

700

Beiträge zur Kenntnis der Benzinsynthese
nach Fischer - Tropsch.

Von der
Technischen Hochschule Dresden
zur
Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Ernst Ruschenburg
aus Duisburg

Referent: Professor Dr. phil. Arthur Simon
Korreferent: Professor Dr. ing. Heinrich Menzel

Eingereicht: 1. August 1939

Tag der mündlichen Prüfung: 7. August 1939.

Meiner lieben Mutter
in dankbarem Gedenken gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Versuchsanlage des Treibstoffwerkes Rheinpreussen in Moers-Meerbeck/Niederrh. und zum Teil im Institut für anorg. u. anorg. techn. Chemie der Technischen Hochschule zu Dresden von Januar 1938 bis Juli 1939 unter der Leitung von Prof. Dr. A. S i m o n durchgeführt.

Herrn Professor Dr. A. S i m o n

bin ich für viele anregende Diskussion und seine jederzeit in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung im Verlauf der Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet.

In gleicher Weise gilt mein Dank

Herrn Dr. H. K ö l b e l

dem Leiter der Versuchsanlage des Treibstoffwerkes Rheinpreussen für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung.

Der Direktion des Treibstoffwerkes Rheinpreussen möchte ich ebenfalls an dieser Stelle meinen Dank für die jederzeit grosszügige Bereitstellung der Mittel für die Durchführung dieser Arbeit abstaten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
B. <u>Experimenteller Teil</u>	
a) Die Fischer-Tropsch-Synthese an Co-Katalysatoren unter Normaldruck	7
b) Versuche zur Bestimmung des Verflüssigungsgrades von Gasolkohlenwasserstoffen	11
c) Untersuchung und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte	26
d) Die Penzinbestimmung	30
e) Untersuchung der Umsetzung reiner ungesättigter und gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe..	33
f) Untersuchungsmethode zur Durchführung einer Gesamtanalyse der Produkte der Penzinsynthese mit und ohne Zusatz von Butylen zum Synthesegas	51
g) Die quantitative Erfassung und Trennung der Produkte der Penzinsynthese	55
h) Die Verflüssigung gasförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Mitteldrucksynthese	70
C. <u>Diskussion der Ergebnisse</u>	71
D. <u>Zusammenfassung</u>	81

A. Einleitung und Problemstellung.

Die Umwandlung gasförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe in flüssige Kohlenwasserstoffe der Benzinfraction, neben anderen Umwandlungen zum Beispiel in Alkohole, ist wegen ihrer wirtschaftlichen und nicht zuletzt wegen ihrer theoretischen Bedeutung für die Chemie der Kohlenwasserstoffe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden.

Während die praktische und technische Lösung solcher Probleme schon auf verschiedenen Wegen gefunden werden konnte, begegnet gerade die theoretische Aufklärung der Reaktionsmechanismen in der Kohlenwasserstoffchemie mangels geeigneter Untersuchungsmethoden ungeheuren Schwierigkeiten.

Diese Schwierigkeiten treten einem vor allem beim Studium der umfangreichen Literatur der infrage kommenden Gebiete entgegen und führen zu der Erkenntnis, dass es häufig möglich ist, wenn schon der direkte Weg einer Aufklärung von Reaktionen in der Kohlenwasserstoffchemie zumeist nicht zum Ziele führt, auf Umwegen das gesteckte Ziel zu erreichen oder wenigstens ihm näher zu kommen.

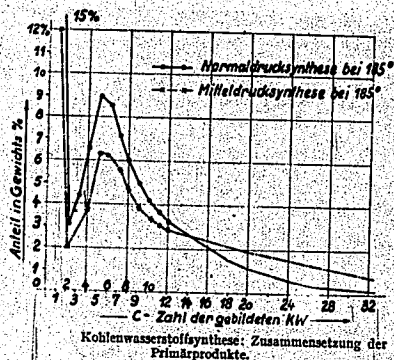
Ein solcher Fall schien in einer noch zu erläuternden Beobachtung, die Grundlage einer Patentanmeldung war¹⁾, vorzuliegen. Der wirtschaftliche und theoretische Wert dieser Beobachtung liessen ihre nähere Untersuchung als wünschenswert erscheinen.

Bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch wird im allgemeinen ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 bei Normaldruck über die bekannten Katalysatoren auf Kobaltbasis geleitet. Dabei entstehen Kohlenwasserstoffe paraffinischen und olefinischen Charakters von C_1 bis über C_{30} . Nähere Angaben über die Zusammensetzung der Produkte, soweit sie bisher

1) Patentanmeldung, Steinkohlenbergwerk "Rheinpreussen", Homberg.

ermittelt werden konnten, sind von verschiedenen Autoren, vor allem aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung, Mülheim, gemacht worden.¹⁾ Eine letzte zusammenfassende Darstellung der zu erhaltenden Produkte ist auch von Martin, Ruhrchemie²⁾ gegeben worden. Wie daraus ersichtlich ist - siehe Figur 1 - fällt ein gewisser Prozentsatz an gasförmigen

Figur 1. 2)



Kohlenwasserstoffen (Methan bis Butan, Äthylen bis Butylen) bei der Synthese an. Dieses Gasgemisch, das im Grossbetrieb gesondert gewonnen wird, wird Gasol genannt und als Treibgas verwertet. Ähnlich wie bei den Polymerisationsverfahren der Spaltgase in den Vereinigten Staaten, hat man auch hier danach getrachtet, eine bessere Verwertung dieses Nebenproduktes zu finden. In Betracht kam die Herstellung einer Art Polymerbenzin oder die Alkoholgewinnung aus den im Gasol enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die schon eingangs erwähnte Patente^{anmeldung}

1) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle (Franz Fischer) Band 9 - 12. Z.B. 9,523,533,561,11,526

2) Chem. Fabrik Nr. 19/20 (1939) S. 236.

(Erfinder: Dr. Kölbel und Dr. Ackermann) wies hier einen neuen Weg mit der Beobachtung, dass sich das Gasol durch nochmaliges Überleiten im Gemisch mit dem normalen Synthesegas am Kobaltkatalysator zum Teil in flüssige Kohlenwasserstoffe der Benzinsiedelage überführen liess. Diese ersten Versuche zeigten an, dass ca 50% der im Gasol enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt wurden. Da eine Umwandlung des Gasols ohne gleichzeitiges Überleiten von Synthesegas am Benzinkontakt nicht festzustellen war, sondern lediglich bei höherer Temperatur Kohlenstoffabscheidung auftrat, musste die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe direkt an die Synthesereaktion geknüpft sein.

Soweit gingen die vorhandenen Beobachtungen und Untersuchungen vor Beginn dieser Arbeit. Nun bestehen bezüglich des Mechanismus der Benzinsynthese nach Fischer und Tropsch noch grundsätzliche Unklarheiten. Die landläufige Auffassung geht dahin, dass das Kobalt mit dem Kohlenoxyd des Synthesegases Karbide bildet¹⁾, aus denen der Wasserstoff des Synthesegases den Kohlenstoff in Form von C-H₂-Radikalen "herauslöst". Diese Primärprodukte - ob man die Bildung höherer Karbide und damit vielleicht auch das Entstehen höherer Radikale annehmen kann, ist dahingestellt worden - bilden dann nach irgendeiner Reaktion grössere Moleküle. Man kann sich hier vorstellen, dass der Entstehung grösserer Moleküle eine Kettenreaktion dieser Radikale zugrunde liegt, die aus irgendeinem Anlass einmal früher, einmal später zum Abbruch kommt. Weiterhin wäre denkbar, dass aktive Moleküle gleicher bzw. verschiedener Molekülgrösse sich polymerisieren bzw. kondensieren, vielleicht im Augenblick ihrer Hydrierung, wie das bei den Arbeiten von Ipatieff²⁾ über die Hydropolymerisation ungesättigter Verbindungen angenommen wird. Es ist ausserdem möglich, dass an dem Kontakt

1) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle (Franz Fischer)
Band 9 - 12. Z.B. 10, 494, 11, 516.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 59 (1937) 720.

Zersetzungsreaktionen von bereits gebildeten höhermolekularen Kohlenwasserstoffen vor sich gehen, die die Zusammensetzung des Endproduktes massgebend beeinflussen. Selbstverständlich können auch noch andere unbekannte Reaktionen beteiligt sein.

Wie diese Überlegungen aber zeigen, bestehen für den Verlauf der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe in der Fischer-Tropsch-Synthese noch verschiedene Deutungsmöglichkeiten. Die Frage, welches sind die Primärprodukte der Synthese und welche Reaktionen gehen sie ein, kann noch nicht eindeutig entschieden werden.

Wenn nun die oben beschriebene Beobachtung, dass ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe durch gemeinsames Überleiten mit Synthesegas über die Syntheskontakte sich in höhere Kohlenwasserstoffe umwandeln, richtig ist, dann kann die Art und Weise wie die eingesetzten Kohlenwasserstoffe hierbei aufgebaut werden, nicht verschieden sein von den den Aufbau der normalen Syntheseprodukte bedingenden Reaktionen. Es liegt kein Grund vor zu der Annahme, dass der Zusatz dieser der Synthese arteigenen Produkte, die auch in der normalen Synthese fast von Beginn der Reaktion an vorhanden sind, die Synthesereaktion selbst grundlegend ändern kann. Aber nur eine geänderte Normalsynthese könnte eine andere Wirkung auf den Zusatzstoff haben. }

Es war also die Aufgabe der Arbeit, durch Untersuchungen der Reaktionsprodukte nachzuweisen, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe z.B. durch Polymerisation oder durch Radikalanlagerung in Reaktion treten. Ist dies der Fall, so kann man annehmen, dass die gleichen Reaktionen auch in der normalen Synthese ablaufen. Polymerisationsreaktionen bestimmter ungesättigter Kohlenwasserstoffe müssten eine Anreicherung bestimmter Fraktionen ergeben, während Radikalanlagerungen einen kontinuierlichen Aufbau der eingesetzten Kohlenwasserstoffe bewirken würden. Die positive Beantwortung der ersten Frage würde nur noch nicht erlauben, auf die Entstehung der polymerisierbaren Kohlenwasserstoffe Schlüsse zu ziehen. Der Nachweis von Radikalanlagerungen liess aber die Radikale als Primärprodukte der Synthese voraussetzen, deren Entstehung aus den Metallkarbiden dann mit grösserer Sicherheit annehmen wäre. Obwohl diese beiden Reaktionen die wahrscheinlicheren

sind, ist selbstverständlich mit der Möglichkeit gänzlich anderer Reaktionsmechanismen zu rechnen. Es ist daher irgendwelchen Hinweisen darauf grösste Beachtung zu schenken.

Denn verschiedene Autoren^{1) 2)} haben in ihren Produkten sauerstoffhaltige Verbindungen gefunden und auf Grund dessen Theorien entwickelt, die nicht die Karbide und die daraus entstehenden Radikale als Primärprodukte der Synthese ansehen, sondern diese sauerstoffhaltigen Verbindungen zu Primär- bzw. Zwischenprodukten der Kohlenwasserstoffsynthese erheben. In den Produkten der Fischer-Synthese haben sich aber nur sehr geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen nachweisen lassen. Es konnte deshalb nicht angenommen werden, dass diese geringen Nebenprodukte eine grosse Rolle in dem Reaktionsmechanismus der Kohlenwasserstoffsynthese spielen.

Nun haben D.F. Smith, C.O. Hawk und P.L. Golden³⁾ 1930 eine Arbeit über den Reaktionsmechanismus der Kohlenwasserstoffsynthese aus Wassergas veröffentlicht, in der unter Ablehnung der bisherigen Theorien, die auch sauerstoffhaltige Zwischenprodukte annehmen, eine neue Theorie entwickelt wird. Neben der Bildung von Olefin-Kohlenwasserstoffen aus einem Komplex "Kontaktmetallung-Reaktionen der Olefine für den Aufbau der Kohlenwasserstoffe verantwortlich zu machen sein. Diese Ansichten der Verfasser stützen sich lediglich auf die Feststellung, dass, wenn dem Reaktionsgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) 10 - 20% Äthylen zugesetzt waren, in den Kohlenwasserstoffen des Endproduktes 25 - 30% sauerstoffhaltiger Verbindungen nachgewiesen werden konnten. Die Verfasser verwendeten Co-Cu- und Co-Cu-MnO- Katalysatoren. Sie arbeiteten bei Temperaturen um 206° . Die sauerstoffhaltigen Produkte sollten übrigens, wenn man sie allein erneut über den Kontakt schickt, ihren Sauerstoffgehalt in Form von Wasser wieder abgeben.

Dass diese Argumente, die zur Ablehnung der Karbidtheorie durch die Verfasser führten, mangelhaft sind, ist schon von Franz Fischer⁴⁾ dargelegt worden. Die Radikaltheorie wird von den amerikanischen Verfassern durch die Annahme einer in nichts bewiesenen losen Anlagerung von CO/H_2 an das Kontaktmetall ersetzt. Dieser Komplex soll in Wasser und Olefin zerfallen. Was das Auftreten sauerstoffhaltiger Verbindungen in den Reaktionsprodukten taktet oder durch ihre abweichenden Versuchsbedingungen (höhere Temperatur) begründet sein kann. Ebenso ist die Ablehnung von Polymerisationsreaktionen durch die Tatsache, dass Äthylen allein oder mit H_2 oder mit CO gemischt über den Kontakt geschickt, nicht polymerisiert, nicht begründet, weil diese Versuche nicht ausschliessen, dass solche Reaktionen im Verlauf der Synthese nicht doch stattfinden.

1) Elvins und Nash, Nature, 118 (1926) 154.

2) Elvins, Journ. Soc. Chem. Ind. 46 (1927) 473 T.

3) D.F. Smith, C.O. Hawk, P.L. Golden, J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 3221.

4) Franz Fischer, Ges. Abh. Kenntn. Kohle. 11, 520.

Die Untersuchung der Reaktionsweise des mit dem Synthesegas gleichzeitig eingesetzten Äthylens scheint experimentell zu wenig untermauert zu sein, als dass man darin eine stichhaltige Ablehnung der Fischer'schen Reaktionstheorie erblicken könnte.

Smith und Mitarbeiter geben auch an, dass das Äthylen bei Verwendung von Eisenkatalysatoren nicht in Reaktion geht. Nach unveröffentlichten Versuchen von Kölbel und Ackermann geht ein Gemisch von Propylen und Butylen, von denen die amerikanischen Verfasser voraussagen, dass diese ähnlich reagieren wie das Äthylen, unter Normaldruck zwar nur wenig - ca 5% - in höhere Kohlenwasserstoffe über. Unter Druck lässt sich die Umwandlung aber bis auf 50 - 60% der eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffe bringen, obwohl auch hier ebenso praktisch kein Wasser in der Reaktion gebildet wird, was nach den Verfassern die Ursache für das Versagen der Äthylenreaktion beim Eisenkontakt war.

Es sollte also bei der Anlage der Versuche auch darauf geachtet werden, ob sauerstoffhaltige Produkte in grösseren Mengen auftreten, um auch zu den Ergebnissen von Smith und Mitarbeitern Stellung nehmen zu können.

Die in der Patentanmeldung niedergelegte Beobachtung konnte noch keine Aussagen über die Abhängigkeit der Verflüssigungsreaktion von den verschiedensten Versuchsbedingungen machen. Es war weiterhin ungeklärt, welcher oder welche der Gasbestandteile in diese Reaktion eintreten. Es war deshalb die Aufgabe der vorliegenden Arbeit auch diese Fragen zu klären.

Darüber hinaus sollten die ersten Schritte getan werden, die Ramanspektralanalyse zur näheren Identifizierung der Individuen der Kohlenwasserstoffsynthese einzusetzen.

B Experimenteller Teil.

a) Die Fischer-Tropsch-Benzinsynthese an Co-Katalysatoren unter Normaldruck.

Für die Durchführung der in dieser Arbeit geplanten Versuche war es nicht nur notwendig, die theoretischen Ergebnisse der Forschung über die Benzinsynthese zu kennen, sondern auch der Umgang mit den Katalysatoren, ihre Reaktionsfähigkeit, der Einfluss der verschiedensten Versuchsbedingungen auf ihre Lebensdauer usw. mussten praktisch beherrscht werden.

Diese Kenntnis wurde in der Beobachtung einer Versuchsreihe, die vier verschiedene Katalysatoren in die normale Benzinsynthese einsetzte, erworben.

Kontakt in Rohr I war ein Co-ThO₂-Kieselgur-Kontakt, in Rohr II - IV befanden sich Co-ThO₂-MgO-Kieselgurkontakte.

Die Katalysatoren waren bereits reduziert und daher pyrophor. Beim Umgang mit ihnen musste daher sorgfältig auf Ausschluss von Luftsauerstoff geachtet werden. Die Katalysatoren wurden immer unter CO₂ aufbewahrt und auch in strömender Kohlensäure in die Rohre eingefüllt. Es ist jedoch nicht das gesamte Co in den Katalysatoren zu Metall reduziert. Bei den verschiedenen Arten der Co-Katalysatoren haben sich verschiedene Reduktionsgrade als die geeignetesten herausgestellt.

Bestimmung des Reduktionsgrades. (% Co-Metall des Gesamtgehaltes an Co).

Die Bestimmung beruht darauf, dass der Kontakt mit HCl zersetzt wird und die entwickelte Menge Wasserstoff gemessen wird. Das Einfüllen der Einwaage geschieht auch hier unter Vermeidung von Luftzutritt. Während der Zersetzung treibt man den entwickelten Wasserstoff mit CO₂ über sobald die Gaserzeugung nachlässt. Das entwickelte Gasgemisch wird in einem

Gasometer aufgefangen, gemessen und analysiert. Die Analyse ergibt die entwickelte Wasserstoffmenge. Aus dem bekannten Gesamt-Co-Gehalt und der der entwickelten Wasserstoffmenge entsprechenden Menge metallischem Co errechnet sich der Reduktionsgrad.

