



Flüssigphase und 4. wie 3. bei Drucken beispielsweise über 20 atü und höher, alles unter Zusatz von Acetylen. Ergebnisse liegen bisher vor über 1. 3. und 4., über 1. soll sunächst berichtet werden, während über 3. und 4. in Kürze Höheres mitgeteilt werden kann.

Die Versuche in der Gasphase bei Normaldruck wurden in einem senkrecht stehenden - ursprünglich für Aromatisierungs-zwecke gebrauchten - 1,30 m langen Ofen durchgeführt. Auf ein Eisenrohr von ca. 40 mm l.w. war, nach Isolation mit Glimmer, die Heizwicklung in 4 Abschnitten zu je 32 cm aufgewickelt worden. Jeder Sektor konnte für sich geregelt und gemessen werden, so daß auch ein mehrstufiger Betrieb möglich war, soweit eine solch kleine Apparatur etwas derartiges überhaupt zuläßt. Als Reaktionsrohre dienten sunächst Glasrohre von 30 mm l.w. - erst in jüngster Zeit wardenaus bestimmten Gründen wie Kontaktregenerierung bei erhöhten Temperaturen, Wärmeabfuhr usw. Eisenrohre verwendet -, durch die von oben nach unten ein Sillimanitrohr führte, in dem sich 4 Thermosteile befanden. Gemessen wurde jeweils auf der Mitte jedes Heizabschnittes. Das vorhandene Nutzvolumen belief sich auf ca. 750 cm<sup>3</sup>, zwei dieser Ofen wurden für die folgenden Versuche eingesetzt.

Während in einem Ofen anfänglich einige orientierende Versuche mit  $C_2H_4$  als Zusatzgas gefahren wurden - die aber im wesentlichen das gleiche Ergebnis zeigten wie die Oxosynthese bei erhöhtem Druck, also beispielsweise starke Aldehyd- und Alkoholbildung - stießen die Versuche mit  $C_2H_2$ -Zugabe sofort auf eine Schwierigkeit, die auch in weiteren Verlauf der Untersuchungen immer wieder beobachtet werden konnte, und zwar sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase. Durch den Zusatz von  $C_2H_2$  findet der Beginn der Kontraktion - und damit das Anspringen des Kontaktes überhaupt - bei erheblich tieferer Temperatur statt als ohne Acetylen. Da s.T. der Reaktionsbeginn bei 120° - 130° beobachtet wurde, mußten die ersten Versuche stets schon nach kurzer Zeit infolge Rohrverstopfung durch Kohlenstoffabscheidung abgebrochen werden, da die Wärmeentwicklung auch durch Kühlung nicht zu

Kompensieren war und die Reaktionstemperatur in einigen Fällen innerhalb von 15 - 20 Minuten auf über  $300^{\circ}$  anstieg. Um nun wenigstens einen Teil der Reaktionswärme abzuführen, wurde in weiteren Verlauf der Untersuchungen der Kontakt mit Inertmaterial gemischt, und zwar sowohl im Verhältnis 2 Vol. Kontakt 1 Vol. Inertmaterial als auch im Verhältnis 1:1. Warum sich diese Anordnung in der Praxis bewährt hat, ist ohne weiteres nicht zu sagen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß ein Überspringen der Wärme eines überhitzten Kontaktkörners auf ein benachbartes, von dort wieder auf das Nächste usw., also eine Art thermischer Kettenreaktion, die man auch als Stufen bezeichnen könnte, unterbrochen und verhindert wird. So gelang es daher, auf einfache Weise - wenigstens im Versuchsbetrieb - die Schwierigkeit eines Durchschlagens der Reaktionstemperatur zu beheben. Möglicherweise kommt allerdings dem Inertmaterial bei der Synthese noch eine besondere Bedeutung zu, doch sind die Versuche darüber bisher nicht ganz eindeutig.

