Aluminium, Kalzium, Kalium - in manchen Fällen für besondere Zwecke auch andere Zusätze - als Aktivatoren dienen.

Schmelzkatalysatoren

Es wurde erkannt, daß man mit Vorteil Eisenschmelzkatalysatoren anwendet. Insbesondere hat sich der in Leuna für die Ammoniak-Synthese übliche Eisenschmelzkontakt, der für die hier referierten Arbeiten die Bezeichnung "WK 17" führt, als vorteilhaft erwiesen. Dies hat seinen Grund in der einfachen und billigen, sowie stets reproduzierbaren Herstellungsart, die zu Katalysatorchargen von großer Gleichmäßigkeit führt. Außerdem ist die mechanische Konsistenz und die Regenerierbarkeit des Katalysators befriedigend. Die für die Synthese in Frage kommende Korngröße des Katalysators liegt zwischen 1 und 2 mm, das entsprechende Schüttgewicht bei 2,0.

Als ausschlaggebend für den Alkoholgehalt der Produkte hat sich die Synthesetemperatur erwiesen, die möglichst niedrig sein muß. Sie ist es aber nur bei einer ganz speziellen Reduktion des Kontaktes, die in erster Linie die Anwendung eines großen Wasserstoffüberschusses erfordert.

Als optimale Arbeitsbedingungen für die Reduktion haben sich ein Temperaturbereich von 380 - 480°, insbesondere Temperaturen um 450°C, eine Dauer von 48 Stunden und eine Wasserstoffbelastung von 1 : 3000/h ergeben. Man arbeitet zweckmäßigerweise so, daß man den Reduktionswasserstoff im Kreislauf führt und das Reduktionswasser in Silicageltürmen entfernt.

4. Das Synthesegas

Das Synthesegas für die Synolsynthese besteht im wesentlichen aus den Komponenten Kohlenoxyd und Wasserstoff, ein Gasgemisch, welches man zweckmäßigerweise sorgfältig von H₂S nach bekannten Verfahren reinigen muß. (Organische Schwefelverbindungen sind weniger schädlich.) Je nach der Art des Katalysators schwankt das Verbrauchsverhältnis dieser Komponenten innerhalb eines schmalen Bereiches: CO : H₂ wie 1 : 0,75 bis 1 : 1,1. Man wird im Sinne einer wirtschaftlichen Gasausnutzung auch ein solches Gas anbieten. Da in die oben angegebene Spanne der extremsten Verbrauchsverhältnisse an beiden Komponenten auch das Wassergas fällt, so sind technisch keine besonderen Maßnahmen zur "Stellung" des Synthesegases notwendig. Wo es erforderlich ist, d.h. bei stärkerem CO-Verbrauch kann man dem Synthesegas nach den ersten Stufen noch Frischgas beimischen.

5. Der Synthesedruck

Der günstigste Synthesegasdruck liegt zwischen 18 und 30 atü, insbesondere bei 25 atü. Bei höheren Drucken zu arbeiten, verbietet sich wegen der rasch anwachsenden Eisencarbonylbildung mit steigendem Druck und wegen der Zunahme unerwünscht hochsiedender Anteile. Abgesehen hiervon erfährt der Synthesedruck durch die Ofenkonstruktion, bei der äußerster Bedacht auf eine günstige Wärmeabfuhr gelegt werden muß, insofern eine Festlegung, als man Rohrbündel- oder Plattenpaketöfen anwenden muß (vgl. Abschnitt 6, die Ofenkonstruktion). Bei diesen Ofenkonstruktionen tritt bei Drucken über 30 atü leicht Kontaktverrußung ein, falls man nicht zusätzlich Wärme durch Berieseln abführt.

6. Die Ofenkonstruktion

Die Forderung nach einer möglichst idealen Wärmeabführung ist für die Ofengestaltung entscheidend. Die Synthese verläuft stark exotherm, indem pro μ umgesetztes Gas ca. 700 kcal Wärme frei werden. Es erübrigt sich an dieser Stelle auf die einzelnen Ofenkonstruktionstypen, die im Laufe der Entwicklungsarbeiten erprobt wurden, einzugehen. Nach dem augenblicklichen Stand der Erkenntnisse kommt für die Synthese ein "Außenkontakt-Röhrenofen" in Frage. Bei diesem Ofentyp handelt es sich um ein fast waagrecht gelagertes Röhrenbündel, durch welches als Heizmedium Druckwasser zirkuliert. Der Katalysator lagert hierbei in den Zwischenräumen um die Heizröhren herum, die gegen einander so versetzt sind, daß ein bequemes Entleeren oder Füllen noch möglich ist.