Reduktionsgrad von Kontakt I:

Einwaage: 14,3 g
entwickelte Gasmenge 2645 ccm
an HCl eingefüllt (1:1) 60 ccm
tatsächlich entw. Gasmenge 2585 ccm

Gasanalyse:

CO₂ 48,8 Vol %
O₂ 0,0 Vol %
CO 0,0 Vol %
H₂ 50,7 Vol %
N₂ 0,3 Vol %

Wasserstoffgehalt des Gases

$$\frac{2585 \cdot 50,7}{100} = 1312 \text{ ccm}$$

$$p = 768 \text{ mm} \\ t = 25^{\circ} \text{ C} = 1216 \text{ Nccm H}_2$$

Co-Gehalt d. Katalys. 31,4 %

Co in 14,3 g 4,5 g

1216 ccm H₂ entsprechen

$$\frac{1 \cdot 1216 \cdot 58,9}{22,4} = \text{g Co } 3,415 \text{ g}$$

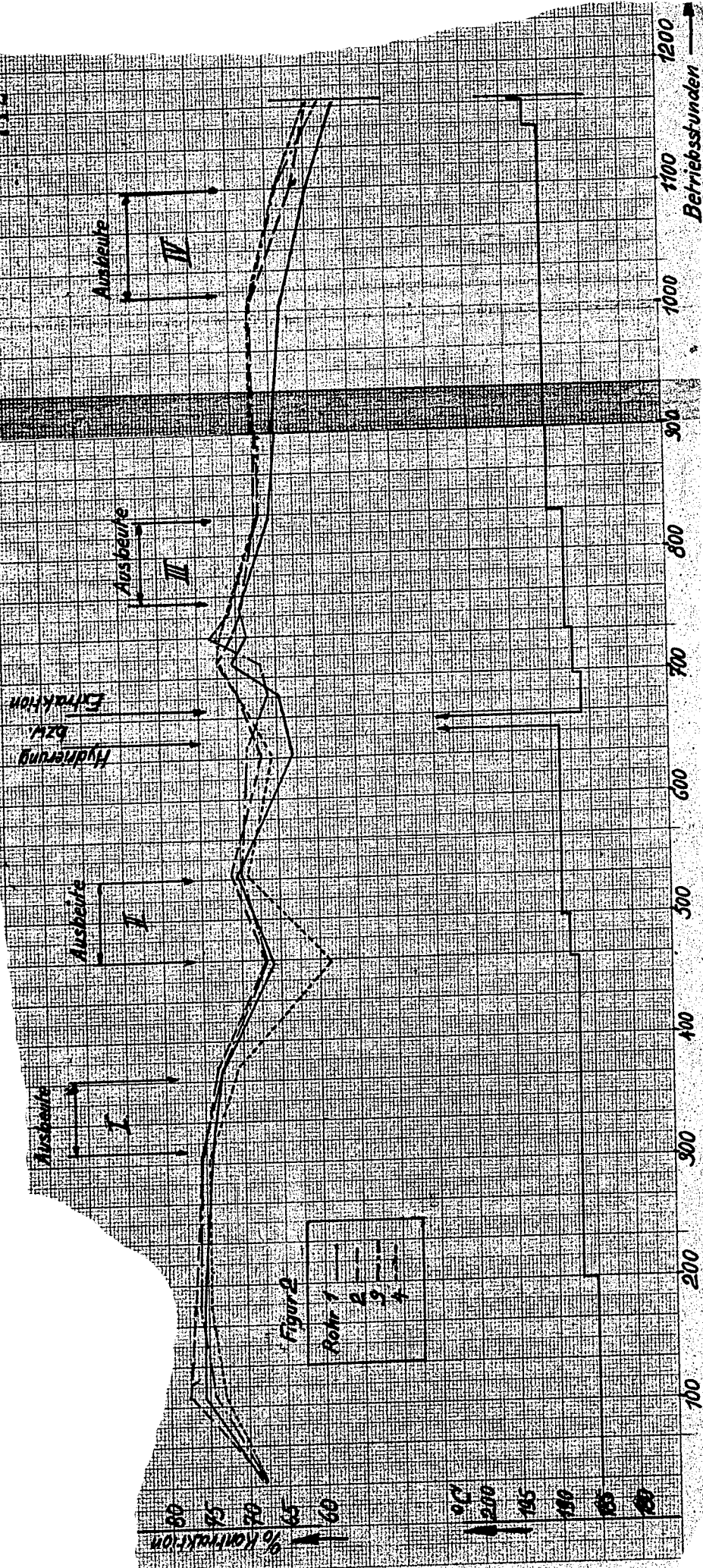
Der Reduktionsgrad beträgt daher:

$$\frac{3,415 \cdot 100}{4,5} = 75,9\%$$

Bei Kontakt III ergab die gleiche Analyse einen

Reduktionsgrad von 49,3%

Die Versuchsreihe mit den 4 Katalysatoren lief über 1200 Stunden. Der Verlauf ist in Figur 2 graphisch dargestellt. In ihr sind für die vier Versuchsrohre die Kontraktionswerte und die Versuchstemperatur gegen das Betriebsalter aufgetragen. Zeitpunkt und Dauer der einzelnen Ausbeutebestimmungen



Figur 2

Rohr	1	2	3	4
—	—	—	—	—
- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
· · ·	· · ·	· · ·	· · ·	· · ·
— · —	— · —	— · —	— · —	— · —

sind ebenfalls ersichtlich. Die Katalysatoren wurden nach ca 650 Betriebsstunden regeneriert und zwar Rohr I und II durch Extraktion mit Schwerbenzin. Rohr III und IV durch Hydrierung bei 210°C . Durch diese Operationen werden die an der Kontakt-oberfläche haftenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe entfernt. Pro cbm Synthesegas bilden sich immerhin etwa 5 - 7 g dieser am Kontakt haften bleibenden Kohlenwasserstoffe. Nach der Regenerierung hat der Kontakt seine ursprüngliche Aktivität wiedergewonnen.

Im ganzen wurden innerhalb der Versuchsreihe 4 Ausbeutebestimmungen gemacht. Es zeigt sich dabei (Figur 3), dass anfänglich mehr höhersiedende^(ob) Kohlenwasserstoffe gebildet werden als niedrigsiedende^(Benzin). Mit zunehmendem Betriebsalter nimmt aber die Produktion der niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe zu. (Über die Versuchsanordnung und Untersuchungsmethoden vergl. S. 12) Die Zusammensetzung der Produkte ändert sich also mit dem Alter des Kontakts. Die Anfangstemperatur für die Benzinreaktion im Laboratoriumsofen ist ca 185°C , mit zunehmendem Alter steigert man die Temperatur solange wie der Kontakt noch leicht durch erhöhte Kontraktion (Gasumsatz) auf die Temperaturerhöhung reagiert (optimale Bedingung). Man darf jedoch den Kontakt nicht überhitzen, da er dann Methan bildet.

Verfolgt man den Umsatz im Ofen gasanalytisch, so ergibt sich z.B. an Kontakt III folgendes Bild:

T a b e l l e 1.

Synthese- und Endgasanalyse der Normalsynthese.

Analysedes	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -Homol.	N ₂	% Kontrakt gemessen
Synthesegases	5,9	0,1	0,1	29,3	54,4	4,4	5,8	
Endgases	27,1	2,8	0,2	13,6	14,4	24,8	17,1	
Endgas auf Synth.Gas umgerechnet ^{x)}	6,8	0,7	0,0	3,4	3,6	6,2	4,3	75%
Differenz Synth.Gas- Endgas	+0,9	+0,6	-	-25,9	-50,8	+1,8	-1,5	

x) Für die Umrechnung der Endgasanalyse auf die eingesetzte Menge Synthesegas ist die Kenntnis der im Syntheserohr eingetretenen Kontraktion massgebend. Diese Kontraktion lässt sich bestimmen durch gleichzeitige Messung der Eintritts- und Austrittsgasmenge pro Minute.

$$\frac{\text{Synthesegas, ccm/min} - \text{Endgas, ccm/min}}{\text{Synthesegas, ccm/min}} \cdot 100 = \% \text{ Kontraktion}$$

Beispiel: Endgas: 20 ccm/min
Synthesegas 60 ccm/min

$$\text{Kontraktion} = \frac{60 - 20}{60} = 66,6 \%$$

Die Kontraktion lässt sich auch aus dem N_2 -Gehalt von Synthese- und Endgas ermitteln. Da die absolute Menge N_2 sich in der Synthese nicht ändert, reichert sich der N_2 entsprechend der Kontraktion an.

$$\frac{\text{Vol.}\% N_2 \text{ (im Endgas)}}{\text{Vol.}\% N_2 \text{ (im Synthesegas)}} = \frac{100 - \% \text{ Kontraktion}}{100}$$

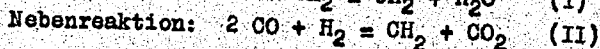
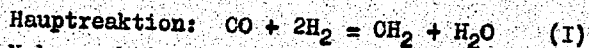
$$\% \text{ Kontraktion} = 100 \left[1 - \frac{\text{Vol.}\% N_2 \text{ (Synthesegas)}}{\text{Vol.}\% N_2 \text{ (Endgas)}} \right]$$

Kennt man umgekehrt die Kontraktion und die Endgasanalyse, so kann man damit die Endgasanalyse auf die eingesetzte Menge Synthesegas zurückführen. Man verdünnt also bildlich das Endgas mit der der Kontraktion entsprechenden Menge eines Gases, beispielsweise mit NH_3 , sodass es das Volumen des eingesetzten Synthesegases hat. Macht man jetzt eine Analyse dieses Gases, so entsprechen die Vol.-% NH_3 der Kontraktion. Die Differenz aus den Volumenprozenten der übrigen Bestandteile und den im eingesetzten Synthesegas gefundenen entsprechenden Werten zeigt sofort an, ob und wieviel Vol.-% des Synthesegases an diesen Einzelbestandteilen gebildet oder verbraucht wurden. Dies ist der Sinn der Umrechnung der Endgasanalyse auf die Synthesegasmenge. Rechnerisch findet sie ihren Ausdruck in der Gleichung

$$\text{Vol.}\% \text{ Einzelgas im Endgas} \cdot \frac{100 - \% \text{ Kontraktion}}{100} = \text{Vol.}\% \text{ vom}$$

Gesamtsynthesegas im Endgas enthaltener Einzelbestandteil.

In der Synthese geht der Umsatz nach folgenden Brutto-Gleichungen vor sich



Nach Gl. I sind $(25,9 - 1,8) = 24,1\%$ CO verbraucht worden.

Nach Gl. II sind $(2 \cdot 0,9 \text{ CO})$ in $\text{CH}_2 + 0,9 \text{ CO}_2$ verbraucht worden.

CO-Verbrauch $24,1 + 1,8 = 25,9 \text{ Vol.}\%$

Der Wasserstoffverbrauch für Gl. I beträgt $2 \cdot 24,1 = 48,2 \text{ Vol.}\%$

für Gl. II $1,8 / 2 = 0,9 \text{ Vol.}\%$

berechnen lässt sich also ein Wasserstoffverbrauch von $49,1 \text{ Vol.}\%$
gasanalytisch wurde gefunden: Wasserstoffverbrauch $50,8 \text{ Vol.}\%$

Die Differenz von $1,7 \text{ Vol.}\%$ H_2 kann z.B. für Hydrierungszwecke aufgewendet worden sein.

In CH_2 wurden $24,1 + 0,9 \text{ Vol.}\%$ des Synthesegases an CO überführt.
Bei einem Mol.Gew. von 14 g für CH_2 ergibt dies theoretisch pro Ncbm an Kohlenwasserstoffen

$$\frac{0,25 \cdot 1000 \cdot 14}{22,4} = 156 \text{ g/Ncbm Synthesegas}$$

In diesen 156 g sind sämtliche gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe eingeschlossen.

b) Versuche zur Bestimmung des Verflüssigungsgrades der Gasol-kohlenwasserstoffe.

In der angeführten Patentanmeldung war ein 50% iger Verflüssigungsgrad der eingesetzten ungesättigten Gasol-Kohlenwasserstoffe angegeben. Wie aber schon früher ausgeführt, war die experimentelle Basis für diese Angabe nicht gesichert. Es war deshalb die erste Aufgabe, diese Angaben zu überprüfen und

durch Erweiterung der Methodik und der Ausbeutebestimmungen bessere Grundlagen zu schaffen.

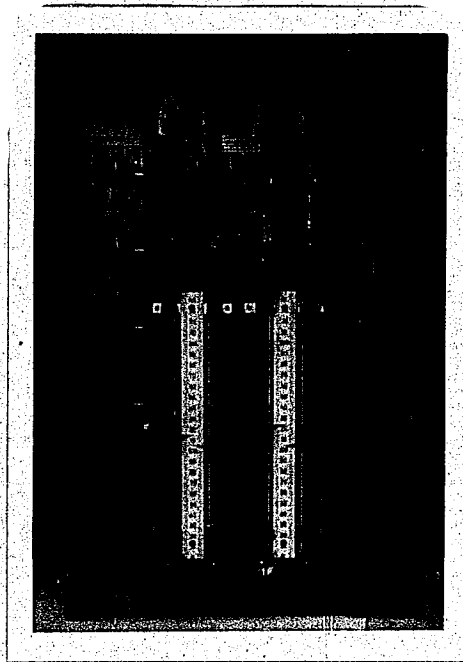
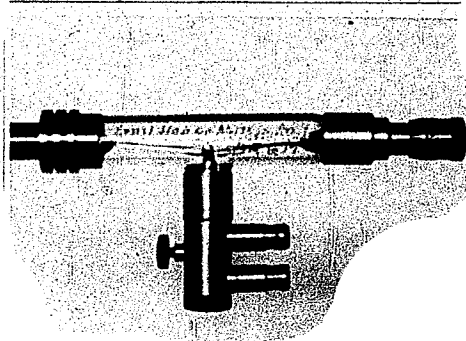
1) Versuchsanordnungen und Untersuchungsmethoden.

Die Versuche wurden in den normalen Laboratoriumsöfen (4-Röhrenöfen) für die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch¹⁾ (siehe Figur 4) ausgeführt. Zur Messung der Strömungs-

Figur 4.

geschwindigkeiten wurde ein Aggregat von 4 Strömungsmessern verwendet (siehe Figur 5), das es gestattet, sowohl die Eintritts- wie die Austrittsgeschwindigkeiten des Gases an jedem der 4 Rohre zu messen. Die Temperaturreglung wurde mit Hilfe des Haage'schen // Reglers (siehe Figur 6) vorgenommen.

1) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle (Franz Fischer) Band 10, S.506.

Figur 5*Figur 6*

Als Katalysatoren wurden Co-ThO_2 - und $\text{Co-ThO}_2\text{-MgO}$ -Kieselgurkontakte verwendet, die grosstechnisch hergestellt waren. Das Reaktionsgas war normales Betriebssynthesegas mit dem ungefähren Kohlenoxyd-Wasserstoffverhältnis von 1 : 2. Es wurde vor den Versuchen nochmals über Aktiv-Kohle gereinigt. Das zugesetzte Gasol stammte ebenfalls aus dem Grossbetrieb und wurde ohne weiteres eingesetzt. Es wurde aus einer 100-Liter-Stahlflasche in 2-Liter-Flaschen abgefüllt. Um stets gleiche Zusammensetzung des Gasols zu haben, ist es notwendig, dasselbe flüssig durch das Ventil zu bringen, was durch auf den Kopf stellen der Flaschen erreichbar ist. Der Gasolzusatz wurde mit Hilfe eines geheizten Feinregulierventils und eines Strömungsmessers geregelt. Der Gesamtzusatz an Gasol während einer Ausbeutebestimmung wurde gewichtsmässig bestimmt. Aus dem Litergewicht und der Gasanalyse waren sämtliche erforderlichen Daten zuberechnen.

An je 2 Rohren, die also mit dem gleichen Kontakt in gleicher Menge und Schichtlänge gefüllt waren, wurden unter gleichen Temperaturbedingungen und gleichem Betriebsalter der Kontakte Ausbeutebestimmungen ausgeführt. Das eine Rohr arbeitete dabei nur mit normalem Synthesegas, das andere zusätzlich mit Gasol in bestimmten Mischungsverhältnissen. Die hochsiedenden Reaktionsprodukte - Wasser und Öl - kondensierten sich bei Zimmertemperatur in einer Vorlage, während die flüchtigeren Bestandteile an Aktiv-Kohle (Figur 4) gebunden und von dort durch Hitze im Vakuum abgetrieben und mit flüssiger Luft kondensiert wurden. Nach der Kondensation, bei der also auch die gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit festgehalten wurden, liess man nach Entfernen der flüssigen Luft die Temperatur langsam bis $+12^\circ \text{C}$ ansteigen, wobei die Gase abdestillierten. Was beim Erreichen dieser Temperatur noch flüssig vorlag, wurde gewogen, und diese Gewichtsmenge zuzüglich der in der Vorlage befindlichen Menge mittels Scheidetrichter vom Wasser befreiten Öles als Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen gewertet. Eine Mehrausbeute an Benzin oder Öl konnte, da in beiden Rohren die gleiche Menge Synthesegas zur Umsetzung gekommen war, nur aus dem zusätzlichen Gasol stammen.

2. Vorläufige zum gasförmigen

In Tabelle 2 ist zuerst das in der Patentanmeldung angegebene Beispiel aufgeführt:

T a b e l l e 2.

Versuchstemperatur: 185° C				
H ₂ : CO = 2 : 1				
Kontaktmenge		13 g = 4 g Co		
Schichtlänge		30 cm		
Synthesegas		4 Lt/Std.		
Durchsatz		258 Lt/64,5 Std.		
Gasol		0,2 Lt/Std.		
Gasolzusatz		27,2 g		
Ausbeute ohne Gasolzusatz		Ausbeute mit Gasolzusatz		
in g	g/Ncbm Synth. Gas	in g	g/Ncbm Synth. Gas	
Wasser	47,5	186,0	49,5	190,0
Öl	21,0	82,5	22,5	87,0
Benzin	6,2	24,0	10,2	39,3
Sa. Flüss. K.W.-St.	27,2	106,5	32,7	126,3
Mehrausbeute	-	-	+ 5,5	+ 19,8

Demnach sind also vom Gasol

10,2 - 6,2 = 4,0 g in die Benzinfraktion und
22,5 - 21,0 = 1,5 g in die Ölfraktion übergeführt worden.

Insgesamt sind 5,5 g flüssige Kohlenwasserstoffe aus dem Gasol entstanden.

Die Berechnung des Verflüssigungsgrades geschah unter der Annahme, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Gasol fast vollständig (neben geringen Mengen Äthylen und Butylen) aus Propylen bestehen. Nach der Gasanalyse enthielt das Gasol 42 Vol.% ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Daraus errechnet sich ein Propylengehalt von 9,6 g in den zugesetzten 27,2 g Gasol.

Der Verflüssigungsgrad des Propylen beträgt daher, da 5,5 g davon in flüssige Kohlenwasserstoffe überführt worden waren

$$5,5 / 9,6 = 57 \text{ Gew.}\%$$

Da sich aber bald herausstellte, dass reines Propylengas nicht in dieser Weise reagierte, wurde das Gasol auf seine genaue Zusammensetzung untersucht und festgestellt, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des in den folgenden Versuchen eingesetzten Gasols sich aus 35% Propylen und 65% Butylen, neben nur ganz geringen Mengen Äthylen zusammensetzten. Da das Butylen später als der vorwiegend in Reaktion tretende Bestandteil des Gasols ermittelt wurde, kommt diese Analyse der wahrscheinlichen Zusammensetzung des in dem angeführten Versuch verwendeten Gasols sicherlich näher.

Auf dieser Grundlage errechnet sich in den angewandten 27,2g Gasol ein Gehalt von 8,3 g Butylen.

Der Verflüssigungsgrad des Butylens beträgt daher

$$5,5 / 8,3 = 66 \text{ Gew.}\%$$

Dieser Wert entspricht einer Verflüssigung von 30 Gew.% des eingesetzten Gasols.

Bei der Reproduktion der Versuche unter den in der Patentanmeldung angegebenen Bedingungen fand ich die in der folgenden Tabelle 3 wiedergegebenen Werte. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass das verwendete Gasol nicht wie vorher 42 Vol.% sondern nur 30 Vol.% an ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthielt. Das Verhältnis von Propylen zu Butylen war das soeben angegebene von 35 zu 65. Der Kontakt hatte die gleiche Zusammensetzung wie in dem vorigen Versuch (Co-ThO₂-Kieselgur).

T a b e l l e 3.

721

Versuchstemperatur 185° C				
H ₂ : CO = 2 : 1				
Kontaktmenge		13 g = 4 g Co		
Schichtlänge		30 cm		
Synthesegas		4 Lt/Std.		
Durchsatz		425 Lt/106 Std.		
Gasol		0,2 Lt/Std.		
Gasolzusatz		40 g		
Ausbeute ohne Gasolzusatz		Ausbeute mit Gasolzusatz		
	in g	g/Nebm Syn th. Gas	in g	g/Nebm Synth. Gas
Wasser	67,0	157,0	67,0	157,0
Öl	27,0	63,5	26,5	62,5
Benzin	11,2	26,3	17,2	40,5
Sa.flüss.K.W.-St.	38,2	89,8	43,7	103,0
Mehrausbeute	-	-	+ 5,5	+ 13,2

Bei 30% ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gasol und 65% Butylen in den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ergibt sich in den 40 g Gasol, die verbraucht wurden, ein Butylengehalt von 8,6 g.

