

Re: Synol

Oppau, den 11. August 1941.e.



Stand der Versuche zur Alkoholsynthese nach dem Ölkreislaufverfahren.

Nachdem am 5.2.1940 Herr Direktor Dr. Müller-Gunradt die Weisung erteilt hatte, das Ölkreislaufverfahren auf die Herstellung höherer Alkohole umzustellen und entsprechende Versuche durchzuführen, wurde in der Zeit vom 20.2. bis 7.5.1940 in der gleichen Apparatur (160 ltr. Ofen), in der die bisherigen Versuche zur Kohlenwasserstoffsynthese durchgeführt wurden, die Versuchsreihe GV 25 - 25 d ausgeführt.

Nach dem damaligen Stande der bei der Kohlenwasserstoff-Synthese gesammelten eigenen Erfahrungen sollten folgende Arbeitsbedingungen zur erhöhten Bildung sauerstoffhaltiger Produkte führen (Vergl. den auszugsweisen Versuchsbericht vom 28.5.1940: "Alkoholsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach dem Ölkreislaufverfahren"):

1. Verwendung wasserstoffreicher Synthesegase.
2. Anwendung höherer Drucke.
3. Unvollständige Umsetzung.
4. Verwendung besonderer Kontakte.

Da sauerstoffbegünstigende Kontakte erst in der benötigten Menge vorbereitet werden mussten und auch der Einfluss der Arbeitsbedingungen für sich festgestellt werden sollte, wurde eine erste Versuchsreihe mit dem bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen bisher benutzten Kontakt 997 durchgeführt. (Reduktionstemperatur 500°).

Bei den Versuchen wurde daher mit wasserstoffreichem Synthesegas  $CO : H_2 = 1 : 3$  und statt eines Umsetzungsgrades von 50 %, wie es bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen üblich war, nur mit einem solchen von 30-30 % gearbeitet.

Der Arbeitsdruck wurde im Laufe des Versuches variiert. Es wurde mit folgenden Drucken gearbeitet

100 at, 20 at, 150 at, 180 at.

Der Druck von 20 at wurde mit einbezogen, weil ein Verfahren den Vorzug verdienen sollte, das in der gleichen Apparatur sowohl auf Kohlenwasserstoffe als auch auf Alkohole betrieben werden könnte. Da die Kohlenwasserstoffsynthese bei 25 at arbeiten sollte, wäre es natürlich erwünscht gewesen, wenn die Alkoholsynthese in derselben Mitteldruckapparatur ausführbar wäre.

Dieser Versuche brachten folgendes mit früheren Erfahrungen im Einklang stehende Ergebnis:

Mit erhöhtem Druck nahm der Sauerstoffgehalt des Produktes klar zu. Wenn der mittlere Sauerstoffgehalt des Gesamtproduktes, einschließlich des Gasols aus den Analysen der Einzelprodukte errechnet wird, ergibt sich folgendes Bild:

<u>Druck</u>	<u>mittlerer O<sub>2</sub>-Gehalt</u>
20 at	3,9 %
100 at	7,5 %
150 at	11,4 %
180 at	11,5 %

Parallel damit läuft auch die Bildung erhöhter Mengen wasserlöslicher Alkohole:

<u>Druck</u>	<u>Anteil der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole am Gesamtprodukt</u>
20 at	18,4 %
100 at	24,7 %
150 at	40,5 %
180 at	36,1 %

Der hohe Anteil an gebildeten Alkoholen geringer Molekülgröße (vorwiegend C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, neben C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> Alkoholen) ist einmal bedingt durch den Wasserstoffüberschuss.

Druckerhöhung bewirkt zum ändern eine weitere Zunahme der niederen Alkohole <sup>1)</sup>

Aus obigem ergibt sich:

Erhöhter Wasserstoffgehalt des Synthesegases erhöht den Sauerstoffgehalt des Gesamtproduktes <sup>2)</sup>. An dieser Zunahme des Sauerstoffgehaltes sind vor allem die bevorzugt dabei gebildeten niederen Alkohole beteiligt.

Druckerhöhung wirkt bezüglich des Gesamtsauerstoffgehaltes, sowie bezüglich der Bildung niederer Alkohole, im gleichen Sinne wie erhöhter Wasserstoffgehalt des Synthesegases.

1) Diese Ergebnisse vervollständigen nur die Erfahrungen früherer Versuche: So wurden im Versuch G7 13 (vergl. Zusammenstellung vom 27.4.1938: „Versuch mit Isogas“) bei einem Betriebsdruck von 100 at und sonst gleichen Bedingungen

5,5 % wasserlösliche Alkohole erhalten, wenn mit CO:H<sub>2</sub> = 1:1 gearbeitet wurde, und

15,7 % wasserlösliche Alkohole erhalten, wenn mit CO:H<sub>2</sub> = 1:3 gearbeitet wurde.