Beyr auf die erhaltenen Ergebnisse eingegangen wird sei schon hier verweggenommen, daß mit  $C_2H_2$  als Zusatzgas der Verlauf der Synthese ein völlig anderer ist, als mit  $C_2H_4$ , oder bei gewöhnlichen Bedingungen ohne eine 3. Reaktionskomponente.

Fällt bei der Normaldrucksynthese mit Wasser- oder Synthesegas unter Verwendung von Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakten ein vorwiegend aus paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch an, so enthält das Reaktionsprodukt bei Zugabe von  $C_2H_4$  während der Synthese, wie schon erwähnt, bedeutende Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise Aldehyde und Alkohole. Wiederum ganz anders sind die Kondensate bei Zusatz von  $C_2H_2$  beschaffen. Überraschenderweise entstehen bei Normaldruck nicht die zu Anfang diskutierten Di- bzw. ungesättigten Aldehyde oder Alkohole, sondern die Reaktion nimmt einen neuen, noch nicht völlig geklärten Verlauf. Es entstehen nämlich jetzt vorwiegend olefinische Kohlenwasserstoffe und nur ganz geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen. Der Olefingehalt des Gesamt-

Flüssigprodukten - die Siedekennsiffer liegt meistens zwischen 220 und 260° - beträgt je nach der Höhe des  $C_2H_2$ -Zusatzes zwischen 40 und 80 %. Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchsergebnissen ist es anscheinend nicht sehr wesentlich, ob Wassergas oder Synthesegas Verwendung findet; unter sonst gleichen Bedingungen sind die Olefingehalte nicht erheblich voneinander verschieden. Aus versuchstechnischen und analytischen Gründen wurde mit nicht sehr hoher Kontraktion gefahren - meistens bis zu 40 %, aber auch weniger - wobei sich zeigte, daß das Acetylen mit in die Reaktionsprodukte eingebaut wird, denn im Endgas waren weder  $C_2H_2$  noch  $C_2H_4$  und  $C_2H_6$  nachweisbar. Die Reaktionstemperaturen betragen im Mittel 170 - 185°.

Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit 3 und 4 C-Atomen kann, was die Menge und Konstitution anbetrifft, bisher nur wenig gesagt werden. Zeitweilig war die Gasbildung überhaupt sehr gering - speziell bei Kontraktionen von 40 % und tiefer - andererseits liegen einige Versuche vor, die eine Gasbildung eindeutig erkennen lassen.

Weiterhin wurde versucht, einen Teil des Acetylens durch Äthylen zu ersetzen. Konnte man erwarten, daß hierbei sowohl sauerstoffhaltige Verbindungen als auch olefinische Kohlenwasserstoffe auftreten würden, so ergaben die Versuche eine neue Überraschung: bei 5 %  $C_2H_2$ - und 5 %  $C_2H_4$ -Zusatz waren praktisch keine sauerstoffhaltigen Verbindungen nachweisbar. Dagegen trat - in Vergleich zu den Versuchen, die nur mit 5 %  $C_2H_2$  gefahren worden waren - eine vermehrte Olefinbildung ein. Über die Art der bei  $C_2H_2$  und bei  $C_2H_2 + C_2H_4$  entstehenden Kohlenwasserstoffe kann noch nichts Näheres gesagt werden. Die analytische Bearbeitung wird längere Zeit in Anspruch nehmen. Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Die nachstehende Tabelle bringt eine erste Übersicht über die bisher durchgeführten Versuche. Sie stellt einen Ansatz der erhaltenen Ergebnisse dar. Auf die Wiedergabe von Einzelheiten muß zunächst noch verzichtet werden.