Der Verflüssigungsgrad des Butylens beträgt demnach, da 5,5 g als flüssige Kohlenwasserstoffe wiedergefunden wurden:

$$5,5 / 8,6 = 64 \text{ Gew.}\%$$

Nachdem die Angaben der Patentanmeldung auf diese Weise reproduziert werden konnten, wurden Versuche durchgeführt, um die optimalen Bedingungen für den Gasolumsatz zu ermitteln.

Im Speziellen handelte es sich bei diesen Versuchen um Variation von Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Mischungsverhältnis von Synthesegas mit Gasol sowie um den Einfluss des Alters der verwendeten Kontakte. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Versuche finden sich in einer Auswahl in der folgenden Tabelle 4, übersichtlich zusammengestellt vor:

Tabelle 4.

Ver- such	Alter d. Kontaktes in Stdn.	Vers.- Dauer in Stdn.	Ltr./Std. Synth. Gas	Temp. °C	Durchsat. Synth. Gas	Gasol g	Ausbeute in g H ₂ O	Ausbeute in g Synth. Gas	Benzin Öl	Synthesegas Öl	Benzin Öl	Gasol in Ges. Prod.	g C ₄ H ₈ im Basol	Ver- flüssi- gung %	Ausbeute /Acbm (g Synth.g.
1	328/470	142	4,0	187	568	-	74	26,6	13,7	26,6	13,7	-	-	23,3	70,9
2	328/470	142	2,0	187	284	27	25	22,7	28,4	13,3	6,85	21,55	30,95	13,3	186,0
3	328/470	142	2,5	187	355	-	49	17,3	10,8	17,3	10,8	-	-	-	79,1
4	300/400	140	2,0	187	284	476	35	16,6	19,0	14,6	8,6	11,4	13,4	23,3	125,5
5	300/400	140	3,56	188	493	-	67	22,5	13,5	22,5	13,5	-	-	-	72,2
6	300/400	140	3,73	188	523	22	55	19,3	19,0	20,4	14,1	-1,1	4,9	13,7	73,3
7	294/408	114	3,56	188	499	-	71	25,1	14,2	25,1	14,2	-	-	-	78,9
8	294/408	114	3,64	188	510	23,6	67	25,8	27,6	23,7	14,5	0,6	13,1	13,7	104,7
9	294/408	114	3,5	190	400	-	62,5	21,3	14,0	21,3	14,0	-	-	-	88,1
10	294/408	114	3,55	190	400	19,4	62,5	22,7	24,3	21,3	14,0	1,4	10,3	11,7	117,5
11	500/600	87	3,5	190	405	-	62,0	22,0	13,0	22,0	13,0	-	-	-	86,6
12	500/600	87	3,57	192	310	26,1	45	13,7	12,3	13,7	12,3	0,5	12,8	13,3	120,7
13	750/870	117	3,68	192	320	19,4	42	14,2	20,1	13,8	12,3	-	-	-	84,0
14	147/260	113	3,2	200	375	-	55	14,0	13,3	14,0	13,3	0,4	7,8	8,2	107,4
15	147/260	113	3,21	200	387	32,8	55	15,5	38,0	14,4	13,7	-	-	-	72,9
16	700/750	48	9,9	188	1120	-	204	63,3	31,9	63,3	31,9	1,1	24,3	25,4	138,3
17	700/750	48	9,65	188	1080	64	160	67,5	54,2	63,3	31,9	-	-	-	85,0
18	321/413	92	10,2	191	522	-	95	27,8	18,9	27,8	18,9	4,2	22,3	26,5	112,7
19	321/413	92	10,4	191	489	38,5	92	28,0	30,5	26,0	17,7	-	-	-	89,4
20	321/413	92	1,41	190	955	-	157	46,1	31,6	46,1	31,6	2,0	12,8	14,8	119,5
21	321/413	92	1,35	190	940	130	143	45,3	69,1	45,2	31,0	-	-	-	81,2
22	300/475	176	1,8	191	317	-	46	41,6	32,7	41,6	32,7	0,1	38,1	38,2	122,4
23	300/475	176	1,8	191	317	18,6	46	45,0	71,3	39,5	31,0	-	-	-	79,0
24	300/475	176	1,8	191	317	-	46	13,7	12,5	13,7	12,5	5,5	40,3	45,8	130,3
25	300/475	176	1,8	191	317	-	46	17,3	21,0	13,7	12,5	-	-	-	82,6
26	300/475	176	1,8	191	317	18,6	46	17,3	21,0	13,7	12,5	3,6	8,5	10,9	119,9

Bei der Berechnung der aus dem Gasol zusätzlich erhaltenen Produkte, wurden die in den Vergleichsversuchen mit und ohne Gasolzusatz erhaltenen Mengen an Öl bzw. Benzin voneinander subtrahiert, wenn die angewandte Menge Synthesegas in beiden Rohren die gleiche war. Da sich dies aber nicht immer in längeren Versuchen erreichen lässt, muss man bei verschiedenen Synthesegasmengen in den beiden Rohren auf die Ausbeuten diesen Werten entsprechend reduzieren. Es wird daher in den folgenden Berechnungen angenommen, dass in beiden Rohren bei gleichen Synthesegasmengen unabhängig von dem Gasolzusatz die gleichen Mengen an Produkten aus der eigentlichen Synthesereaktion gebildet werden. Bei verschiedenen Synthesegasmengen wird man demnach die Gramm Öl und Benzin aus der normalen Synthese mit dem Quotient aus der Menge Synthesegas im Gasolversuch und der im Vergleichssyntheserohr multiplizieren müssen, um die im Gasolrohr aus der normalen Synthese stammenden Produkte mengenmässig ermitteln zu können. Die Differenz der im Gasolrohr tatsächlich erhaltenen Menge an Öl bzw. Benzin und der so korrigierten aus der Synthesereaktion stammenden Menge Öl bzw. Benzin ergibt die durch den Gasolzusatz bewirkte Mehrausbeute. In den Tabellen findet man also die tatsächlichen Ausbeuten und dann dieselben zerlegt in Ausbeuten aus dem Synthesegas und Ausbeuten aus Gasol.

Auf die Fehlerquellen dieser Berechnung wird später (S. 43/44) noch eingegangen.

Zur Berechnung des Vorflüssigungsgrades in den Versuchen der vorstehenden Tabelle 4 war, wie schon betont wurde, die Kenntnis der genauen Zusammensetzung des verwendeten Gasols notwendig. Ausserdem wurde, wie später noch gezeigt wird, auch die Untersuchung der in den Versuchen anfallenden gasförmigen Kohlenwasserstoffen erforderlich. Es musste dafür eine möglichst genaue und rasche Analysenmethode angewendet werden. Es kamen hierfür die Kondensationsmethode, die Descriptionsanalyse und die Tieftemperaturdestillation in Frage. Die vorhandenen Mittel liessen es angezeigt erscheinen, die Tieftemperaturdestillation auf ihre Wirksamkeit zu untersuchen. Zur Verfügung stand eine vom Benzol-Verband herausgegebene und auch von diesem zur Untersuchung der Zusammensetzung der Treibgase benutzte Kolonne. Sie besteht aus einem engen (3-4 mm Ø) mit evakuiertem Mantel umgebenen Steigrohr, das eine Metallschleife enthält.

Der Kopf der Kolonne ist von einem Kupferblock umgeben, durch den flüssige Luft zur Kühlung gepumpt werden kann. Die Temperatur im Kühlblock und im Steigrohr an der Austrittsstelle der Flüssig-gase wird mit einem Thermoelement (Kupfer-Konstantan) gemessen. Die abdestillierten Fraktionen werden getrennt in Gasometern aufgefangen. Das in den geschilderten Versuchen benutzte Gasöl wurde wiederholt in dieser Kolonne fraktioniert und die einzelnen Fraktionen gasanalytisch untersucht. Die Trennung geschah in 3 Fraktionen, von denen die erste im wesentlichen neben den Inerten N_2 , O_2 und CO_2 die C_2 -Kohlenwasserstoffe, die zweite die C_3 - und die dritte die C_4 -Kohlenwasserstoffe enthalten soll. Die erhaltenen Kohlenwasserstoff-Frak-tionen wurden gasanalytisch und durch das Molekulargewicht identifiziert. Die Trennwirkung war genügend.

Die Gasanalyse.

Die hierbei und im allgemeinen zur Unter-suchung der verschiedenen eingesetzten und anfallenden Gasarten benutzten gasanalytischen Methoden seien im folgenden kurz be-schrieben. Es wurde mit einem Orsat-Apparat mit Tramm'schen Pipetten und Verbrennungsöfen nach Jäger über Kupferoxyd gearbeitet. Die Füllung der Pipetten war folgende:

- | | |
|---|--|
| 1. Kalilauge 30%ig | für Kohlensäure |
| 2. Rauchende Schwefelsäure (11% SO_2) | für schwere K.-W.St., wenn im Gas grössere Mengen CO vorhanden |
| 3. Pyrogallol-Lösung | für Sauerstoff |
| 4. Ammoniakalisches Kupferchlorür | für Kohlenoxyd |
| 5. wie Pipette 4. | für Kohlenoxyd |
| 6. Kupferoxydul/Schwefelsäure mit β -Naphtholzusatz | für die letzten Spuren CO |
| 7. 67%ige Schwefelsäure | für Isobutylen |
| 8. 87%ige Schwefelsäure | für Propylen u. n-Butylen |
| 9. mit Silbersulfat aktivierte conc. Schwefelsäure | für Äthylen, wenn CO abwesend ist |

Die Apparatur war mit 2 Büretten versehen, eine 100 ccm fassende in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilt und eine 300 ccm fassende bis 60 - 70 ccm in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilte dann zylindrisch erweiterte und in diesem Teil nicht kalibrierte Bürette.

Bei den Gasproben, die wenig höhere Kohlenwasserstoffe enthielten, war (z.B. beim Synthesegas) der Analysengang normal. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden hier mit der rauchenden Schwefelsäure absorbiert, da die aktivierte Schwefelsäure CO leicht aufnimmt. Deshalb kann man die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Endgas, das noch mehrere Prozent CO enthält, auch nicht mit der aktivierten Säure absorbieren. Bei den Gasolproben konnte aber mit den verschieden starken Schwefelsäuren ⁴² die Pipette 7, 8 und 9 eine Trennung von Isobutylen, Propylen und N-Butylen, und Äthylen erreicht werden. Propylen lässt sich von N-Butylen nicht durch verschieden starke Schwefelsäuren trennen, da die Absorptionsgeschwindigkeiten sehr nahe beieinander liegen.

Zur Identifizierung der Molekülgrösse sowohl der gesättigten wie ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde die sogen. Kohlenstoffzahl ermittelt, d.h., nach der Entfernung der Bestandteile einer Probe bis zum Wasserstoff einschliesslich sind nur noch die gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Stickstoff vorhanden. Bei der Verbrennung dieser Kohlenwasserstoffe absorbiert man die entstehende Kohlensäure nicht sofort durch die Kalilauge, sondern bestimmt zuerst ihr Volumen, d.h., man wartet bis das Gasvolumen während der Verbrennung nicht mehr zunimmt (bei heissem Ofen abgelesen). Dann erst absorbiert man die gebildete Kohlensäure unter Notierung ihrer Menge. Man verbrennt dann weiter (weil Methan vielleicht noch nicht vollständig verbrannt ist) und bestimmt die noch eventuell gebildete Menge CO₂. Tritt keine weitere CO₂-Bildung ein, ist die Verbrennung beendet. Dann wird der Ofen abgekühlt und die verbrannten ccm Kohlenwasserstoff ermittelt. Die Anzahl der insgesamt bei der Verbrennung aufgetretenen ccm CO₂ dividiert durch die ccm verbrannten Kohlenwasserstoffs ergibt die mittlere C-Zahl, also die mittlere Molekülgrösse des Kohlenwasserstoffgemisches, welches vorlag. Diese C-Zahl wird durch Absorption von CO₂ im Sperrwasser meist etwas zu niedrig gefunden. Man kann deshalb auch so verfahren, dass ^{man} mit der Absorption der CO₂ nicht so lange wartet bis keine Volumenvergrösserung mehr eintritt, sondern immer nach 2- bis 3-maligem Überleiten über das Kupferoxyd die gebildete CO₂ absorbiert und diese Zwischenmengen dann addiert.

Wenn man von einer Probe die C-Zahl der enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe kennt, kann man, da man aus der Analyse auch die Vol.% an ungesättigten Kohlenwasserstoffen weiss und die Werte für CO und CO₂ bekannt sind, auch die C-Zahl der enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe ermitteln. Man verbrennt dazu eine neue Probe des Ausgangsgases vollständig ohne vorher einzelne Bestandteile entfernt zu haben. Von der insgesamt hier auftretenden Menge CO₂ subtrahiert man die Mengen, die aus CO und den gesättigten Kohlenwasserstoffen entstanden sind sowie die von Anfang an vorhandene Menge CO₂. Der Restbetrag dividiert durch die Vol.% an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ergibt die C-Zahl der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Dieser Wert ist allerdings nicht mehr sehr genau, aber für eine Orientierung immerhin noch wertvoll.

Bei der Gasanalyse ist ausserdem noch zu beachten, dass die verwendeten Schwefelsäuren häufig ^{erweichend} neu zu ~~zullen~~ sind, da nach wenigen Absorptionen sich soviel Polymerisat gebildet hat, dass auch Lösung von gesättigten oder noch vorhandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen eintritt und diese Werte fälscht, oder aber durch den Dampfdruck von gebildeten Polymerbenzin bei Proben mit niedrigem Gehalt an den entsprechenden Fraktionen durch diesen Dampfdruck eine Volumenzunahme statt Absorption erfolgt. Diese Fehler sucht die Methode von Marvan P. Matuszak¹⁾, auf die noch eingegangen wird, durch Anwendung kleiner Mengen und häufigem Wechsel dieser Säuren und durch kurze Absorptionszeiten zu vermeiden. Bei der Analyse von Gemischen reiner ungesättigter Kohlenwasserstoffe wendet man diese am besten in mit Stickstoff verdünntem Zustand an, denn bei hoher Konzentration des Teils, der erst in höherer Säure absorbiert wird, führt dessen geringe Absorptionsgeschwindigkeit in der schwächeren Säure schon zu grösseren Fehlern. Wenn man diese Fehlerquellen und die Möglichkeiten sie zu vermeiden kennt, ^{kann man} bei einiger Übung eine genügend genaue Analyse durchführen.

1) Ind. Eng. Chem. 10 (1938), 354, Analyt. Edition.

Die zweite 300 ccm fassende Bürette wird für die genaue Stickstoff-Bestimmung im End- und Synthesegas gebraucht. Aus diesen Werten wird die Kontraktion berechnet, da der Fehler in der Stickstoff-Bestimmung bei Anwendung grösserer Mengen geringer wird.

Als Beispiel für die Analyse des eingesetzten Gasols sei folgende Destillation wiedergegeben: (Tabelle 5)

Tabelle 5

Angewandte Gasolmenge 14 g das sind 6200 ccm Gas (Ltr.-Gew. 2,26)

Erhaltene Gasmenge: 6800 ccm (feucht). Reduziert: 6228 ccm.

	Gasmenge	Vol.-%	C-Zahl	Ltr.-Gew.
Fraktion I	228 ccm	3,7	2,12	-
Fraktion II	3063 ccm	49,2	3,02	2,03
Fraktion III	2926 ccm	47,1	4,01	2,61

Gasanalysen	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III	Gesamt-analyse
CO ₂	27,6	0,0	0,0	1,0
Isobuylen	0,0	0,5	11,0	
Propylen	6,4	23,7	-	11,9
Butylen	0,0	0,9	37,8	23,0 gesamt
Äthylen	0,6	0,3	0,5	0,4
Sauerstoff	7,0	0,0	0,7	
Kohlenoxyd	0,5	0,5	0,7	1,2
Wasserstoff	0,6	0,5	0,8	
Äthan	40,3	-	-	1,5
Propan	-	72,4	-	37,1
Butan	-	-	46,8	21,5
Stickstoff	17,0	2,1	1,7	2,4

Das Verhältnis von Propylen zu Butylen beträgt 34,0 zu 66,0

Die zu dieser Destillation gehörende Siedekurve zeigt Figur 7. Es ist dort die Gasmenge gegen die Temperatur (in $^{\circ}$ C und $^{\circ}$ F) aufgetragen. Ausserdem sind die Schnittpunkte der einzelnen Fraktionen eingezeichnet.

Figur 7.

Zu Der Analyse Tabelle 5 ist noch zu bemerken, dass das Auftreten von Isobutylen überraschte. Es wurde daher die Fraktion III noch einmal nach der Analysenmethode von Matuszak¹⁾ untersucht, um Fehler wie sie bei der Analyse im Orsatapparat mittels verschieden starker Schwefelsäuren auftreten können, zu vermeiden. Aber auch hier wurde das Vorhandensein von Isobutylen bestätigt. An Stelle von 11,0% Isobutylen und 37,8% N-Butylen in Fraktion III wurden 12,6 Vol.% bzw. 35,8 Vol.% gefunden, das sind ca 4 - 5 Vol.% Isobutylen im Gesamtgasol. Die Einwände²⁾, dass Isobutylen aus strukturellen Gründen bei der Fischer-Tropsch Synthese nicht gebildet werden können, scheinen demnach nicht stichhaltig zu sein.

1) Ind.Eng.Chem. 10 (1938) 354, Analytical Edition.

2) H. Koch, Kaiser-Wilhelm-Institut Mülheim (Privatmitteilung).

Es ergab sich also aus dieser Analyse, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Gasol zu rund 35 Vol.-% aus Propylen und 65 Vol.-% aus Butylen bestanden, ein für die Auswertung des Gasolumsatzes natürlich wesentlicher Punkt, da früher praktisch nur Propylen als ungesättigter Bestandteil angenommen worden war. Bei Gasol, das unter anderen Synthesebedingungen hergestellt war, war dieses Verhältnis etwa 50 : 50. Die Zusammensetzung des Gasols ist also von den Synthesebedingungen abhängig. Der Isobutylengehalt betrug hier etwa 2 Vol.-% des Gesamt-Gasols.

Die in den Gasolverflüssigungsversuchen gewonnenen Erkenntnisse über die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur, dem Mischungsverhältnis und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases sind in Figur 8 wiedergegeben. Man ersieht daraus, dass mit abnehmendem Zusatz von Gasol der Verflüssigungsgrad steigt. Ebenfalls erhöht Temperatursteigerung den Umsatz. Durch Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit auf die Hälfte wird nicht nur das gesamte Butylen, sondern auch ein grosser Teil des Propylen in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Mit zunehmendem Betriebsalter der Kontakte scheint der Verflüssigungsgrad wieder zu sinken. Exakte Abhängigkeiten lassen sich aber hier nicht angeben, da die Versuchsbedingungen sich nicht sämtlich über grössere Zeiten hinweg konstant halten lassen.

Figur 8.