Die Synthese-Erzeugnisse

Ausbeute

Die Ausbeute richtet sich stark nach der Zusammensetzung des Gases. Sie beträgt nach unseren bisherigen Erfahrungen etwa 150 g Flüssigprodukte + 10 % Gasöl je cbm $\text{CO} + \text{H}_2$ im Mischungsverhältnis des Wassergases (Idealcbm bei 760 mm Hg und 0°C) und ist nach unserer Ansicht noch steigerungsfähig.

Produktaufarbeitung

Das aus den Syntheseöfen kommende Gas enthält die durch den Umsatz entstehenden Produkte. Es wird abgekühlt und die dabei sich flüssig abscheidenden Produkte abgezogen. Diese zerfallen in eine wässrige und eine ölige Schicht, die getrennt aufgearbeitet werden. Da das Gas noch leichter siedende Anteile enthält, wird es in einer A-Kohle-Absorptionsanlage auch noch von diesen befreit.

1. Wässrige Schicht

Das Reaktionswasser enthält bis zu 25 % organische Bestandteile, die sich insbesondere aus niedrigen Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Säuren, Estern und etwas Benzin, sowie aus den Salzen kurzkettiger Fettsäuren zusammensetzen.

2. Ölige Schicht

Sie macht die größte Masse des Produktanfalles aus und enthält meist so viel Hochsiedendes, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur pastenartig fest wird. Neben den in erster Linie interessierenden Alkoholen sind in ihr Olefine, Paraffine und kleine Mengen von Verunreinigungen, wie Ester, Aldehyde und Ketone enthalten. Die Ester werden durch eine Behandlung mit wässrigem Alkali bei höheren Temperaturen aufgespalten, gleichzeitig die reaktionsfähigen Aldehyde verharzt und dadurch mit dem Destillationsrückstand entfernt. Das Produkt wird durch Destillation in Fraktionen zerlegt, aus denen wiederum mit Hilfe der Bor-

säure-Methode (Verestern der Alkohole mit Borsäure, Abtreiben des flüchtigen Neutralöls und Verseifen der Borsäureester) die Alkohole isoliert werden können. Natürlich ist diese Abtrennung der Alkohole umso teurer, je weitgehendere Ansprüche an ihre Reinheit gestellt werden. Es ist nach unseren Erfahrungen ohne weiteres möglich, auf eine Reinheit von 97 % zu kommen. Genügen geringere Reinheiten, beispielsweise 93 % oder weniger, dann vereinfacht sich die Gewinnung der Alkohole, da breitere Siedebänder eingesetzt werden können.

Nach der Destillation der verdampfbareren Anteile verbleibt ein hochsiedender Rückstand. Er ist dunkelbraun gefärbt und kann auf adsorptivem Wege oder durch Hydrieren leicht aufgehellt werden.

3. A-Kohle-Adsorbat

Das Restgas enthält nach der Kondensation der wässrigen und öligen Reaktionsprodukte noch leichtflüchtige Bestandteile, die in einer A-Kohle-Adsorptionsanlage adsorptiv entfernt werden. Bei der Regeneration der A-Kohle mittels Wasserdampf fallen diese Produkte isoliert an. Sie haben für das Textilhilfsmittelgebiet keine Bedeutung.