Ein Überblick über frühere Versuche zur Kohlenwasserstoffsynthese mit einem Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1 zeigt ferner, dass auch die Druckerhöhung die C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoholbildung begünstigt:

Oppauer	100 at Versuche	.....	Alkohole: 6-8 % vom Gesamtprodukt.
Merseburger	200 " "	.....	" : 12-14 % " "

2) Unter Gesamtprodukt sind hier alle Produkte mit Ausnahme von CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O verstanden.

Bezüglich der Kohlenwasserstoffbildung, die neben der Gewinnung sauerstoffhaltiger Verbindungen einhergeht, gilt dabei folgendes:

Erhöhter <sup>hoher</sup> Sauerstoffgehalt senkt den prozentualen Anteil der sauerstofffreien Produkte an Gesamtprodukt. Dies ist nur die anders ausgedrückte Feststellung dafür, dass die Sauerstoffderivate zunehmen. Er bewirkt aber auch eine in die Augen fallende Verringerung der Molekülgröße der Kohlenwasserstoffe, so dass viel Gasol (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) und Leichtöle gebildet werden.

Druckerhöhung wirkt in dieser Hinsicht im gleichen Sinne wie Wasserstoff-erhöhung im Synthesegas.

Da bei den Versuchen, die Aufgabe gestellt war, durch Synthese vorwiegend auch höhere Alkohole herzustellen, sind obige Feststellungen in dieser Hinsicht nicht erfreulich zu werten.

Der Tendenz vorwiegend leichtsiedende Produkte zu bilden, wirkt erfahrungsgemäß in erster Linie die Synthese-Temperatur entgegen. Nun war aber bei dieser Versuchsreihe diesem Gesichtspunkt von vornherein Rechnung getragen worden, indem mit Absicht der Kontakt bei möglichst niedriger Temperatur (500°) reduziert worden war, so dass mit Kontakt 997 in dieser Richtung zunächst keine wesentliche Besserung mehr möglich schien. Eine weitere Möglichkeit war noch in der Verschiebung des CO + H<sub>2</sub> Verhältnisses gegeben, da CO-reiche Gase mehr hochsiedende Öle liefern. Diese Maßnahme wurde anschließend ergriffen, wie weiter unten berichtet wird.

Die höheren Alkohole (von besonderem Interesse sollten im Hinblick auf die Waschmittelherzeugung C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> Alkohole sein) müssen in den höheren Fraktionen des angefallenen Öles enthalten sein.

	100 at	150 at	180 at	
wasserlösliches Öl von 150-250°	9,2 %	9,4 %	6,7 %	vom Gesamtprodukt,
" Öl über 250°	6,8 %	4,5 %	2,8 %	
Vakuum Fraktion (1 mm) 100-200°	5,4 %	4,5 %	2,0 %	

Entsprechend obigen Feststellungen, dass unter den Bedingungen des wasserstoffreichen Synthesegases und des hohen Druckes nur sehr wenig hochsiedende Ölantelle gebildet werden, ist aus der Aufstellung ersichtlich, dass die die C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> Alkohole enthaltende Fraktion von 100-200 mm (1 mm Hg) nur einen geringen Anteil der Gesamtproduktion ausmacht.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Alkoholen in dieser Fraktion wurde eine durchschnittliche Molekülgröße von C<sub>16</sub> angenommen und aus der VZ + OH-Zahl ein Alkoholwert errechnet. x)

x) Ein Verfahren, welches noch zu hohe Alkoholkonzentrationen liefert, wie die eingehendere Analyse zeigt.

Danach bestände die Fraktion zu etwa 30-40 % aus Alkoholen. Eine klare Abhängigkeit dieses Wertes vom Druck war dabei nicht zu erkennen, so dass die wichtige Klärung der Frage ob auch die höheren Alkohole mit steigendem Druck zunehmen offen bleiben musste. Der Versuch bei 20 at war in diesem Zusammenhang nicht auszuwerten, da er in dieser Hinsicht aus dem Rahmen fiel er lieferte nämlich kaum hochsiedendes Öl. <sup>xxx)</sup>

Es erübrigt sich noch die Anmerkung der Versuchstemperaturen und der Leistung

	20 at	100 at	150 at	180 at
	260-286°	256-278°	220-270°	255-260° C unten - oben
	0,45	1,00	0,80	0,95 kg/ltr: u. Tag.