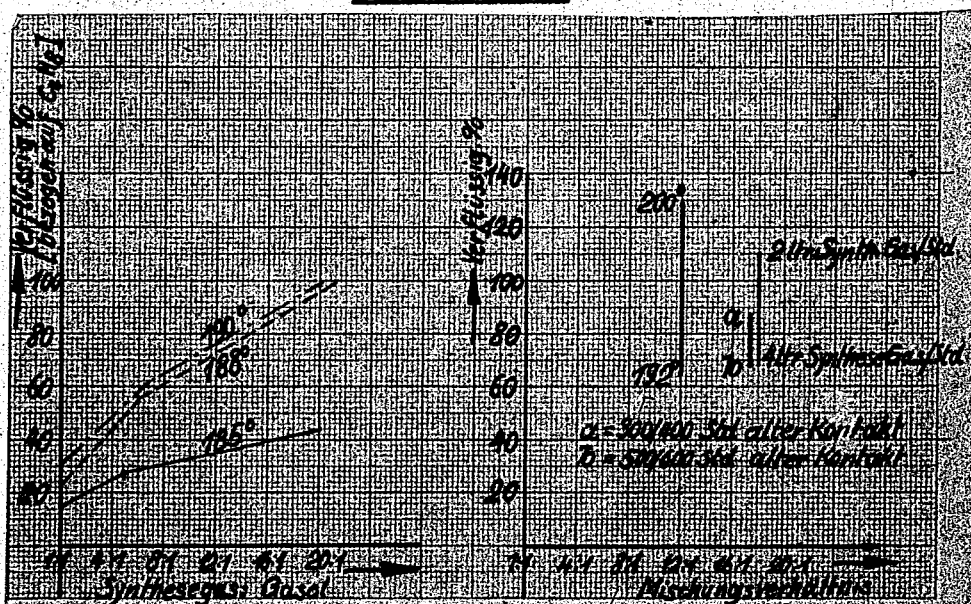


Tabelle 56

Versuche im Grossbetrieb.

	Systemversuche				mit Gasolzusatz			
	ohne Gasolzusatz							
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
Endgas, Liter	732	760	743	727	846	787	813	820
Dampfdruck, atü 1)	13,7	13,7	13,9	14,2	13,7	13,7	13,9	14,2
% N ₂ /Synthesegas	22,1	19,3	20,1	21,1	24,6	20,4	24,6	18,4
% N ₂ /Endgas	60,7	46,3	47,0	43,5	75,3	44,8	44,8	38,3
Kontraktion, %	63,6	58,4	55,0	51,5	59,4	54,0	45,0	52,0
Synthesegas, cbm	2,01	1,83	1,65	1,50	2,08	1,71	1,48	1,71
" , abzgl. Gasol	-	-	-	-	2,00	1,66	1,39	1,63
Gasolzusatz, % ca	-	-	-	-	4	3	6	5
Itr. unges. K.W. St. im Gasolzusatz	-	-	-	-	29,1	15,4	25,7	18,8
Darin C ₄ H ₈ in g	-	-	-	-	47,4	25,0	43,2	30,6
CO-Umsatz, Liter	432	398	335	273	438	339	263	273
Ausbeuten:								
Wasser	-	290	265	247	-	267	-	254
Öl	-	82,8	75,3	73,5	-	85,6	56,9	69,0
Öl/Ncbm	-	45,2	45,5	49,0	-	51,5	43,7	42,3
Benzin	-	53,7	46,0	37,5	55,0	53,2	46,1	68,0
Benzin/Ncbm	-	29,4	27,9	25,0	-	32,1	35,4	41,7
St. d. fl. K.W. St. g	-	74,6	73,4	74,0	-	83,6	79,1	84,0
Öl aus Synthesegas g	-	-	-	-	-	75,0	59,3	73,5
Benzin aus Synthesegas g	-	-	-	-	49,1	48,8	36,3	37,5
Aus Gasol	-	-	-	-	-	-	-	-
a) Öl	-	-	-	-	-	10,6	-2,4	-4,5
b) Benzin	-	-	-	-	5,9	4,4	9,8	30,5
a) - b)	-	-	-	-	5,9	15,0	7,4	26,0
Verflüssigungsgrad bezogen auf Butylen-inhalt d. Gasols %	-	-	-	-	12,5	60,0	17,0	85,0

Gasanalysen aus den Versuchen im Grossbetrieb.

	CO ₂	HKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄ -Homol.	N ₂	C-Zahl	Liter
Synth.-Gas	7,4	0,2	0,2	27,7	55,3	2,5	6,9	-	-
Durchschnitt	7,2	0,2	0,2	27,9	56,8	1,3	6,4	-	-
1a	8,1	0,2	0,0	27,0	53,6	3,0	7,4	-	-
2a	7,7	0,2	0,0	27,1	55,0	2,1	6,9	-	-
3a	7,8	2,0	0,0	25,9	49,1	8,9	6,3	3,15	-
4a	8,2	3,4	0,3	23,9	44,3	9,9	8,0	3,4	-
1b	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2b	21,5	4,1	0,0	13,9	28,0	-	-	-	-
3b	21,9	2,1	0,1	14,9	36,7	9,6	14,7	-	-
4b	20,8	3,1	0,0	15,8	32,4	12,9	15,0	2,08	-
1a	20,8	2,5	0,2	15,2	33,7	10,4	16,4	1,7	-
2a	17,9	4,6	0,0	14,7	27,8	20,1	14,9	2,66	-
3a	18,0	2,9	0,1	15,8	39,6	9,6	14,0	1,88	-
4a	16,8	4,0	0,1	14,0	35,6	16,6	13,0	2,78	-
1b	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2b	8,7	1,6	-	5,6	11,3	-	-	-	-
3b	9,1	0,9	-	6,2	15,3	4,0	6,1	-	-
4b	9,4	1,4	-	7,2	14,7	5,9	7,2	-	-
1a	11,2	0,4	-	6,8	15,1	4,7	7,4	-	-
2a	9,8	2,4	-	8,1	15,2	11,0	8,2	-	-
3a	8,7	1,4	-	7,6	19,2	4,7	6,8	-	-
4a	8,1	1,9	-	6,7	17,1	5,3	6,2	-	-
1b	57,1	9,4	0,7	4,2	1,1	19,6	7,9	2,6	90,6
2b	40,0	2,9	1,3	4,3	0,5	35,6	15,4	2,4	89,4
3b	6,5	21,8	0,2	1,0	1,5	64,6	4,4	3,5	73,3
4b	51,0	7,4	2,2	4,1	0,0	20,5	15,3	2,2	94,7
1a	73,6	0,0	1,0	3,7	0,8	15,4	6,9	1,47	70,6
2a	14,6	19,3	1,1	1,6	0,8	55,1	8,9	2,78	69,4
3a	57,5	7,2	1,2	3,7	2,5	17,9	8,0	2,31	97,0
4a	57,3	1,8	1,7	3,7	0,0	26,2	9,3	2,63	101,0
1b	3,8	21,9	0,8	1,1	0,0	63,1	7,3	3,54	74,0
2b	58,6	6,2	0,8	0,0	0,0	16,7	12,3	2,32	116,0
3b	53,5	1,9	1,1	3,0	0,0	33,7	6,8	2,46	91,0
4b	4,7	24,8	1,1	1,4	0,0	64,4	3,6	3,47	84,0
Kingesetz: 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1,4	37,4	0,3	0,0	0,0	57,4	3,6	3,36	-
3	2,2	30,7	0,3	0,6	0,0	64,1	2,0	3,55	-
4	2,6	34,4	0,6	0,9	0,0	60,6	0,9	3,71	-

a = ohne Gasolzusatz
b = mit Gasolzusatz

Um diese Laboratoriumsergebnisse noch zu überprüfen wurden auch Versuche im normalen Grossbetrieb durchgeführt. Sie zeigten, dass die gleichen Ergebnisse auch hier erhalten werden. Schwierigkeiten traten hier nur anfänglich in den Untersuchungsmethoden auf, denn es konnten natürlich Grundsätze bestimmt werden. Andererseits ist auch die Dosierung des Öles in einen abgewinkelten Teilstrom des Gasstromes noch unsicher. Ebenso ist die Dosierung und die Mischung des Gasöls während eines Versuches nicht einwandfrei zu kontrollieren. Zur Bestimmung des Umsatzes muss man die Gasanalyse und die Kontrolle aus den Durchschnittsanalysen von Synthesgas und Endgas erhalten. Soviel ist aber in 4 Versuchsreihen (Tabelle 6) wohl einwandslos nachgewiesen, dass ein grundsätzlich anderer Umsatz im Grossbetrieb nicht auftritt, denn auch hier werden ca. 50% der im Gasstrom enthaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Die Tabelle enthält auch die gesamten zur Berechnung der Umsatzgeschwindigkeit notwendigen Gasanalysen. Die Benziningewinnung aus der Abgasströmung in den Grossversuchen mit Wasserdampf. Die entweichenden Kohlenwasserstoffe wurden durch Kühlung der Gasströmung in einer Mischung von mitgerissenen Benzindämpfen befreit und aufgefangen und analysiert.

o) Untersuchung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Für die weitere Anlage der Versuche vor allem im Hinblick auf die Klärung des Reaktionsmechanismus bei der Umwandlung der Gasöl-Kohlenwasserstoffe war es unerlässlich einen Einblick in die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte zu gewinnen und vor allen Dingen die Unterschiede in der Zusammensetzung der Produkte der beiden Synthesearten ausfindig zu machen, die es erlauben würden, nähere Aussagen über die stattgefundenen Reaktion zu machen.

Da die C_5 -Kohlenwasserstoffe zwischen 10° und 40° , die C_6 -Kohlenwasserstoffe zwischen 40° und 75° , die C_7 -Kohlenwasserstoffe zwischen 75° und 100° , die C_8 -Kohlenwasserstoffe zwischen 100° und 125° und die C_9 -Kohlenwasserstoffe zwischen 125° und 150° etc. siedend¹⁾, konnte man versuchen, die Aufarbei-

1) A.L. Ward, Ind. Eng. Chem. 10 (1938) 560. Anal. Ed.

Um diese Laboratoriumsergebnisse noch zu überprüfen wurden auch Versuche im normalen Grossbetrieb durchgeführt. Sie zeigten, dass die gleichen Ergebnisse auch hier erhalten werden. Schwierigkeiten traten hier nur anfänglich in den Untersuchungsmethoden auf, denn es konnten natürlich keine Gesamtumsätze bestimmt werden. Andererseits ist auch die Erfassung des Öles in einem abgezweigten Teilstrom des Endgases im Grossen unsicher. Ebenso ist die Dosierung und die Durchschnittsanalyse des Gasols während eines Versuches nicht einfach zu bewerkstelligen. Zur Bestimmung des Umsatzes muss man die durchschnittliche Kontraktion aus den Durchschnittsanalysen von Synthese- und Endgas ermitteln. Soviel ist aber in 4 Versuchsreihen (Tabelle 6) wohl einwandfrei nachgewiesen, dass ein grundsätzlich anderer Umsatz im Grossen nicht auftritt, denn auch hier werden ca 50% der im Gasol eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Die Tabelle 5 enthält auch die gesamten zur Berechnung der Umsätze erforderlichen Gasanalysen. Die Benziningewinnung aus der Aktivkohle geschah in den Grossversuchen mit Wasserdampf. Die entweichenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden durch Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung von mitgerissenen Benzindämpfen befreit und im Gasometer aufgefangen und analysiert.

c) Untersuchung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Für die weitere Anlage der Versuche vor allem im Hinblick auf die Klärung des Reaktionsmechanismus bei der Umwandlung der Gasol-Kohlenwasserstoffe war es unerlässlich einen Einblick in die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte zu gewinnen und vor allen Dingen die Unterschiede in der Zusammensetzung der Produkte der beiden Synthesarten ausfindig zu machen, die es erlauben würden, nähere Aussagen über die stattgefundene Reaktion zu machen.

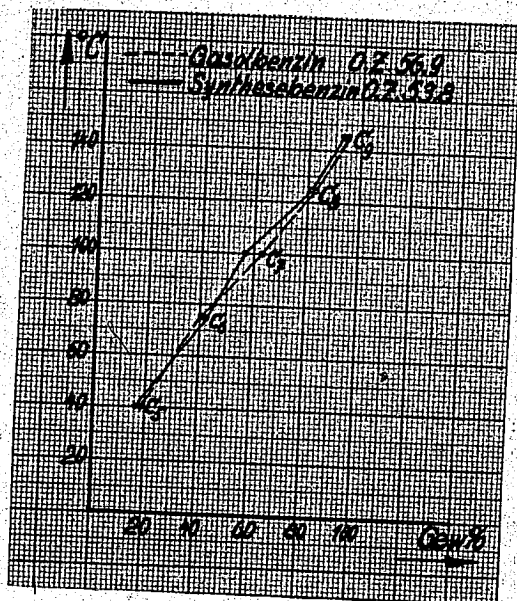
Da die C_5 -Kohlenwasserstoffe zwischen 10° und 40° , die C_6 -Kohlenwasserstoffe zwischen 40° und 75° , die C_7 -Kohlenwasserstoffe zwischen 75° und 100° , die C_8 -Kohlenwasserstoffe zwischen 100° und 125° und die C_9 -Kohlenwasserstoffe zwischen 125° und 150° etc. siedend¹⁾, konnte man versuchen, die Aufarbei-

1) A.L. Ward, Ind.Eng.Chem. 10 (1938) 560. Anal. Ed.

tung der erhaltenen flüssigen Produkte in solche Fraktionen mit Hilfe der Destillation vorzunehmen und diese wiederum durch Brechungsindex, Mol.Gew. und Jodzahl z.B. zu charakterisieren.

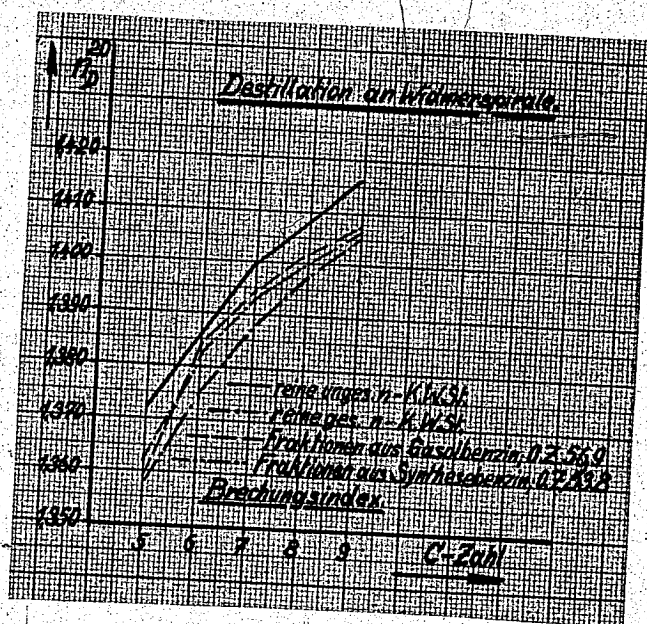
Eine solche Siedeanalyse der mit und ohne Gasolzusatz erhaltenen Produkte zeigt die Figur 9. Ca 100 ccm der Produkte wurden an einer 20 cm langen Kolonne mit eingeschliffener Widmerspirale langsam destilliert und die einzelnen Fraktionen bei 40°, 75°, 100°, 125° und 150° abgenommen und gewogen. Diese Fraktionen sollten also theoretisch die C₅- bis C₉-Kohlenwasserstoffe (gesättigte und ungesättigte normal- und iso-Kohlenwasserstoffe) enthalten. Aus der Beobachtung des Thermometers war zu erkennen, dass die Kolonne ziemlich scharf trennt und die einzelnen Fraktionen bei den Siedepunkten der normal-Kohlenwasserstoffe übergangen. Grosse Unterschiede in der mengenmässigen Zusammensetzung der Fraktionen traten hier nicht auf.

Figur 9.



20 bestimmt. Von diesen Fraktionen wurde der Brechungsindex n_D^{20} bestimmt. Die Untersuchung geschah in einem Abbé'schen Refraktometer mit Höppler-Thermostat. Figur 10 zeigt die erhaltenen Werte im Vergleich mit den Brechungsindices für die reinen gesättigten und ungesättigten n-Kohlenwasserstoffe. Dass die gefundenen Werte zwischen denen der reinen Kohlenwasserstoffe liegen, ist charakteristisch für ihre Zusammensetzung, aber auch ein Beweis für eine schon gute Trennung der einzelnen Fraktionen voneinander.

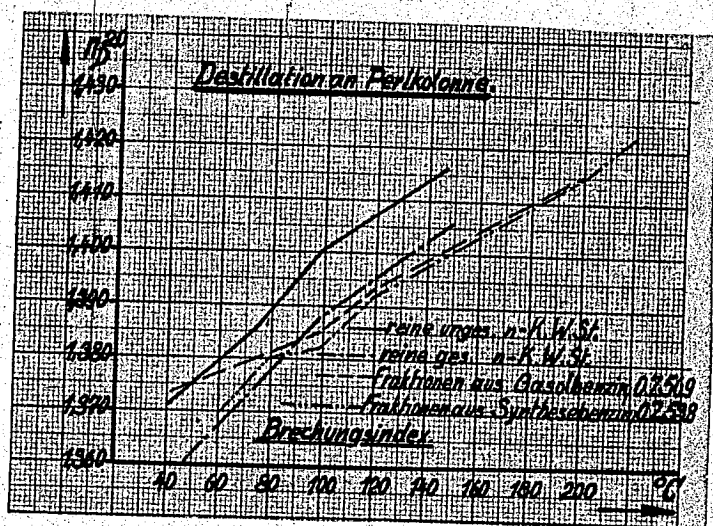
Figur 10.



Vergleichsweise sei auf Figur 11 hingewiesen, in der die Brechungswerte des gleichen Produktes, aber einer gewöhnlichen, mit Glasperlen gefüllten Kolonne fraktionierte destilliert, eingezeichnet sind. Die Erniedrigung der Indices ist offensichtlich auf die schlechte Trennwirkung der Kolonne zurückzuführen. Dass aber die Brechungsindices, wie spätere Versuche noch näher bestätigen werden, bei beiden Synthesen voneinander verschieden sind - die Werte der mit Gasol erhaltenen Benzin-

fraktionen liegen durchweg höher - hat seinen Grund entweder in einem grösseren Gehalt an Olefinen oder vielleicht auch an verzweigten Kohlenwasserstoffen.

Figur 11.

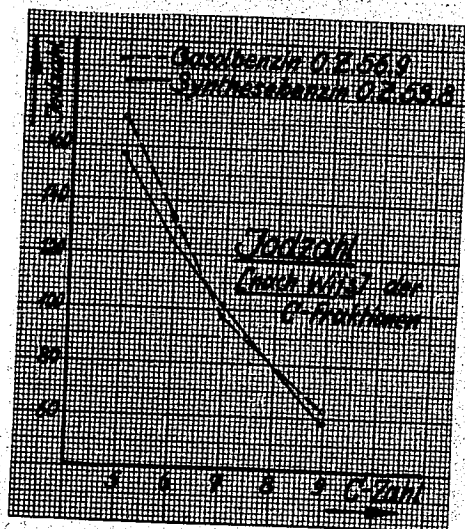


Um hierüber näheren Aufschluss zu bekommen, wurden von den einzelnen Fraktionen die Jodzahlen nach der Methode von Wijs mit einer Lösung von Chlor-Jod in Eisessig als der für die Produkte für die Fischer-Synthese wohl geeignetsten bestimmt. Figur 12 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Es ist im allgemeinen ein wenn auch geringer Anstieg des Olefingehaltes im Gasolbenzin zu erkennen.