Die Art der Produkte

Das Siedeverhalten. Das Siedeverhalten des Produktes hängt von den Synthesebedingungen, wie Synthesedruck, Kontaktart, Kontakt-Schichthöhe, Temperatur, Kontaktreduktion und Art des Anfahrens ab. Diese Abhängigkeiten konnten noch nicht restlos aufgeklärt werden, doch steht zu erwarten, daß mit wachsender Erkenntnis der Synthese jede Siedecharakteristik willkürlich durch geeignete Synthesebedingungen erzielt werden kann, was heute nur zum Teil gelingt. In Folgendem wird eine ungefähre Zusammensetzung des Anfalles unter normalen Synolsynthesebedingungen gegeben. Sämtliche Zahlen sind auf flüssige Anfälle berechnet, also ohne C₃- und C₄-KW-stoffe. Sie umfassen sämtliche organische Bestandteile, die unter Raumtemperatur in der öligen, in der wässrigen Schicht und aus der A-Kohle flüssig anfallen.

| | | | |
|------------|-------------|--------------|-------------|
| bis 200° | 44 bis 60 % | 300 bis 400° | 15 bis 20 % |
| 200 - 300° | 18 " 15 % | über 400° | 23 " 15 % |

Zusammensetzung der Fraktionen

Für die Alkoholkonzentrationen in den einzelnen Fraktionen gilt dasselbe, was bereits über die Abhängigkeit des Siedeverhaltens von den Synthesebedingungen gesagt wurde. Man kann diese bereits bis zu einem beträchtlichen Grad willkürlich beeinflussen. Ein normales Synolsynthese-Erzeugnis hat folgende Zusammensetzung:

| <u>Siedebereich</u> | <u>Alkoholgehalt</u> | <u>Olefingehalt</u> | <u>Rest : Paraffin</u> ¹⁾ |
|---------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------------|
| bis 200° | 40 - 50 % | 45 - 30 % | 5 - 30 % |
| 260- 300° | 56 % | 20 - 30 % | 14 - 24 % |
| 300- 400° | 50 - 60 % | 15 - 25 % | 15 - 35 % |
| über 400° | 10 - 30 % | 45 - 30 % | 25 - 60 % |

¹⁾ einschließlich der Verunreinigungen an sauerstoffhaltigen Verbindungen, die in den Fraktionen 200 - 400° im allgemeinen nicht mehr als 3 - 8 % ausmachen.

Die Verwendung der Produkte

Infolge des Auftretens bisher weniger zugänglicher Körper kann nicht erwartet werden, daß über deren mögliche Verwendungszwecke bereits restlos Klarheit besteht. Es geht auch über den Rahmen der vorliegenden Darstellung hinaus, sämtliche bereits erkannten oder noch in der Ausprüfung befindlichen Anwendungsmöglichkeiten dazulegen. Es sollen daher an dieser Stelle auch nur die Alkohole und Olefine des für das Wasch- und Textilhilfsmittelgebiet wichtigen Siedebereichs von 200 - 350° berücksichtigt werden.

Im Vordergrund des Interesses stehen die Alkohole, weil diese nach bereits bekannten und vielfach studierten Methoden in wasserlösliche Stoffe mit kapillarchemischer Wirksamkeit übergeführt werden können. Besonders bemerkenswert ist die Konstitution der Synol-Alkohole. In dem für das Wasch- und Textilhilfsmittelgebiet interessanten Alkylkettenbereich von C₁₂ - C₁₈ sind bisher ausschließlich Alkohole mit gerader Kohlenstoffkette gefunden worden. Die Synol-Alkohole kommen also von allen bisher auf synthetischem Wege hergestellten Produkten, den Fettalkoholen am nächsten. Sie unterscheiden sich von diesen nur durch die Mitwesenheit von Alkoholen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen. Dementsprechend ist zu erwarten, daß die auf Basis von Synol-Alkoholen hergestellten Wasch- und Textilhilfsmittel mindestens ähnlich günstige Eigenschaften aufweisen wie die Produkte aus Fettalkoholen.