Zusammenfassend kann über diese Versuche gesagt werden:

Bei hohem Wasserstoffüberschuss und hohem Druck (50 at u. mehr) ist das Verfahren vielleicht von Interesse für die Herstellung von niederen Alkoholen. Da dabei aber noch erhebliche Mengen von C<sub>3</sub> u. C<sub>4</sub> Kohlenwasserstoffe entstehen, könnte eine Kombination dieses Verfahrens mit dem Ozoverfahren in Betracht gezogen werden. Auf diese Weise könnten aus dem C<sub>3</sub> u. C<sub>4</sub> zusätzliche Alkoholmengen an Butanol, Amylalkohol oder auch Aldehyde und Ketone gewonnen werden.

Anschließend an die Fahrweise mit wasserstoffreichem Synthesegas wurde beim Versuch GV 25 auf ein Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1 umgeschaltet, wobei der Druck von 180 at sowie ein Umsetzungsgrad von 30 % beibehalten wurde.

Dabei trat die erwartete Wirkung ein, dass infolge des höheren Kohlenoxydgehaltes, die höhersiedenden Anteile mengenmäßig erhöht wurden.

Es wurden erhalten:

- 24,0 % Gasöl
- 21,6 % Öl bis zu 150°
- 12,7 % Öl von 150-250°
- 9,0 % Öl über 250°
- 32,7 % niedere Alkohole.

Die C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> Fraktion erreicht nunmehr einen Betrag von 7,2 % vom Gesamtprodukt.

Überraschend war jedoch die Feststellung, dass in diesen höheren Fraktionen die Sauerstoffverbindungen sogar zugenommen hatten.

Druck	180 at	180 at
CO : H <sub>2</sub>	1 : 5	1 : 1
OH-Zahl	45-50	60-65
Verseifungszahl	40-50	85-95

<sup>xxx)</sup> Es ist Erfahrungsgemäße, dass wenn ein Kontakt unter schärferen Bedingungen gefahren wurde er bei nachheriger Umstellung auf mildere Reaktionsbedingungen nicht mehr normale Werte liefert. Die Reihenfolge die der Versuch gefahren wurde war 100 at u. dann erst 20 at.

Eine Aufarbeitung des Produktes (vergl. Bericht des Herrn Dr. Leithe vom 29.10.40.) ergab folgende Zusammensetzung des Flüssigproduktes:

8,5 % Methanol	
21,0 % Äthanol	
10,0 % Propanol	
6,5 % Alkohole C <sub>4</sub> -C <sub>11</sub>	
2,5 % Alkohole C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	
11,5 % Fettsäure, wasserlöslich	
5,0 % Fettsäuren C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	
1,5 % " C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	
26,5 % Kohlenwasserstoffe bis 200°	zur Hälfte olefinisch.
3,5 % " 200 " 300°	
3,5 % " über 300°	

Weitere Versuchsdaten:

Leistung ..... : 1 kg Gesamtprodukt/1 ltr. u. Stunde

Ausbeute ..... : 170 g pro 1 m<sup>3</sup> umgesetztes CO + H<sub>2</sub>

Ofentemperatur unten: 236°

" oben : 260°

Umsetzungsgrad : 32,5 % des CO + H<sub>2</sub>.

Für die weiteren Entwicklungsarbeiten wurden nunmehr an folgenden Arbeitsbedingungen festgehalten.

- 1.) Unvollständige Umsetzung, wobei der Umsetzungsgrad noch auf 20-30 % herabgesetzt wurde.
- 2.) CO-reiches Synthesegas CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1.
- 3.) Druck : 180 at.

Um dabei eine Steigerung der Ausbeute an hochmolekularen Alkoholen zu erreichen sollten

- 4.) sauerstoffgängige Kontakte
- 5.) bei tieferer Temperatur arbeitende Kontakte ausgewählt werden.

Nach diesen Gesichtspunkten wurden von Dr. Linckh folgende Kontakte aus-  
gesucht:

Kontakt 1227, besonders O<sub>2</sub> bildend.

" 1374, " aktiv, arbeitet sogar bei 1 at gut.

Versuch Nr.		GV 26	GV 27
Kontakt Nr.		1227	1374
Umsetzungsgrad	% des CO + H <sub>2</sub>	30,4	21,7
Druck	at	180	180
Leistung:	kg/l ltr. u. Std.	1.04	1.10
Ausbeute:	g/l m <sup>2</sup> CO + H <sub>2</sub> Umsatz	177	226
Kaltabscheideröl	Gew.% v. Gesamtprod.	8,7	27,5
Endgasöl	" " "	31,5	21,1
A-Kohleöl	" " "	16,5	12,3
Alkohole, wasserlös.	" " "	11,8	8,9
Gasöl	" " "	31,5	30,2
Temperatur Ofen unten	°C	250-260	196-264
" " oben	°C	270-280	224-274
C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> Fraktion	Gew.% Gesamtprod.	20	40
"	" YZ	77	56
"	" CE-Z	45	58
Versuchsdatum		31.5.1940	bis 18.9.1940.