Um nun den Einfluss der ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf den Brechungswert noch auszuschalten, sollten in späteren Versuchen die beiden Vergleichsprodukte hydriert und danach erneut in die gleichen Fraktionen zerlegt werden. Würden auch dann noch Unterschiede in den Brechungswerten der entsprechenden Fraktionen festzustellen sein, müsste man eine andere ^{Zusammensetzung} Fraktion dieser Fraktionen vermuten.

1) J.J. Wijs, Z. angew. Chem. (1898) 291/97

Figur 12.

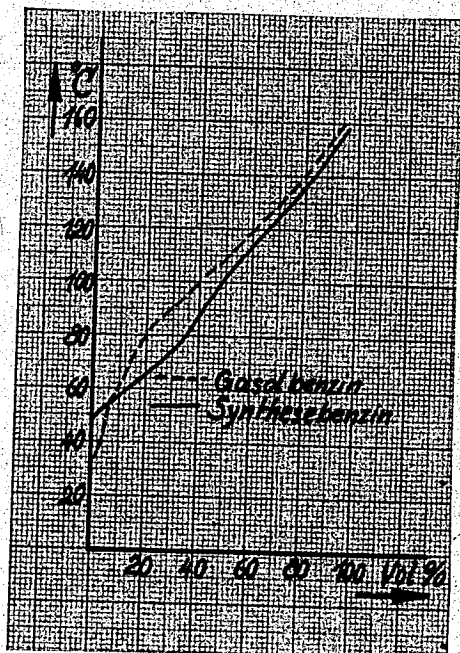


d) Die Benzinbestimmung.

Bei der Destillation der in den vergangenen Versuchen gewonnenen Produkte war zu beobachten, dass 1. ein grosser Destillationsverlust auftrat und 2. dass gerade bei den mit Gasolzusatz erhaltenen Produkten neben diesem Destillationsverlust der Anteil der niedrigsiedenden (bis $+80^{\circ}\text{C}$) Kohlenwasserstoffe wider Erwarten gering war im Vergleich zu den normalen Syntheseprodukten. (Figur 13). Die Erklärung dafür konnte nur in einer schlechten Trennung der gasförmigen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen liegen. Wahrscheinlich rissen beim Auftauen der mit flüssiger Luft gekühlten Benzinvorlage die ziemlich stürmisch entweichenden Gase schon einen beträchtlichen Teil der flüssigen Kohlenwasserstoffe mit fort oder wurden letztere gegen Ende des Auftauens auf Grund ihres schon merklichen Eigendampfdruckes mit fortgetragen. Andererseits schien aber ein Teil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe noch gelöst in der flüssigen Phase zurückzubleiben.

Figur 13.

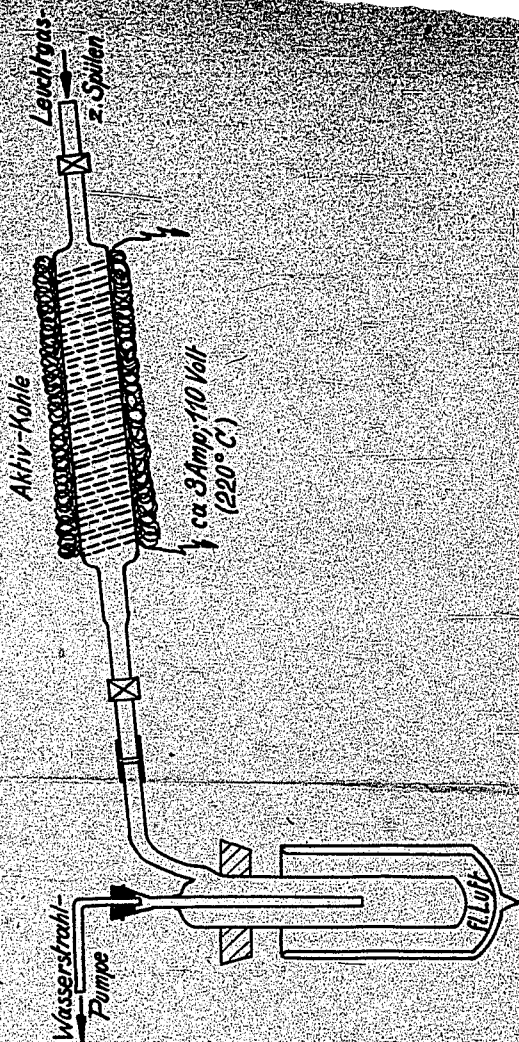
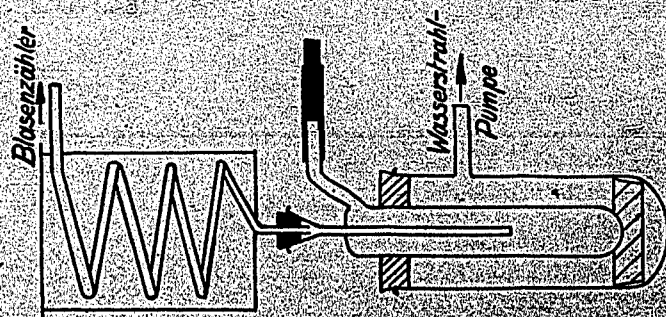
736



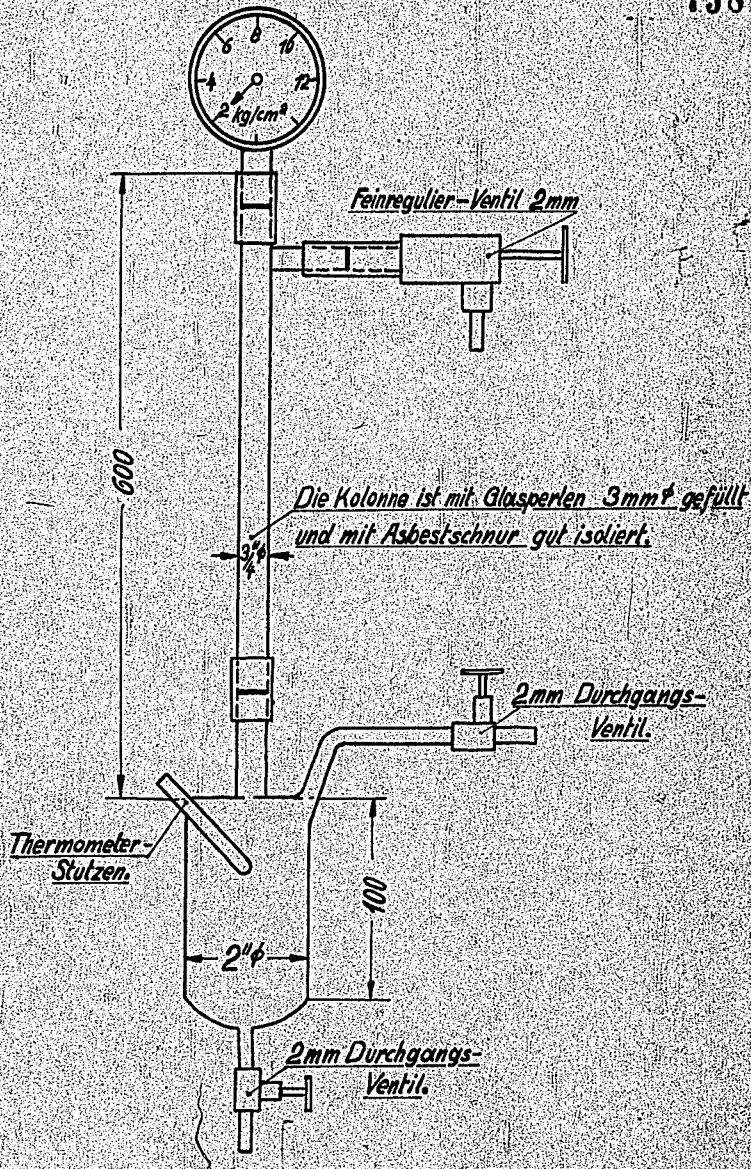
Es war also notwendig, nach einer exakteren Methode zur Trennung der gasförmigen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen zu suchen.

Die Trennung durch fraktionierte Desorption¹⁾ von der Aktivkohle gelang wegen der heterogenen Beladung der Aktivkohle und der damit verbundenen starken Verschiebung der einzelnen Desorptionstemperaturen nicht. Man hätte da schon mehrmals adsorbieren und desorbieren müssen, um gerade in den Zwischenfraktionen noch eine Trennung der gasförmigen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen zu erreichen. Es wurde daher das Kondensationsgefäß so ausgebildet, dass es nach vorgenommener Kondensation der Gesamt-Kohlenwasserstoffe aus der Aktivkohle in einen evakuierbaren Mantel gesteckt werden konnte. Auf diese Weise wurde erreicht, dass der Wärmezutritt und damit die Verdampfungsgeschwindigkeit nach Belieben geregelt

1) K. Peters, W. Lohmar, Brennst. Chem. 18 (1937) 41.



Figur 14. Benzolbestimmung.



Figur 15. Druckstabilisationskolonne

werden konnte. Gleichzeitig wurde auch das Kondensationsgefäß eine mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Schlange gesetzt, die mitgeführte Benzindämpfe zurückhielt. (Figur 14). Es wurde also unter Rückfluss langsam abdestilliert. Wenn man am Ende der Gasentwicklung dann das Gefäß in ein angewärmtes Wasserbad (ca $+30^{\circ}\text{C}$) tauchte und die Temperatur in der Kühlschlange auf 0° ansteigen liess, war die Trennung der gasförmigen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen vollkommen, wovon man sich durch die Bestimmung der C-Zahl der zuletzt überdestillierenden Gasanteile überzeugte.

Es wurde ausserdem eine kleine Druckdestillationskolonne gebaut in die das Gesamtprodukt aus der Aktivkohle kondensiert werden konnte. Die Kolonne wurde dann im Ölbad auf 150°C erhitzt und die gasförmigen Kohlenwasserstoffe am Kopf durch ein Feinregulierventil, Figur 15, langsam abgelassen bis das Manometer einen bei dieser Temperatur bestimmten Druck anzeigte, der vorher mit einem entgasten Benzin ermittelt worden war. Auch auf diese Weise sind vollständig vergleichbare Benzine aus den Parallelversuchen zu gewinnen, die dann eine weitere Untersuchung auf ihre unterschiedliche Zusammensetzung ermöglichen. Für die laufenden Ausbeutebestimmungen erwies sich diese Methode aber als zu umständlich und langwierig.

Die Versuche 9- 13 in Tabelle 4 wie auch die noch folgenden sind daher unter Anwendung der in Figur 14 beschriebenen Methode ausgeführt worden.

e) Untersuchung der Umsetzung reiner ungesättigter und gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Der Einsatz der einzelnen im Gasol enthaltenen Kohlenwasserstoffe sollte entscheiden, welcher oder welche davon in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt wurden. Bei Verwendung der reinen Kohlenwasserstoffe anstelle des Gasols war zu erwarten, dass eine Vereinfachung der Untersuchungsmethodik gerade im Hinblick auf die Ausbeutebestimmungen eintrat. Die grossen Mengen nicht reagierender Bestandteile im Gasol hatten, wie schon bei der Benzinbestimmungsmethode ausgeführt, die Ausbeutebestimmung unnötig erschwert. Dazu ist noch zu berücksichtigen, dass bei Verwendung der einzelnen reinen Kohlenwasserstoffe die Untersuchung der Reaktionsprodukte gleichermassen vereinfacht wird. Es wurde in den weiteren Versuchen unter den in den Gasolversuchen als für maximale Umsätze der Kohlenwasserstoffe günstig erwiesenen Bedingungen gearbeitet und zwar in der Hauptsache bei mittlerem Betriebsalter des Kontaktes, bei Temperaturen um $+190^{\circ}\text{C}$ und Zusätzen von 1 - 5% reinen Kohlenwasserstoff zum Synthesegas. Das Synthesegas war wenn möglich etwas Wasserstoff-ärmer als das Verhältnis CO zu H_2 wie 1 zu 2, um zu starke Hydrierung des eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu verhindern.

Da ursprünglich angenommen worden war, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Gasol in der Hauptsache aus Propylen bestehen und dieses daher reagieren, wurde zuerst das Propylen als "reiner Kohlenwasserstoff" in die Reaktion eingesetzt. Das verwendete Propylen war von der I.G. in einer Stahlflasche bezogen. Es wurde auf seinen Schwefelgehalt untersucht, um die Möglichkeit einer Vergiftung des Kontaktes auszuschliessen. Zu diesem Zweck wurde das Propylen mit Sauerstoff im Schwefelbestimmungsapparat verbrannt und die gebildete Schwefelsäure mit BaCl_2 gefällt und gewogen.

Einwaage: 67,5 g Propylen. Auswaage: $3,94 \text{ mg BaSO}_4 = 0,8 \text{ mg S}$
in 100 g C_3H_6
das sind 0,0008 % S

Mit diesem Schwefelgehalt ist eine Vergiftung des Kontaktes nicht möglich. ? *ny!*

1.) Der Einsatz des Propylens in die Verflüssigungsversuche.

Die folgende Tabelle 7 gibt den ganzen Versuchsvverlauf über den Einsatz des Propylens wieder. Der Ofen wurde mit normalem Betriebssynthesegas in Betrieb genommen. Nach ca 10 Tagen wurde das Betriebsgas durch reines CO/H_2 - Gemisch ersetzt, um vielleicht noch höhere Ausbeuten zu erzielen und die Einflüsse der Inertengase weitgehend auszuschalten. Die Bruttozusammensetzung der Katalysatoren war in allen 4 Rohren die gleiche. Es ist aber zu bemerken, dass die Kontakte in Rohr I und II von denen in Rohr III und IV sich durch verschiedenes Herstellungsdatum unterschieden, insofern also geringfügige Unterschiede aufweisen können.

T a b e l l e 7.

Versuchsdauer in Stunden	Temperatur °C	% Kontraktion in Rohr				Bemerkungen
		I	II	III	IV	
0	184	-	-	-	-	mit Betriebssynthesegas
23	184	69,4	68,6	68,3	67,5	
46	184	69,0	68,4	67,8	69,0	
142	184	68,2	68,3	68,2	68,2	
262	186	66,2	65,6	65,7	64,4	mehr Inerte im Synthesegas enthalten
358	187	-	-	-	-	
359	187	81,1	82,1	82,5	81,9	reines CO/H_2 - Mischgas angeschlossen
381	187	81,1	82,0	83,8	82,3	
384	187	-	-	-	-	Ausbeutebestimmung angesetzt. In Rohr II u. IV stündlich 0,24 Ltr. C_3H_6 zugesetzt.
428,5	187	-	-	-	-	
429	187	80,6	80,5	81,6	81,3	Ausbeutebestimmung abgenommen

Gaseinsatz u. Ausbeuten		i n R o h r			
		I	II	III	IV
<u>Synthesegas</u>					
a) Ltr./Std.		3,96	4,26	4,08	4,08
b) Durchsatz, Ltr.		175,0	189,0	181,0	181,0
c) N-Liter		160,0	173,0	169,0	169,0
<u>Propylen</u>					
a) Ltr./Std.		-	0,24	-	0,24
b) Durchsatz, Ltr.		-	9,68	-	9,68
c) g Propylen		-	18,75	-	18,75
<u>Ausbeuten</u>					
Wasser	ccm	32,0	33,0	33,5	32,0
Öl	g	13,0	15,7	14,7	14,8
Öl/Ncbm	g	81,3	90,8	87,0	87,5
Benzin	g	6,2	7,1	5,5	5,9
Benzin/Ncbm	g	38,7	40,2	32,5	34,3
Sa.fl.K.W.-St.	g	19,2	22,8	20,2	20,7
desgl./Ncbm	g	120,0	131,0	119,5	121,8
<u>Öl</u>					
aus Synthesegas	g	13,0	14,0	14,7	14,7
aus Propylen	g	-	1,7	-	0,1
<u>Benzin</u>					
aus Synthesegas	g	6,2	6,7	5,5	5,5
aus Propylen	g	-	0,4	-	0,4
<u>Sa.fl.K.W.-St.</u>					
aus Propylen	g	-	2,1	-	0,5
Verflüssigungsgrad des Propylens %			11,2		2,7

Analyse des einge-
setzten Synthesegases:

CO 33,4 Vol. %
H₂ 64,3 Vol. %
N₂ 2,3 Vol. %

Analyse des einge-
setzten Propylens:

C₂H₄ 1,8 Vol. %
C₃H₆ 95,0 Vol. %
N₂ 3,2 Vol. %

Es ist also hier kein grosser Verflüssigungseffekt bei Verwendung des Propylens eingetreten. Da vielleicht die Verwendung des Inerten-freien Synthesegases daran schuld sein konnte, wurde der Versuch mit normalem Betriebssynthesegas wiederholt.

Fortsetzung Tabelle 7.

Versuchs- dauer in Stunden	Tempe- ratur °C	% Kontraktion in Rohr				Bemerkungen
		I	II	III	IV	
454	188	56,0	58,4	58,0	57,4	Betriebssynthesegas
458	188	-	-	-	-	Ausbeutebestimmung angesetzt
						Rohr II u. IV mit C_3H_6
550	188	-	-	-	-	Ausbeutebestimmung abgenommen

Gaseinsatz und Ausbeuten		in Rohr			
		I	II	III	IV
<u>Synthesegas</u>					
a) Ltr./Std.		3,84	3,88	3,91	3,51
b) Durchsatz, Ltr.		345	350	352	316
c) N-Liter		310	315	317	284
<u>Propylen</u>					
a) Ltr./Std.		-	0,288	-	0,255
b) Durchsatz, g		-	47,6	-	43,2
<u>Ausbeuten</u>					
Wasser	ccm	50,0	52,0	55,0	50,0
Öl	g	15,7	17,2	17,3	17,0
Öl/Ncbm	g	50,7	54,6	54,6	60,0
Benzin	g	13,5	16,8	13,7	12,3
Benzin/Ncbm	g	43,6	53,5	43,4	43,4
Ba.fl.K.W.-St.	g	29,2	34,0	31,0	29,3
desgl. / Ncbm	g	94,3	108,0	98,0	103,4

Fortsetzung Tabelle 7.

Gaseinsatz und Ausbeuten		in R o h r			
		I	II	III	IV
<u>Öl</u>					
aus Synthesegas	g	15,7	16,0	17,3	15,4
aus Propylen	g	-	1,2	-	1,6
<u>Benzin</u>					
aus Synthesegas	g	13,5	13,7	13,7	12,2
aus Propylen	g	-	3,1	-	0,1
<u>Sa.fl.K.W.-St.</u>					
aus Propylen	g	-	4,3	-	1,7
Verflüssigungsgrad des Propylens %			<u>9,1</u>		<u>4,0</u>

Aus diesem Versuch ergibt sich, dass die Verwendung des reinen inertfreien Synthesegases nicht die Ursache des niedrigen Verflüssigungsgrades des Propylens ist. Es werden unter sonst gleichen Bedingungen mit Betriebssynthesegas die gleichen Ergebnisse erhalten wie mit dem reinen C_6/H_2 -Gemisch. Deshalb wurde im nächsten Versuch die Temperatur erhöht, da es möglich sein konnte, dass das Propylen erst bei höherer Temperatur in Reaktion geht. Dafür hatten sich ja schon Anhaltspunkte in Versuch 8 Tabelle 3 ergeben, wo bei höherer Temperatur ausser dem Butylen noch ein anderer Bestandteil des Gasols umgewandelt worden sein musste, um den auf den Butylengehalt bezogenen Verflüssigungsgrad von 130% erklären zu können. Da das Gasol ausser Butylen noch 35% Propylen enthält, kommt man hier, wenn man die Mehrausbeute durch den Gehalt des angewandten Gasols an Propylen + Butylen in g dividiert, zu einem Verflüssigungsgrad von rund 100%.