Von den zahlreichen Methoden zur Wasserlöslichmachung von höheren Alkoholen wurde bisher die Sulfierung, Oxäthylierung und die Alkalidehydrierung zu Karbonsäuren durchgeführt. Vor der Verarbeitung in dieser Richtung müssen die Alkohole nicht unbedingt von den übrigen Begleitstoffen der Synol-Synthese wie Paraffine und Olefine getrennt werden, sondern die Kohlenwasserstoffe können nach der Umsetzung der Alkohole durch Extraktion, Wecken usw. entfernt werden. Die erhaltenen Sulfate, Oxäthylierungsprodukte und Alkalisalze der Karbonsäuren zeigen nach den bisher vorliegenden Ausprüfungen stärkste Wirksamkeit in kapillarchemischer und waschtechnischer Hinsicht, sowohl auf dem Baumwoll-, Kunstseiden- und Wollgebiet. Nach Vorliegen größerer Mengen geeigneten Versuchsmaterials beabsichtigen wir in einiger Zeit Produkte der geschilderten Art den Prüfstellen innerhalb der I.G. vorzulegen. Bemerkenswert sind von den Abwandlungsprodukten der Alkohole die entsprechenden Karbonsäuren. Die bisher noch in kleinem Maßstabe durchgeführten Versuche haben ergeben, daß die Seifen aus den Synolsäuren sehr hart und formfest sind sich daher vorzüglich zur Herstellung von Stückseifen eignen. Hervorzuheben ist auch die Geruchlosigkeit der Synolseifen, wodurch sie sich vorteilhaft von den Paraffinoxidationsfettseifen unterscheiden. Die Synolsäuren kommen daher auch für die Herstellung synthetischer Fette in Betracht.

Die in den Synol-Produkten zu einem beträchtlichen Anteil enthaltenen Olefine können durch Sulfierung zusammen mit den Alkoholen für das Wasch- und Textilhilfsmittelgebiet nutzbar gemacht werden. Da aber die Sulfierungsbedingungen für die Olefine und Alkohole verschieden sind, ist als zweckmäßigere Arbeitsweise vorgesehen, die Olefine zunächst nach dem Oxo-Verfahren in Alkohole zu verwandeln und das entstehende Alkohol-Paraffin-Gemisch weiter auf Wasch- und Textilhilfsmittel zu verarbeiten. Trotzdem bei der Oxo-Reaktion teilweise auch primäre Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffkette entstehen, würde das Alkoholgemisch als ganzes gesehen immer noch weit überwiegend aus Alkoholen mit geradem unverzweigten Alkylrest bestehen.

Augenblickliche Erzeugungsmöglichkeiten

Es wird zur Zeit in Leuna eine kleintechnische Versuchsanlage betrieben, die einige 100 kg/Tag an den meist interessierenden Fraktionen erzeugen kann. Auch die erforderliche Fraktionieranlage ist vorhanden. Es fehlt je-

doch noch an Apparaturen zur Abtrennung der Alkohole, so daß Proben von reinen Alkoholen nur in ganz beschränktem Maße zur Verfügung stehen. Zur Zeit ist eine kleine Versuchsanlage im Bau, nach deren Fertigstellung auch die Isolierung größerer Mengen an Alkoholen möglich ist.

Es ist der Bau einer 10 000 Jato-Synol-Anlage in Leuna bereits seit längerer Zeit beschlossen. Die Reichsstelle drängt zur Zeit auf die Ausführung der Anlage. Bislang konnten wir aus Mangel an Fachkräften das Projekt noch nicht weitertreiben und hoffen, es jedoch im Laufe dieses Jahres soweit zu bringen, daß im nächsten Jahre mit dem ersten Produkt im technischen Maße zu rechnen ist.

D) Patentschutz

Über die Synthese haben wir bis Ende des Jahres 1942 31 Patent-Anmeldungen eingereicht. Auch die Verarbeitung der Rohprodukte und die technische Ausgestaltung der Syntheseöfen wurde unter Schutz gestellt. Die Anmeldungen befinden sich noch im Prüfungsverfahren. Wir haben auch versucht, in einer Anzahl von Austauschmeldungen die Verwendung der neuen Körper für die verschiedensten Zwecke unter Schutz zu stellen.

E) Zusammenfassung

Es wird eine Darstellung der in Leuna ausgearbeiteten Synol-Synthese hinsichtlich Entwicklung, Ausführung des Verfahrens und Eigenschaften und Verwendung der erzeugten Produkte gegeben. Die Synolprodukte werden erzeugt durch Kohlenoxydreduktion über die Eisenkatalysatoren bei mittleren Drucken und sind durch ihren hohen Gehalt an geradkettigen primären Alkoholen gekennzeichnet, deren Kettenlänge bis über das Waschmittelgebiet hinausgeht.

Am.

Reininger