Beide Versuche haben nicht den gewünschten Fortschritt gebracht:

Kontakt 1227 zeigte nicht die erwartete Zunahme in der Alkoholbildung.

Kontakt 1374 arbeitete anfänglich zwar schon bei 196-224°C, musste aber Zug um Zug mit der Temperatur höhergefahren werden um eine Umsetzung aufrechtzuerhalten. Da er bei der tiefen Temperatur deutlich Eisencarbonyl bildete, besteht der Verdacht, dass die Carbonylbildung die Kontaktaktivität herabsetzte.

Es ist beabsichtigt den Versuch mit Kontakt 1374 bei herabgesetzten Drucken, bei denen die Carbonylbildung herabgesetzt wird, zu wiederholen.

Inzwischen wurde im Juli 1940 eine kleinere Kreislaufapparatur fertig gestellt. Der Syntheseofen fasste nur 15 ltr., so dass in dieser Anlage auch mit kleineren Kontaktmengen Versuche unter völlig betriebsmäßigen Bedingungen durchgeführt werden konnten.

Es wurde eine Reihe von Kontakten untersucht, die von Dr. Klemm speziell für die Äthylalkoholsynthese entwickelt worden waren. Es wurden Kontakte ausgewählt, die unter den Bedingungen der Äthylalkoholsynthese sowohl hinsichtlich Alkoholausbeute als auch Ölausbeute Bestwerte geliefert hatten. Es wurde dabei die Annahme unterstellt, dass ein Kontakt der

Höchstausbeuten an niederen Alkoholen liefert, unter anderen Betriebsbedingungen auch höhermolekulare Alkohole bevorzugt bilden würde.

Diese Versuche (vergl. die Zusammenstellung vom 11.8.41.) brachten das Problem aber nicht viel weiter, fast alle Kontakte lieferten ähnliche Ergebnisse, wie sie mit dem Kontakt 997 in der Großanlage erzielt worden waren. Der Kontakt 997 der auch in der neuen Anlage zum Vergleich als erster gefahren wurde, erzielte sogar in mancher Hinsicht die besten Ergebnisse. Die OH-Zahlen der C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Fraktion übertrafen um ein geringes die früher erzielten Werte, vor allem zeichnete er sich durch eine gleichmäßige Betriebssicherheit vor den neuen Kontakten aus, die einen etwas labileren Verlauf der Synthese zeigten.

Die Betriebsweise der neuen Apparatur schaltete auch Bedenken aus die inzwischen als mögliche Ursache gewisser Unregelmäßigkeiten in der größeren Anlage entstanden waren. Die Ölvorwärmung erfolgte dort nämlich durch direkte Gasfeuerung, die besonders bei etwaigen kleinen Kreislaufströmungen zu schädlichen Überhitzungen des Öles und damit Anlass zur Spaltung der höheren Alkohole hätte geben können. In der neuen Apparatur fiel die Gasfeuerung weg und wurde durch eine Dampfheizung ersetzt, die unter Temperaturkontrolle stand. In Zukunft soll aber auch in der Großapparatur diese Gefahrenquelle ausgeschaltet werden.

Ein weiterer Versuch (vergl. Versuchsbericht GV 28 vom 26.5.41.) wurde mit Kontakt 1432, der von Dr. Weiler als sauerstoffgängig empfohlen wurde in der größeren Anlage durchgeführt. Der Kontakt arbeitete zwar durchaus betriebssicher. Das Kreislauföl, das die höheren Fraktionen enthält, fiel mit seltener Reinheit ohne jede Spur von Rußfärbung an. Die Ergebnisse bezüglich Alkoholbildung deckten sich aber wieder im ganzen genommen mit den übrigen Vorversuchen. Es gelang bei allen diesen Versuchen vor allem aber nicht die absolute Menge der höhersiedenden Fraktion zu erhöhen. Es wurde kein Kontakt gefunden der die Synthesetemperatur herabzusetzen und damit die molekülverkleinernde Wirkung des Druckes auszugleichen gestattete.