Ausser der Temperaturerhöhung wurde in dem folgenden Versuch die verhältnismässig hohe Strömungsgeschwindigkeit des Propylens auf ungefähr die Hälfte herabgesetzt.

Fortsetzung Tabelle 7.

Versuchsdauer in Stunden	Tempe- ratur °C	% Kontraktion in Rohr				Bemerkungen
		I	II	III	IV	
670	189	58,0	61,6	61,2	58,5	inertreiches Betriebs- Gas Ausbeutebestimmung angesetzt Ausbeutebestimmung ab- genommen
671	189	-	-	-	-	
789	190	-	-	-	-	
793	190	59,4	59,4	59,9	58,7	
Gaseinsatz und Ausbeuten						
		in Rohr				
		I	II	III	IV	
<u>Synthesegas</u>						
a) Ltr./Std.		3,9	4,06	4,11	3,85	
b) Durchsatz, Ltr.		460	478	485	455	
c) N-Liter		414	430	436	409	
<u>Propylen</u>						
a) Ltr./Std.		-	0,142	-	0,115	
b) Durchsatz, g		-	30,2	22,4	24,4	
<u>Ausbeuten</u>						
Wasser	ccm					
Öl	g	69,0	72,0	74,5	69,0	
Öl/Ncbm	g	19,7	21,1	20,6	20,7	
Benzin	g	52,3	49,1	47,3	50,6	
Benzin/Ncbm	g	15,6	18,0	16,1	21,0	
Sa.fl.K.W.-St.	g	37,6	41,9	36,9	51,4	
desgl./Ncbm	g	35,3	39,1	36,7	41,7	
Öl	g	89,9	91,0	84,2	102,0	
aus Synthesegas	g					
aus Propylen	g	19,7	20,4	20,6	19,3	
<u>Benzin</u>		-	0,7	-	1,4	
aus Synthesegas	g					
aus Propylen	g	15,6	16,2	16,1	15,1	
Sa.fl.K.W.-St.	g	-	1,8	-	5,9	
aus Propylen	g	-	2,5	7,3	7,3	
<u>Verflüssigungsgrad des Propylens %</u>			10,0		23,6	

Bei niedriger Konzentration des Propylens und höherer Versuchstemperatur ist also ein Ansteigen des Verflüssigungsgrades des Propylens festzustellen. Dieser wird aber nicht so hoch, dass die Annahme gerechtfertigt wird, dass das Propylen im Gasol der Bestandteil ist, der in flüssige Produkte umgewandelt wird. Es muss vorwiegend ein anderer Bestandteil in Reaktion treten.

Um sicher zu gehen, dass die gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe, die im Gasol enthalten sind, nicht auch in Reaktion treten, wurde das Propan eingesetzt, welches wie die Analyse des Gasols zeigt, zu 37 Vol.% darin enthalten ist. Der Versuchsverlauf ist der folgenden Tabelle 8 wieder gegeben.

T a b e l l e 8.

Betriebsalter des Kontaktes		Temperatur °C		
265 Std.		193	Ausbeutebestimmung angesetzt	
358 Std.		193	Ausbeutebestimmung abgenommen	

Gaseinsatz und Ausbeuten		i n R o h r	
		I	II
<u>Synthesegas</u>			
a) Ltr./Std.		3,87	3,93
b) Durchsatz, Ltr.		360	365
c) N-Liter		324	328
<u>Propan</u>			
a) Ltr./Std.		-	0,43
b) Durchsatz, g		-	80,5
<u>Ausbeuten</u>			
Wasser	ccm	38,0	36,5
Öl	g	11,2	9,9
Benzin	g	9,4	9,0
<u>Öl</u>			
aus Synthesegas	g	11,2	-11,3
aus Propan	g	-	-1,4
<u>Benzin</u>			
aus Synthesegas	g	9,4	9,5
aus Propan	g	-	-1,9
<u>Sa.fl.K.W.-St.</u>			
aus Propan	g	-	-3,3

Nach diesem Ergebnis kann man eine Beteiligung des Propanes an der Verflüssigung des Gasols nicht annehmen.

2.) Einsatz des Butylens in den Verflüssigungsversuch.

747

In dem folgenden Versuch wurde dann Butylen in die Reaktion geschickt. Das Butylen selbst wurde durch Dehydratisierung des sekundären Butylalkohols an einem Aluminiumoxydkatalysator¹⁾ gewonnen. Als Ausgangsalkohol wurde ein Gemisch von sekundärem Butylalkohol, Isobutylalkohol, Benzin und Wasser verwendet. Dieses Gemisch wurde mit Pottasche von Wasser befreit und destilliert. Es wurde erst in 2 Fraktionen zerlegt, die erste zwischen 80 u. 92° siedend, die zweite zwischen 92 und 100° siedend. Die zweite Fraktion wurde noch einmal getrocknet und in den bis 95° und von 95 bis 100° siedenden Anteil zerlegt. Die letzte Fraktion wurde noch einmal destilliert und der zwischen 99 und 100° übergehende Anteil (150 ccm) für die Wasserabspaltung zur Gewinnung des Butylens verwendet.

Darstellung des Katalysators.

In 1,5 Liter 4%igen Ammoniaks von 60° C werden 100 g in 300 ccm Wasser gelösten Aluminiumsulfats (65° C warm) gegossen und ohne Erhitzen 1/2 Stunde gerührt. Nach dem Absitzen wird die Mutterlauge entfernt und 5-mal mit Wasser dekantiert. Dann wird von neuem mit 0,8 Ltr. 4%igen Ammoniak aufgerührt, dekantiert, abgenutscht und mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird bei 120° getrocknet und dann gekörnt. Für die Wasserabspaltung wurde die Körnung von 0,5 - 2 mm verwendet.

Darstellung des Butylens.

Die Spaltung des Alkohols wurde an den hergestellten Kontakt bei 350 bis 400° vorgenommen. Der Alkohol befand sich in einem Kolben, der in einem Ölbad auf ca 98° erwärmt wurde. Ein langsamer CO₂-Strom nahm den Alkoholdampf mit durch die Kontaktschicht. Das entstehende Wasser sowie der nicht umgesetzte Alkohol kondensierten sich in dem angeschlossenen Schlangenkühler. Das Gas wurde in Frittenwaschflaschen mit Wasser gewaschen und die Kohlensäure mit Kalilauge absorbiert. Danach wurde das Gas

1) Willstätter, Ber. 56 (1923) 151.

in einem 50 Liter Gasometer aufgefangen. Das kondensierte Wasser-Alkoholgemisch wurde zur vollständigen Umwandlung noch einmal über den Kontakt geschickt. Beim zweiten mal war die Zersetzung vollständig. Die Gasanalyse des Butylens zeigte:

CO ₂	11,7 Vol.%	die C-Zahl betrug 3,95
C ₄ H ₈	84,5 Vol.%	
O ₂	0,7 Vol.%	
N ₂	3,1 Vol.%	

Zur Reinigung wurde das Gas nochmals mit Kalilauge gewaschen und das Butylen ausgefroren und von Neuem im Gasometer verdampft. Das Gasanalyse zeigte jetzt:

CO ₂	4,0 Vol.%
C ₄ H ₈	94,0 Vol.%
O ₂	0,1 Vol.%
N ₂	1,9 Vol.%

Die Analyse auf Isobutylen¹⁾ ergab einen Gehalt von 0,4 Vol.%, der aber wohl innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode liegt, sodass man sicher sein kann, dass das Butylen praktisch frei von Isobutylen war. In der folgenden Tabelle 9 ist der Versuch mit Butyleneinsatz wiedergegeben. Diesmal kam zur schnelleren Erlangung grösserer Mengen von Produkten ein Ofen in Anwendung, der ungefähr den 3-fachen Durchsatz gestattete. Das Verhältnis von Katalysatormenge zu Synthesegas war das gleiche wie vorher. Auf 1 g Co wurde 1 Ltr. Synthesegas/Std. durchgesetzt. Es wurden also 40 g Kontakt eingefüllt und mit ca 12 Ltr./Std. Synthesegas belastet. An der sonstigen Versuchsanordnung änderte sich nichts. Der gleiche Ofen war schon in den Gasolverflüssigungsversuchen - Tabelle 4, Versuch 9-12 - verwendet worden.

T a b e l l e 9.

Dauer der Bestimmung: 61,5 Std.
 Butylenzusatz in Rohr II ca 0,1 Ltr./Std. = 6,9 Ltr.
 Butylenzusatz in g $6,9 \cdot 2,5 \cdot 0,94 = 16,3$ g
 Synthesegasmenge N-Liter Rohr I = 680, Rohr II = 673.

Fortsetzung Tabelle 9.

<u>Anseubuten</u>		<u>Rohr I</u>	<u>Rohr II</u>
Wasser	ccm	122	125
Öl	g	33,8	34,2
Öl/Nebm	g	49,7	50,7
Benzin	g	23,3	38,7
Benzin/Nebm	g	34,3	57,5
Sa.fl. K.W.-St.	g	57,1	72,9
desgl./Nebm	g	84,0	108,0
<u>Öl</u>			
aus Synthesegas	g	33,8	33,5
aus Butylen	g	-	0,7
<u>Benzin</u>			
aus Synthesegas	g	23,3	23,1
aus Butylen	g	-	15,6
<u>Sa.fl.K.W.-St.</u>			
aus Butylen	g	-	16,3
Verflüssigungsgrad des Butylens %			100,0

Es wurde also das ganze Butylen in der flüssigen Fraktion wiedergefunden. Damit ist es sichergestellt, dass dieses der bisher im Gasol reagierende Bestandteil war. Die Siedeanalyse dieses Produktes sollte näheren Aufschluss darüber geben, wie es zusammengesetzt ist und wie weit vielleicht noch eine Lösung von Butylen oder Butan in den flüssigen Kohlenwasserstoffen vorhanden war, die einen Umsatz dann vortäuschen würde. Die Destillation dieses Produktes zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10.

750

	Normale Synthese	Synthese mit Butylen- zusatz
im Versuch erhaltene flüssige Produkte	57,1 g, D = 0,7 d.s. = 81,5 ccm	72,9 g, D = 0,68 d.s. = 107 ccm
zur Destillation verwandt	75 ccm = 52,6 g	75 ccm = 51,0 g
Abdestilliert bis 150°	23,4 g = 44,5 Gew.%	24,0 g = 47,2 Gew.%
150° - Ende	24,8 g = 47,2 Gew.%	18,4 g = 36,1 Gew.%
Destillationsverlust	4,4 g = 8,3 Gew.%	8,6 g = 16,7 Gew.%
<u>absolute Ausbeuten</u> auf Gesamtprodukt bezogen		
Destillationsverlust	4,8 g	12,2 g
Benzin	25,4 g	34,4 g
Öl	26,9 g	26,3 g
Sa.	57,1 g	72,9 g
<u>Mehrausbeute</u>		
Benzin	34,4 - 25,4 = 9,0 g	
Öl	26,3 - 26,9 = -0,6 g	
Mehrausbeute aus Butylen		= + 8,4 g
Verflüssigungsgrad des Butylens		51,5 Gew.%

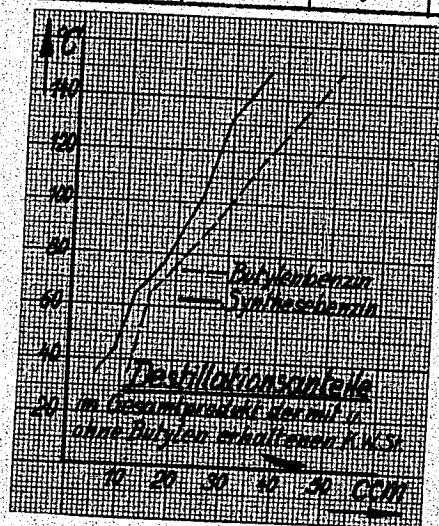
Dieser Verflüssigungsgrad lässt sich also sicher feststellen; dem gegenüber ist es aber wahrscheinlich, dass in dem Verdampfungsprodukt noch bedeutende Anteile flüssiger, niedrig-siedender Kohlenwasserstoffe stecken, die die Ausbeute an flüssigen Umwandlungsprodukten des Butylens noch wesentlich erhöhen können. Denn die folgende Siedeanalyse (Figur 16, Tabelle 11) des bis 150° siedenden Anteils zeigt deutlich, dass der Zuwachs beim Butylenprodukt im unteren Temperaturgebiet wider Erwarten nur unwesentlich ist. Da ausserdem noch nicht berücksichtigt ist, dass die reine Syntheseproduktion wegen des Butylenzusatzes

vielleicht auch etwas zurückgegangen ist, d.h., dass die Aufarbeitung des CO/H_2 -Gemisches im Butylenversuch nicht in dem gleichen Masse vor sich ging wie in dem Vergleichsversuch ohne Butylenzusatz, ist in Wirklichkeit eher mit einer höheren als mit einer niedrigeren Umwandlung des Butylens zu rechnen. Daraus ergibt sich, dass man bei quantitativen Untersuchungen dieser Art nach einer Erfassung aller Reaktionsprodukte, also auch der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und des nicht umgesetzten Synthesegases streben muss. Dadurch liessen sich auch diese Unsicherheiten in den Bestimmungsmethoden ausschliessen.

Tabelle 11.

Temperatur °C	Produkte erhalten ohne Butylenzusatz			Produkte erhalten mit Butylenzusatz		
	ccm	Vol. %	ccm absolut	ccm	Vol. %	ccm absolut
35	5,0	6,7	5,4	6,0	8,0	11,4
45	8,0	10,7	8,7	-	-	-
65	11,5	15,3	12,5	11,0	14,7	15,7
75	16,0	21,3	17,4	16,0	21,3	22,8
95	-	-	-	20,0	26,7	28,6
105	23,5	31,5	25,6	-	-	-
115	-	-	-	25,0	33,4	35,7
125	27,0	36,0	29,4	-	-	-
150	33,5	45,0	36,6	35,0	46,7	50,0

Figur 16.



Mit diesem Versuch sind 2 Fragen, die bei Beginn der Arbeit ungeklärt waren, beantwortet worden.

1.) Das im Gasol enthaltene Butylen ist der Bestandteil, der in der Hauptsache unter den angewandten Versuchsbedingungen in flüssige Kohlenwasserstoffe übergeführt wird.

2.) Die Grösse des Umsatzes entspricht den in der Patentanmeldung angegebenen Werten insofern, als dieser Wert wirklich mit aller Sicherheit aufrecht erhalten werden kann. Darüber hinaus ist es aber wahrscheinlich, dass der wahre Umsatz noch bedeutend grösser ist, aber wegen der schwierigen Untersuchungsmethoden noch nicht einwandfrei angegeben werden kann.

Die Versuche mit Propylen haben dagegen gezeigt, dass dieses nicht in nennenswertem Masse unter den normalen Versuchsbedingungen für den Verflüssigungseffekt bei Anwendung von Gasol verantwortlich gemacht werden kann. Darüber hinaus ist aber auch an diesem Kohlenwasserstoff gezeigt worden, dass auch er der gleichen Reaktion unterliegt, nur müssen die Bedingungen etwas andere sein. Der Grund liegt vielleicht darin, dass das Propylen beim Aufbau erst in Butylen überführt werden muss und so einen längeren Weg zu durchlaufen hat, ehe es in den flüssigen Zustand versetzt werden kann. Vielleicht ist es aber auch eine Frage der Aktivierungsenergie und bestehen zwischen den einzelnen ungesättigten Kohlenwasserstoffen Unterschiede dergestalt, dass das Propylen sich am wenigsten für diese Reaktion unter den normalen Versuchsbedingungen eignet. Denn verwunderlich ist wiederum wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht, der Äthylen in die Reaktion einsetzt, dass unter ^{denselben} Reaktionsbedingungen das Äthylen sich wieder leichter aufbauen lässt, obwohl es bis zur flüssigen Molekülgrösse noch einen Schritt mehr tun muss als das Propylen. Die Ursachen für dieses verschiedene Verhalten der homologen Olefine liessen sich aber im Rahmen dieser Arbeit nicht feststellen. Sie sind aber zweifellos auch für die Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsproduktes in der Fischer-Tropsch Synthese von entscheidender Bedeutung, denn das Fehlen von Äthylen in diesem ist doch auffällig und könnte in der grossen Reaktionsfähigkeit des Äthylens seine Erklärung finden, wenn man allgemein einen durch Radikalanlagerung fortschreitenden Aufbau der Kohlenwasserstoffe in der Synthese als die charakteristische Reaktion annimmt.

3.) Der Einsatz des Äthylens in den Verflüssigungsversuch. Tabelle 12.

Dauer der Bestimmung: 46 $\frac{1}{3}$ Std.,
 Äthylenzusatz in Rohr II 0,24 Ltr./Std. = 11,15 Ltr.
 Äthylenzusatz in g = 13,0
 Kontraktion vor der Ausbeutebestimmung 71,0% bzw. 71,6%
 Synthesegasmenge Rohr I 490,6 , Rohr II 499,1 Realliter

<u>Ausbeuten</u>		<u>Rohr I</u>	<u>Rohr II</u>
Wasser	ccm	84,5	86,5
Öl	g	24,5	26,5
Benzin	g	17,3	16,5
Sa. fl. K.W.-St.	g	41,8	43,0
Gasförmige K.W.-St.	g	18,0	16,5
Litergewicht d. gasf. K.W.-St.		2,0	1,989
Gasförmige K.W.-St.	Ltr.	9,0	8,3

Gasanalysen: normale Synthese

Synthese mit Äthylenzusatz

	Synth.- Gas	Endgas	Endgas umgerech.		Synth.- Gas	Endgas	Endg. gasf. unger. K.W.-St.
CO ₂	7,8	35,8	11,7		7	31,5	28,9
C ₃ u. C ₄	0,0	1,8	0,6		0	2,6	11,1
O ₂	0,0	0,7	0,2		2,4	0,6	0,5
O ₂	0,0	0,0	0,0	2,-	0,1	0,0	3,6
CO	30,3	10,8	3,5	0,2	29,4	14,6	0,1
H ₂	54,4	16,8	5,5	0,2	53,4	16,2	0,0
CH ₄ -homol.	0,7	13,3	4,3	33,3	0,4	15,3	45,8
H ₂	6,8	20,8	6,8	8,0	6,6	19,2	10,4
C-Zahl	-	1,77	-	2,5	-	1,88	2,33
% Kontr.	67,3	-	-	-	65,6	-	-

Da man wie schon früher ausgeführt, für den Vergleich der Ausbeuten nicht einfach die angewandte Synthesegasmenge bei den Versuchen zur Verflüssigung irgend eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes zu Grunde legen darf, da durch den Zusatz die Aufarbeitung des Synthesegases nicht in dem gleichen Masse vor sich geht wie bei der normalen Synthese, muss man in beiden Rohren die Anfangs-

und Endkonzentration des CO ermitteln. Das Produkt aus der Differenz der Anfangs- und Endkonzentration und der angewandten Synthesegasmenge ergibt den tatsächlichen CO-Umsatz. Von diesem Wert ist noch die Menge CO abziehen, die für die Bildung von CO_2 und CH_4 verbraucht wurde. Der Rest ist dann in höhere gasförmige flüssige bzw. feste Kohlenwasserstoffe umgewandelt worden. Nur unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse lassen sich die Ausbeuten exakt vergleichen.