Wie man sieht, genügen schon kleine Mengen  $C_2H_2$

- ca. 2,5 - 3 % - um den Olefingehalt des Gesamtproduktes bedeutend zu steigern, man erhält auf diese Weise im Kondensat ca. 45 - 50 Vol.-% Olefine, bei einer Siedekennziffer von 200 - 250°. Der Prozentgehalt an Olefinen - errechnet aus Siedekennziffer und Jodzahl - ist in fast allen Fällen bedeutend höher. Zwei Faktoren können hierbei eine Rolle spielen: nach der Kattwinkel Methode besteht die Möglichkeit, daß infolge von Polymerisation eines Teiles der Olefine der in  $H_2SO_4$  lösliche Anteil sinkt, wodurch sich eine Senkung der gesättigten Kohlenwasserstoffe ergibt. Der Olefingehalt wurde also nach dieser Methode zu tief gefunden. Ferner ist es aber nicht ausgeschlossen, daß bei der Jodzahlbestimmung eine teilweise Substitution eingetreten sein kann, besonders wenn verzweigte Paraffine vorhanden sein sollten. In diesem Falle ergäbe sich eine zu hohe Jodzahl; der Olefingehalt würde also zu hoch gefunden. Schließlich könnten evtl. noch vorhandene Diolefine als Erklärung für eine zu hohe Jodzahl dienen, da jede Doppelbindung 1 Mol Brom addiert. Analytische Methoden zur Klärung dieser Diskrepanz sind in Vorbereitung.

Ganz eindeutig wird der "Olefinisierungseffekt" bei höheren  $C_2H_2$ -Zusätzen, wie aus der Tabelle klar hervorgeht. Bei 10 % Acetylengehalt im Reaktionsgemisch - Synthesegas - werden nach Kattwinkel 60 % Olefine erhalten, steigert man die  $C_2H_2$ -Menge auf 25 Vol.-% anteilmäßig, so resultieren bei Anwendung von Wassergas 90 Vol.-% Olefine. Allerdings zeigt gerade dieser Versuch eine etwas anomale Verschiebung der Gesamtsiedelage des Flüssigproduktes in den Bereich hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, kenntlich an der hohen Dichte von 0,826 und daran, daß bis 200° nur 30 Vol.-% vorhanden sind. Ob hier ein spezieller Effekt vorliegt, kann s.Bt. noch nicht gesagt werden. Der Kontakt war schon ziemlich alt, als er für diesen Versuch eingesetzt wurde, ob das Ergebnis reproduzierbar ist bzw. die Norm darstellt, muß noch geprüft werden. Auch wurde bei diesem Versuch das Acetylen nicht restlos aufgearbeitet und in die Reaktionsprodukte eingebaut wie sonst. Der Effekt einer gleichzeitigen Zugabe von  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  ist aus 2 Beispielen ersichtlich. Bei Wassergas wird

mit je 5 % praktisch derselbe Olefingehalt erreicht wie mit 25 %  $C_2H_2$ . Bei Synthesegas sind die Prozentgehalte an ungesättigten Kohlenwasserstoffen des mit 5 %  $C_2H_2$  + 5 %  $C_2H_4$  - Zusatzgas gefahrenen Versuches annähernd dem des mit 10 %  $C_2H_2$ -Zusatz gefahrenen Versuches gleich. 5 %  $C_2H_2$  allein ergeben bei Synthesegas einen erheblich geringeren Olefingehalt. Die geringe Menge der vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen ist in allen Fällen zu beachten. Die CO-Zahlen dürften teilweise etwas überhöht sein, da in den meisten Benzolproben Spuren von Kobalt festgestellt werden konnten, wodurch eine <sup>katalytische</sup> Zersetzung des Hydroxylamins eintritt, das zur Identifizierung von CO-Gruppen verwendet wird. Hierdurch wird eine "scheinbare" CO-Zahl vergrößert.

In den angegebenen Versuchen ist einige Male Aromatisierungskontakt als Inertmaterial angegeben worden. Manches spricht dafür, das auch das verwendete Inertmaterial einen Einfluß auf den Gang der Synthese ausübt. Die erhaltenen Ergebnisse sind allerdings noch zu unsicher, als das man Genaueres darüber angeben könnte. Die Versuche wurden jedoch auch in dieser Richtung fortgesetzt, es ist beabsichtigt, außer Inertmaterialien noch katalytisch aktive Substanzen, die bei anderen Verfahren Verwendung finden, auf ihre Eignung zu prüfen.

 Roth