Zu dieser Zeit wurden die Merseburger Ergebnisse über die dort gefundene Synolfahrweise bekannt:

Danach gelingt es durch besondere Kontaktreduktion (Überschneidung mit Wasserstoff) Eisenschmelzkontakte so zu aktivieren, dass sie bei 195-220° gefahren werden können. Dabei werden bei 20 at Betriebsdruck Alkoholkonzentrationen von rund 50 % in den mittleren und höheren Ölfraktionen erreicht.

Damit ist in Merseburg eine Lösung des Problems, höhere Alkohole aus  $\text{CO} + \text{E}_2$  an Eisenkontakten herzustellen, gefunden worden.

Nach dem oben geschilderten Stande der Arbeiten im Ölkreislaufverfahren dürfte wenig Zweifel bestehen, dass die Merseburger Ergebnisse auch auf das Arbeiten im Ölkreislauf übertragbar sind.

Es wurden daher bereits alle Vorbereitungen zu entsprechenden Versuchen getroffen. Diese Versuchsarbeiten sollen damit auch wieder vom Gebiet der Hochdrucksynthese zur Mitteldrucksynthese verlagert werden.

Es werden daher z. Zt. Versuche vorbereitet bei denen Kontakte, die nach der Merseburger Reaktionsbehandlung aktiviert wurden, verwendet werden sollen. An Betriebsbedingungen sollen 25 at Druck, Synthesetemperatur möglichst 195-225°C, infolge der Ölphase nötig, auch etwas höhere Temperaturen, sowie ein geringer Umsatz eingestellt werden.

Darüber hinaus sollen aber die eigenen Versuche nach folgenden Gesichtspunkten weitergeführt werden:

Wir halten es bei rückblickender Betrachtung der Oppauer Alkoholsynthesversuche nunmehr für ein Versäumnis, dass unter Verwendung eines  $\text{CO}$ -reichen Synthesegases und bei Einhaltung eines niedrigen Umsetzungsgrades kein Versuch bei mittleren Drucken von 20-50 at durchgeführt wurde. Es dürfte aber von Interesse sein diesen Versuch jetzt nachzuholen. Dabei sollen die Merseburger Bedingungen der besonderen Kontaktbehandlung nicht in Anwendung kommen.

Es ist sicher, dass bei 20 at vorwiegend hochsiedende Produkte erhalten werden und wir erachten es auf Grund unser Arbeiten nicht für ausgeschlossen, dass auch bei unserer bisherigen Kontaktbehandlung, unter Umständen sogar auch bei Temperaturen von 240-280°, hohe Alkoholkonzentrationen bei guter Ausbeute an hochsiedenden Alkoholen erhalten werden, wenn nur ein geringer Umsetzungsgrad eingehalten wird.

Wir können nämlich auf Grund unser Arbeiten die Auffassung nicht ganz von der Hand weisen, dass nicht so sehr die niedrige Temperatur, als vielmehr ein geringer Umsetzungsgrad Bedingung der Alkoholbildung ist.

Sollte dies zutreffen, dann wäre es zweckmäßig bei der Synthese Gase zu verwenden, bei denen durch  $\text{CO}_2$ -Frische der  $\text{CO}$ -gehalt, so weit als wirtschaftlich möglich ist, entfernt ist. Denn die Umsetzung

0 %  $\text{CO}_2$  im Synthesegas  $\rightarrow$  10 %  $\text{CO}_2$  im Endgas  
würde dann mehr Alkohole liefern als die Umsetzung  
3 %  $\text{CO}_2$  im Synthesegas  $\rightarrow$  14 %  $\text{CO}_2$  im Endgas.

Diese Vorstellung würde auf ein Gaskreislaufverfahren in dem Sinne zu übertragen sein, dass im Kreislauf eine  $CO_2$ -wäsche eingeschaltet wird.

Ferner sollen Kontakte vom Typus 1374 bei Mitteldruck einer weiteren Untersuchung unterzogen werden, da dieselben, wie vermutet, nur wegen der bei hohem Druck einsetzenden Carbonylbildung inaktiviert wurden.

Von anderen Gesichtspunkten ausgehend, sind in Oppau auch z.Zt. Versuche vorbereitet worden, dem Synthesegas Wasserdampf zuzusetzen. Das Synthesegas soll bei erhöhter Temperatur mit Wasserdampf gesättigt werden. Dieser Wasserzusatz kann voraussichtlich bei tieferen Synthesetemperaturen der Alkoholbildung förderlich, bzw. der Alkoholzersezung entgegenwirkend sein. Dies gilt auch für Gasphaseverfahren. Statt Wasserdampfanreicherung kann auch Wasser eingespritzt werden.

Es soll auch versucht werden, an geeigneter Stelle im Kreislauf störende Stoffe unterzubringen.

*N. J. J. J.*