Die CO-Bilanz sieht in diesem Versuch nun folgendermassen aus:

a) normale Synthese

$$(30,3 - 3,5) \cdot 490,6 = 131,5 \text{ Liter CO (umgesetzt)}$$

$$\text{Verbrauch für CO}_2\text{-Bildung } (3,3 \cdot 490,6) = 16,2 \text{ Liter CO}$$

$$\text{Verbrauch für CH}_4\text{-Bildung } (3,0 \cdot 490,6) = 14,7 \text{ Liter CO}$$

$$\text{Verbrauch für Bldg. höh. K.W.-St. } (131,5 - 30,9) = 100,6 \text{ Liter CO}$$

$$\text{d.s. in Mol (1 Mol = 24 Liter b. Zimm.-Temp.)} = 4,2 \text{ Mol}$$

$$\text{entsprechend in (CH}_2)_x \text{ übergeführt } 4,2 \cdot 14 = 59,0 \text{ g CH}_2$$

b) Synthese mit Äthylenzusatz

$$(29,4 - 5,0) \cdot (499,1 + 11,15) = 125,0 \text{ Liter CO (umgesetzt)}$$

$$\text{Verbrauch für CO}_2\text{-Bildung } (3,1 \cdot 510,25) = 15,9 \text{ Liter CO}$$

$$\text{Verbrauch für CH}_4\text{-Bildung } (3,0 \cdot 510,25) = 15,4 \text{ Liter CO}$$

$$\text{Verbrauch für Bldg. höh. K.W.-St. } (125,0 - 31,3) = 93,7 \text{ Liter CO}$$

$$\text{d.s. in Mol} = 3,9 \text{ Mol}$$

$$\text{entsprechend in (CH}_2)_x \text{ übergeführt} = 54,6 \text{ g CH}_2$$

Die praktische Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen ist in dem normalen Syntheserversuch 41,8 g, im Versuch mit Äthylenzusatz 43,0 g. Da wie aus der CO-Bilanz hervorgeht, an Syntheseprodukten im Versuch mit Äthylenzusatz ausserdem 4 - 5 g weniger entstanden sein können als im Vergleichsrohr, muss dieser Verlust durch Äthylenaufbau wieder wettgemacht worden sein. Es sind demnach 5 - 6 g an flüssigen Kohlenwasserstoffen aus dem Äthylen entstanden. Dazu enthalten die gasförmigen Kohlenwasserstoffe Fraktionen im Versuch mit Äthylenzusatz mehr C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe als die im Vergleichsversuch.

In diesen gasförmigen Kohlenwasserstofffraktionen errechnen sich aus der Analyse und der Gasmenge folgende Anteile der Einzelgase:

	Normale Synthese	Synthese m. Äthylenzusatz
CO ₂	4,18 Liter	2,5 Liter
C ₃ , C ₄ (ungesättigt)	0,72 Liter	0,92 Liter
C ₂ H ₄	0,099 Liter	0,041 Liter
C ₂ , C ₃ , C ₄ (gesättigt)	3,0 Liter	3,8 Liter

Bei dieser letzten Gegenüberstellung ist noch zu berücksichtigen, dass die Aktiv-Kohle in dem Versuch mit Äthylenzusatz die Kohlen-säure und C₂-Kohlenwasserstoffe wegen zu grosser Beladung nicht mehr vollständig festgehalten hat. Das nicht umgesetzte bzw. hydrier-te Äthylen hätte sich sonst vollständig in den Gasolfraktionen wiederfinden lassen müssen.

Es geht aber zweifelsfrei aus dem Versuch hervor, dass das Äthylen sich zu mindestens 50 - 60 Gew.% seines Einsatzes in flüssige Kohlenwasserstoffe überführen lässt und dass ausserdem ein Teil in C₃-bzw. C₄-Kohlenwasserstoffe übergeführt wird.

Beim Einsatz in die Verflüssigungsreaktion erweisen sich demnach Äthylen und Butylen dem Propylen gegenüber als überlegen.

4.) Der Einsatz höherer Kohlenwasserstoffe.

Es war nun interessant noch zu untersuchen, wieweit die höheren flüssigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe beim erneuten Durchsatz zusammen mit Synthesegas durch den Kontakt verändert werden. Es ist bekannt, dass die Synthese auch stufenweise durchgeführt werden kann, d.h. man richtet die Verweilzeit (Strömungsgeschwindigkeit und Kontaktmenge) so ein, dass in der ersten Reaktionsstufe die Aufarbeitung des Synthesegases nur unvollständig (ca 50%) ist. Nach Herausnahme des hierbei gebildeten Öles und Wasserdampfes schickt man dieses Synthesegas der "zweiten Stufe", das also noch die Benzinkohlenwasserstoffe enthält, über einen zweiten Kontakt, sodass es vollständig aufgearbeitet wird. Hierbei erhebt sich die Frage, ob das in der zweiten Stufe mit hinein geschickte Benzin aus der ersten Stufe noch weitere Veränderungen erleidet.

Es werden also hier neben einer grösseren Menge gas-förmiger gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe gesättigte und ungesättigte flüssige Kohlenwasserstoffe zusammen mit Synthesegas erneut über den Kontakt geschickt.

Zur Untersuchung der vorliegenden Verhältnisse wurde das Synthesegas der zweiten Stufe in dem ersten Rohr direkt über den Kontakt geschickt, während in dem Vergleichsrohr aus dem Synthesegas der zweiten Stufe die Kohlenwasserstoffe durch Aktiv-Kohle vorher entfernt worden waren. Auf diese Weise wurde die Menge des mit hinein geschickten Benzins ermittelt. Aus den Ausbeutebestimmungen in beiden Röhren an Benzin und Öl wurde eine Bilanz aufgestellt, die zeigt, dass das zum zweitenmal über den Kontakt geschickte Benzin zum Teil in die Ölfraction übergegangen ist.

Die in der ersten und der zweiten Stufe aus 1 Norm Synthesegas erhaltenen Produkte zeigt die folgende Tabelle 13 in 2 Versuchen.

Tabelle 13.

		Versuch I		Versuch II	
		a	b	a	b
Ausbeuten in der 1. Stufe					
Öl	g	25,0	25,0	25,0	25,0
Benzin	g	22,0	-	22,0	-
Ausbeuten in der 2. Stufe					
Öl	g	31,1	38,5	29,6	36,0
Benzin	g	12,4	28,7	10,6	25,7
Gesamtausbeuten					
Öl	g	56,1	63,5	54,6	61,0
Benzin	g	34,4	28,7	32,6	25,7

a = Benzin vor der zweiten Stufe herausgenommen
b = Benzin im Synthesegas der 2. Stufe belassen.

Im Versuch I b wurden $(34,4 - 28,7) = 5,7$ g Benzin weniger, dafür aber $(63,5 - 56,1) = 7,4$ g Öl mehr gebildet als in Versuch I a.

Im Versuch II b wurden $(32,6 - 25,7) = 6,9$ g Benzin weniger, dafür aber $(61,0 - 54,6) = 6,4$ g Öl mehr gebildet als in Versuch II a.

In beiden Versuchen sind demnach im Mittel von den in der 2. Stufe eingesetzten 22 g Benzin 6 g das sind ca 27 % in die Ölfraction übergegangen.

757

Diese Menge von 27 % des in die zweite Stufe eingesetzten Benzins entspricht fast dem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in dem Benzin. Da es unwahrscheinlich ist, dass die gesättigten flüssigen Kohlenwasserstoffe noch weiter verändert werden, kann man schliessen, dass die flüssigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe in dem gleichen Ausmass wie das Butylen bei nochmaligem Überleiten mit Synthesegas über den Kontakt weiter aufgebaut werden. Man findet also auch in diesen Reaktionsverhältnissen eine weitere Stütze für die Ansicht, dass der Aufbau der Kohlenwasserstoffe der Benzinsynthese durch Reaktionen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bewirkt wird. Sich in die Art dieser Reaktionen einen Einblick zu verschaffen, ist das Ziel der folgenden Untersuchungen. Aus dem Einsatz der gasförmigen ungesättigten und auch gesättigten Kohlenwasserstoffe in die Benzinsynthese ist zu ersehen, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe grundsätzlich gleich weiter aufgebaut werden, wenn auch, wie besonders beim Propylen graduelle Unterschiede dem Äthylen und Butylen gegenüber bestehen.

2. Untersuchungsmethode zur Durchführung einer Gesamtanalyse der Produkte der Benzinsynthese mit und ohne Zusatz von Butylen zum Synthesegas.

Wie in den vorangegangenen Versuchen schon des öfteren betont wurde, ist es unerlässlich, wenn man gerade im Hinblick auf den zu untersuchenden Reaktionsmechanismus genaue Aussagen über die Umwandlung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe machen will, die gesamte Synthese in ihrem Einsatz an gasförmigen Stoffen und ihren Endprodukten - den gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen sowie den nicht umgesetzten Teil des in die Synthese geschickten Gases - quantitativ zu erfassen. Darüber hinaus mussten die Endprodukte, soweit sie Kohlenwasserstoffe darstellen, möglichst weitgehend in Einzelbestandteile zerlegt werden. Wie bereits früher (Seite 26/27) ausgeführt, musste es möglich sein, durch Destillation die flüssigen Kohlenwasserstoffe gleicher C-Zahl fraktionsweise aus einem Gesamtprodukt herauszuschneiden. Denn in einem Versuch, der einerseits eine normale Benzinsynthese darstellt, andererseits aber unter sonst gleichen Bedingungen noch zusätzlich Butylen mit in die Reaktion schickt, kommt es nicht so sehr darauf an genau zu wissen, welche Individuen die Endprodukte enthalten, sondern es genügt vorerst festzustellen, wie gross der Anteil der C_5 -, C_6 - etc.-Kohlenwasserstoffe in den beiden Arten der Synthese ist. Wenn man sicher ist, dass in beiden Rohren die eigentliche Synthese gleichartig verläuft, dann lässt sich aus dem Gewichtsunterschied der entsprechenden Fraktionen aussagen, in welche Fraktion bzw. in welche Fraktionen das Butylen eingegangen ist. Dass man ausserdem die in der Benzinsynthese entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe in Fraktionen, die die C_2 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe enthalten trennen kann, wurde bereits an dem Beispiel der Analyse des eingesetzten Gases (Seite 23, Tab.5) gezeigt. Das in den Synthesen entstehende Methan, das nicht durch Aktiv-Kohle absorbiert wird, lässt sich aus der Analyse und der Menge des Endgases (Restgas nach der Aktiv-Kohle) berechnen. Für die flüssigen Kohlenwasserstoffe war schon gezeigt worden, dass mit einer Kolonne mit Widmer-Spirale bis zur Fraktion C_9 (ca 150° C siedend) eine leidliche Trennung der Kohlenwasserstoffe erreicht wurde. Für die Abtrennung noch höherer Kohlen-

wasserstofffraktionen kam wegen der sonst benötigten hohen Badtemperatur und der Gefahr der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe weiter allerdings nur die Vakuumdestillation in Frage.

Für diese Destillation der flüssigen Produkte und ihre Aufteilung in Fraktionen gleicher C-Zahl wurde die Jantzen-Kolonne (mit einem 24 theoretischen Böden entsprechenden Wirkungsgrad) herangezogen.

Die folgenden Versuche dienten daher erst dazu, nachzuweisen, dass es mit Hilfe dieser Kolonne gelingt, die Kohlenwasserstoffe genügend scharf zu trennen. Die Nachprüfung der Trennwirkung sollte durch Bestimmung von Jodzahl, Mol.Gew. und Brechungsindex dieser Fraktionen so wie sie anfallen und im hydrierten Zustand geschehen.

Die Hydrierung der Kohlenwasserstoffe sollte in einer Schüttelbirne¹⁾ mit dem Platinkontakt nach Adams¹⁾ vorgenommen werden, da bei der Hydrierung unter Druck und den dazu benötigten höheren Temperaturen z.B. am Nickelkontakt Strukturveränderungen eher zu befürchten waren, als bei der Hydrierung unter Normaldruck und Zimmertemperatur am Platinkontakt. Es erwies sich sogar als notwendig zur Hydrierung die Schüttelbirne mit Eiswasser zu kühlen da die auftretende Wärmeentwicklung ein unliebsames Ansteigen des Benzindampfdruckes hervorrief und dadurch der Zutritt des Wasserstoffs zum Kontakt versperrt wird. Bei der Hydrierung von Gesamtkohlenwasserstoffen der Benzinsynthese darf die Kühlung allerdings nicht so weit gehen, dass das in den Produkten gelöste feste Paraffin schon ausgeschieden wird, da durch Verschmieren des Kontaktes die Hydrierung dann aussetzt.

Für die Untersuchung der einzelnen Fraktionen wurden sofort nach ihrem Erhalt durch die Destillation mehrere Proben in kleine Glasfrösche eingeschmolzen, deren Inhalt ca 0,1 - 0,2 g betrug. Auf diese Weise werden Veränderungen durch Verdampfen bis zur Ausführung der Analysen vermieden. Die einzelnen Bestimmungen einer Versuchsreihe werden dann serienmässig ausgeführt.

Die Bestimmungsmethoden der Jodzahl, der Brechungswerte wurden schon beschrieben (Seite 28/29). Die Mol.Gew. wurden kryoskopisch mit Benzol als Lösungsmittel bestimmt. Es wurde dazu eine moderne Apparateausführung mit mechanisch betriebenen Rührer benutzt.

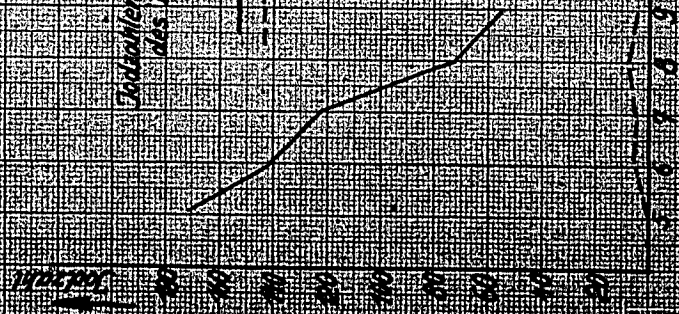
Das Ausgangsmaterial für die Prüfung dieser Untersuchungsmethode stammte aus verschiedenen Kleinversuchen mit Butylensatz.

¹⁾ J. G. Thomsen, *preparat. u. analyt. Chem.*, 23. Aufl. (1933) 364/366.

Figur 18

Jodzahlen von Fraktionen
des Butylbenzins

— vor der Hydrierung
- - nach der Hydrierung



Figur 19

Jodzahlen von Fraktionen
des Synthesebenzins

— vor der Hydrierung
- - nach der Hydrierung

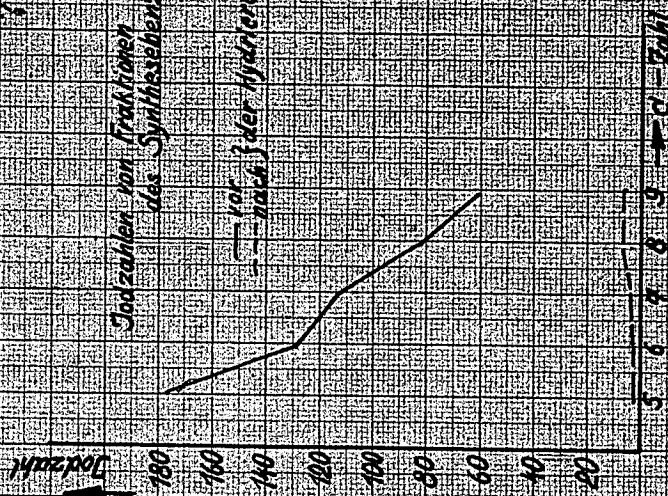
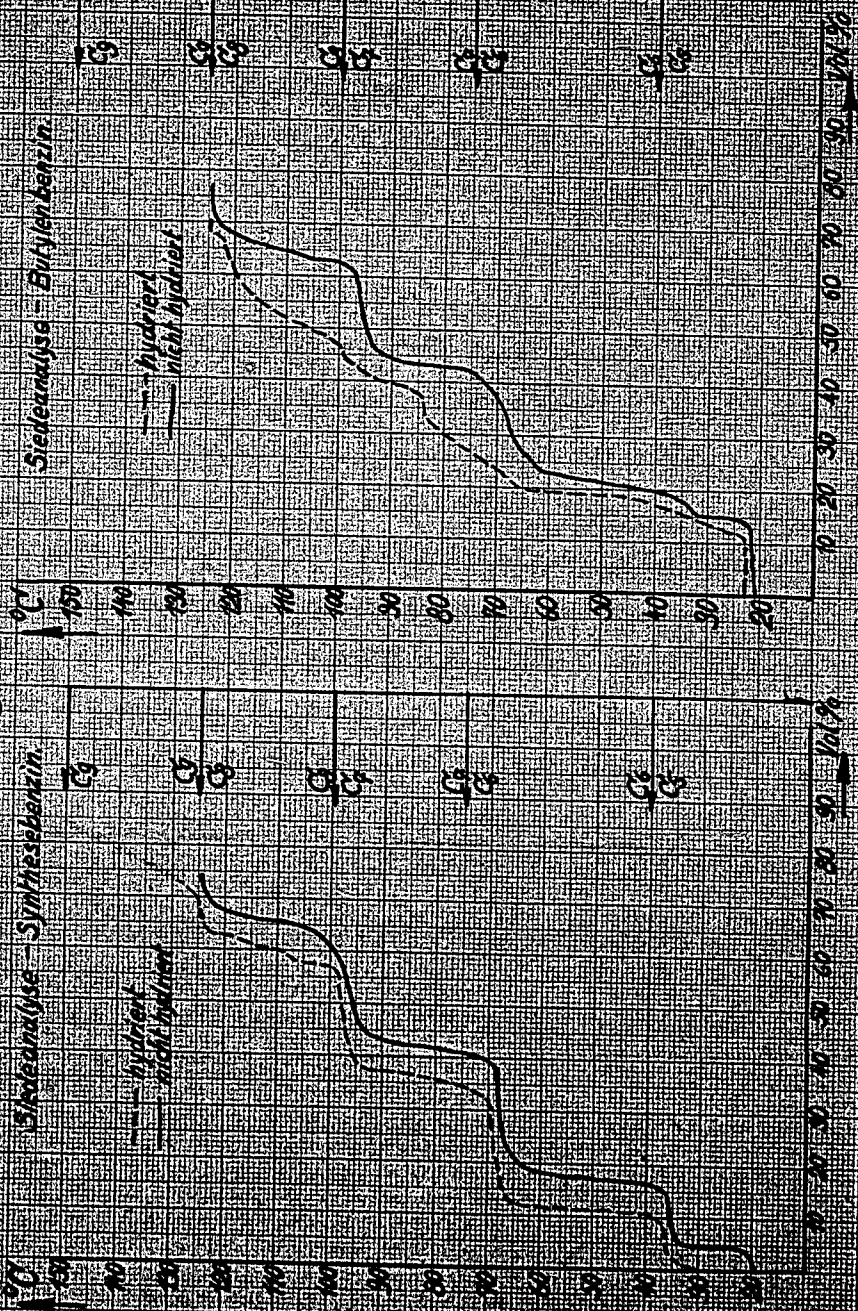
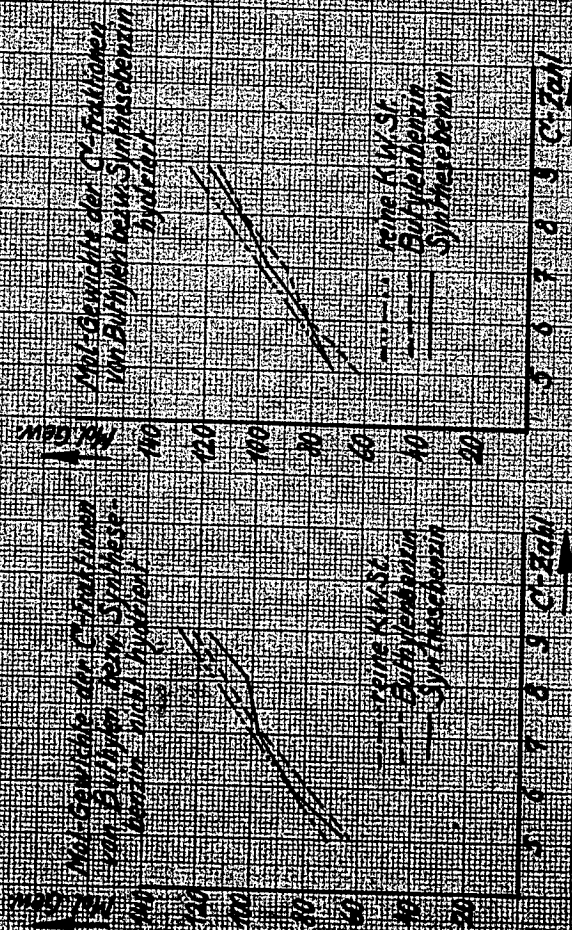


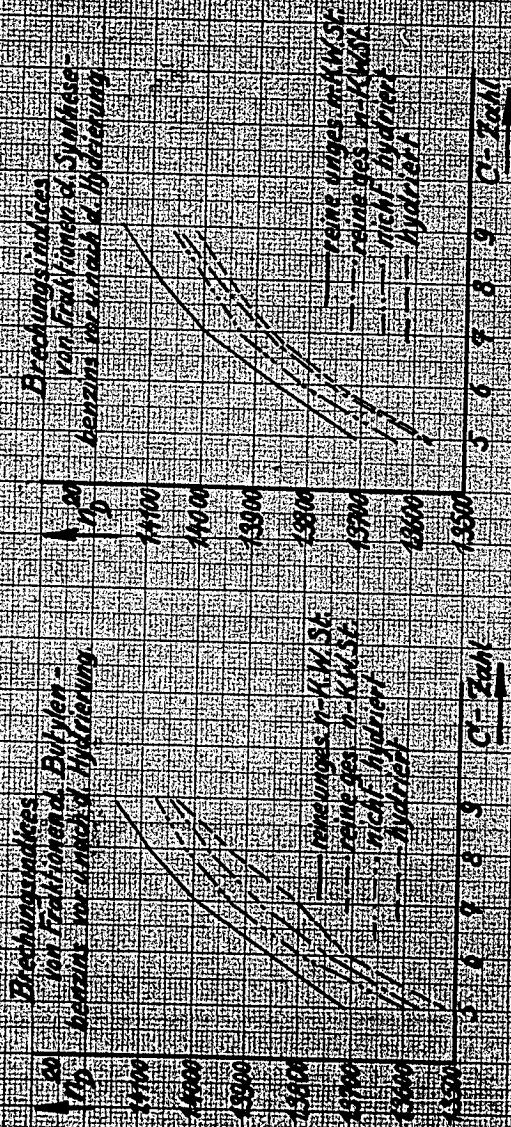
Figure 79



Figur 19



Figur 20



Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Figur 17 - 20 und in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14.

C-Zahl	Mol. Gewicht		Jod - Zahl		Brechungsindex		
	nicht hydriert	hydriert	nicht hydriert	hydriert	nicht hydriert	hydriert	
5	66	72	178	3,8	1,3639	1,3565	normale Synthese
6	87	83	128	2,8	1,3813	1,3740	
7	98,3	97	115	4,2	1,3929	1,3870	
8	108	108	82	7,0	1,3994	1,3947	
9	118	121	61	6,5	1,4060	1,4020	
5	64	64	171	0,0	1,3589	1,3515	Synthese mit Butylen- zusatz
6	80	82	140	4,8	1,3800	1,3709	
7	98	91	123	4,4	1,3932	1,3807	
8	110	106	72	7,1	1,4025	1,3934	
9	124	118	55	5,0	1,4074	1,4041	

Aus der treppenartigen Beschaffenheit der Siedekurve (Fig. 17) lässt sich schliessen, dass bei sorgfältiger Destillation (vgl. Siedekurve "Synthesebenzin hydriert, bzw. nicht hydriert") die einzelnen Fraktionen scharf voneinander getrennt sind. Ausserdem zeigt die Siedelage das Vorhandensein von n-Kohlenwasserstoffen an. Bei etwas zu schneller Destillation erhält man diese Treppenkurven nicht mehr. (Vgl. Siedekurve "Butylenbenzin hydriert bzw. nicht hydriert"). Die richtige Destillationsgeschwindigkeit betrug ungefähr 20 Stunden für 75 ccm Destillat.

Die Jodzahlen (Figur 18) lassen erkennen, dass die Hydrierung sehr weitgehend, wenn nicht vollständig ist bzw. getrieben werden kann.

Die Mol.Gew.-Bestimmungen nach der Gefrierpunktmethode (Figur 19) mit Benzol als Lösungsmittel hat zwar ein gewisse Fehlergrenze, die sich aber bei einiger Übung stark begrenzen lässt (innerhalb 1 - 2 Einheiten). So wurden die Mol.Gew. von einigen reinen Substanzen (β -Naphtol, u.a.m.) bestimmt, die Abweichungen vom theoretischen Wert bis zu einer Einheit ergaben. Die Mol.Gew. in Tabelle 14 liegen durchweg unter den theoretischen Werten für die entsprechenden Frak-

tionen. Sie sind aber trotzdem ein getreues Abbild der Destillation. Zur besten Siedekurve gehören auch die den theoretischen Mol.Gew. der einzelnen Kohlenwasserstoffe am nächsten kommenden Werte (Synthesebenzin hydriert, Fig.19). Beim nicht hydrierten Synthesebenzin war die Destillation bis zu C_7 gut, desgleichen die Mol.Gew. C_8 ist wie die Analyse zeigt (Fig.17) nicht ausfraktioniert. Daher liegt auch das Mol.-Gew. zu niedrig. Die genügend sorgfältige Destillation vom Butylenbenzin zeigt sich sehr stark am Mol.Gew. von Fraktion C_7 -hydriert. C_6 ist in der Siedekurve kaum noch als Fraktion zu erkennen und reicht weit in die C_7 -Fraktion hinein. Daher das zu niedrige Mol.Gew.

Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Betrachtung der Werte für den Brechungsindex (Figur 20) der einzelnen Fraktionen. Man sieht beim "Synthesebenzin", dass die n_D^{20} - Werte der hydrierten Fraktionen mit den theoretischen Werten für die reinen entsprechenden n-Kohlenwasserstoffe bis auf die beiden letzten Fraktionen (auch wegen der noch unvollständigen Fraktionierung) zusammenfallen. Beim Butylenbenzin ist bei " C_7 -hydriert" die gleiche starke Erniedrigung des n_D - Wertes wie bei dem entsprechenden Mol.Gew. zu erkennen, wie im ganzen die Werte stark unter den theoretischen liegen, sodass wie auch die Siedekurve anzeigt, hier zu schnell destilliert wurde. Die Erniedrigung könnte hier allerdings auch noch in einem grösseren Gehalt an verzweigten Kohlenwasserstoffen begründet sein. Dies muss aber die folgende exakte Untersuchung noch klären.

Insgesamt lässt sich das Ergebnis dieser Voruntersuchung aber dahin zusammenfassen, dass

1. die Jantzenkolonne fähig ist, die Fischer-Produkte in Fraktionen zu zerlegen, die Kohlenwasserstoffe gleicher C-Zahl enthalten und
2. dass Molekulargewichtsbestimmungen, Brechungsindices und Jodzahlen geeignet sind, die einzelnen Fraktionen zu definieren.

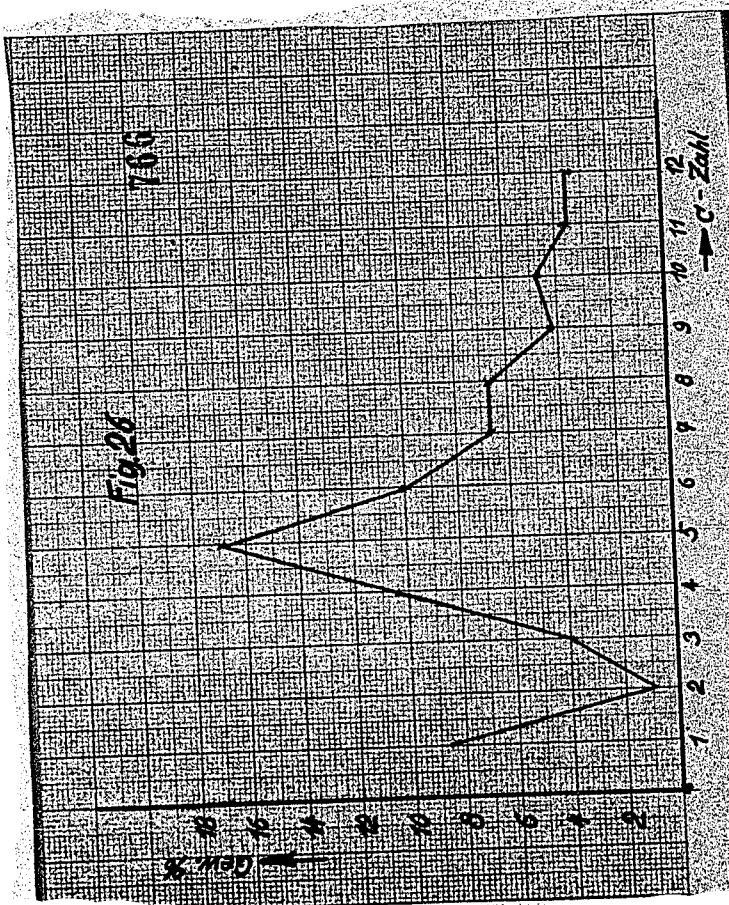
Auf Grund dieser Ergebnisse und zusammen mit der Trennungsmöglichkeit der gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch die Tieftemperaturdestillation war die Grundlage für die quantitative Erfassung und Zerlegung der Fischer-Produkte gegeben. Sie sollte benutzt werden, um aus dem Vergleich der normalen Syntheseprodukte mit denen mit Butylenzusatz erhaltenen Aussagen zu machen, in wie weit und in welche Kohlenwasserstoffe sich das Butylen umsetzt. Denn es war auch für den Reaktionsmechanismus, wie schon eingangs ausgeführt von Bedeutung, ob sich hier eventuell

Fig. 26

780

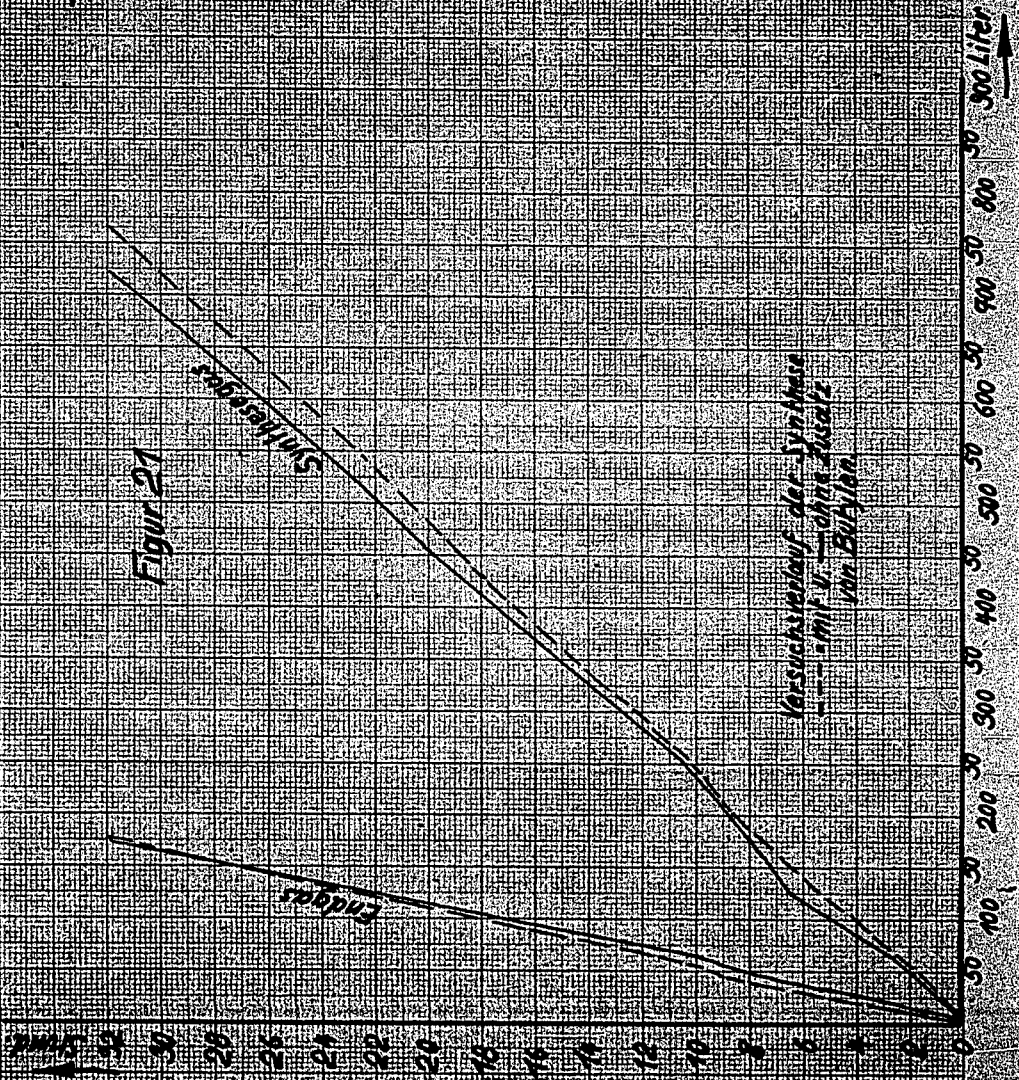
Gen. 28

→ a-Zahl



762

Figur 21



ein der Radikaltheorie entsprechender kontinuierlicher Aufbau des eingesetzten Butylens durch stufenweise Radikalanlagerung nachweisen liess oder ob das Butylen, das in die flüssigen Fraktionen eingegangen ist, in der seinen Dimeren oder Trimeren, etc. entsprechenden Fraktion wiedergefunden wird. Für die folgenden Untersuchungen konnte die Zerlegung durch Zuhilfenahme der Vakuumdestillation (von C_9 ab) bis zur Fraktion C_{12} ausgedehnt werden.

g. Die quantitative Erfassung und Zerlegung der Produkte der Benzinsynthese aus CO/H_2 mit und ohne Zusatz von Butylen.

Die Durchführung der beiden Synthesen wurde in einem grossen Ofen (s. Seite 41) vorgenommen. 2 Rohre arbeiteten wie bei normaler Synthese, die beiden anderen bei gleicher Synthesegasmenge mit Butylenzusatz. Das Eingangssynthesegas wurde in Gasuhren gemessen. Der Butylenzusatz wurde gewichtsmässig bestimmt und mit Strömungsmessern geregelt. Nach dem Abscheiden des Öl-Wassergemisches wurde das Benzin und die gasförmigen Kohlenwasserstoffe für je ein Rohrpaar gemeinsam an Aktiv-Kohle absorbiert und von dem Endgas, das ebenfalls durch Gasuhren gemessen wurde, eine Durchschnittsprobe während des ganzen Versuches gezogen. Zur Vereinfachung der Untersuchung wurde hier wieder ein Gemisch von reinem CO und Wasserstoff mit ca 8-9% N_2 verwendet. Die genaue Zusammensetzung ist aus der Tabelle 15 ersichtlich. Es sind dort für Synthesegas 2 verschiedene Analysen mit verschiedenen Gesamtmengen angegeben. Das rührt daher, dass der Versuch länger lief, als ursprünglich geplant war und deshalb, nach dem Leerwerden der Vorratsflasche für Synthesegas, eine neue Mischung gemacht werden musste.

Den Versuchsverlauf geben die Eingangs- und Endgasmengen (dadurch ist auch die Kontraktion festgelegt) in Figur 21 wieder. Die Versuchstemperatur betrug $188^\circ C$. Die Ausbeuten sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Sie stimmten mit der theoretischen Ausbeute, wie die Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz zeigen (Tabelle 17) überein, ein Zeichen, dass die Produktion vollkommen erfasst wurde.

Die Aufarbeitung der Produkte der Synthese umfasst folgende Arbeitsvorgänge:

1. Analyse des Eingangs- und Endgases
2. Bestimmung der Öl-Wasser-Ausbeute.
3. Abtrennung der gasförmigen $C_2 - C_4$ von den flüssigen Benzinkohlenwasserstoffen an der Tieftemperaturkolonne und Analyse der

erhaltenen Gasfraktionen.

4. Destillation der gesamten flüssigen Kohlenwasserstoffe an der Jantzenkolonne (C_5-C_8 unter Normaldruck, C_9-C_{12} im Vakuum bei 20-40 mm). Es werden die Siedekurven aufgestellt. Die einzelnen Fraktionen werden gewogen.
5. Von den Fraktionen C_5-C_{12} werden Mol.-Gew., Jodzahl und Brechungsindices (n_D^{20}) bestimmt.
6. Hydrierung des nach der Probeentnahme durch Zusammengliessen der einzelnen Fraktionen wiederhergestellten Gesamtproduktes am Platinkontakt.
7. An den hydrierten Produkten werden die gleichen Untersuchungen vorgenommen, wie unter 4. und 5. beschrieben.

I. Die Aufarbeitung der normalen Syntheseprodukte.

Die Analysen des Synthesegases, des Endgases und der an der Tieftemperaturkolonne erhaltenen Fraktionen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zeigt die Tabelle 15.

Tabelle 15.

	Synthesegas		Endgas		Kohlenwasserstoffe	
	363	ltr 440	179 /hr	umger.	C_3	C_4
CO_2	0,3	0,2	2,6	0,65	0,0	0,0
C_4	-	-	-	-	0,4	0,5
C_3	-	-	-	-	16,0	38,6
C_2	-	-	4,0	1,0	1,8	0,3
O_2	0,1	0,1	0,4	0,1	2,2	0,2
CO	34,4	31,7	20,8	5,2	0,7	0,4
H_2	56,2	58,4	25,9	6,5	0,6	0,7
CH_4 -Homol.	0,4	0,4	10,5	2,6	73,3	57,3
N_2	8,6	9,2	35,7	8,9	5,0	2,0
C-Zahl	-	-	1,2	-	2,9	3,9
					3000	5050 com

Die Ausbeuten der normalen Synthese zeigt Tabelle 16.

Tabelle 16.

Wasser	g	165,0
Benzin	g	40,5
Öl	g	57,6
Gasförmige K.W.Stoffe		
$C_2 - C_4$	g	18,5
Gesamt-K.W.St.g		116,6

Aus dem CO-Umsatz, der aus der Eingangs- und Endgasanalyse hervorgeht, lässt sich folgende Berechnung der Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen ausschliesslich Methan, das aus der Endgasanalyse ermittelt wird, ausführen. Tabelle 17.

Tabelle 17.

a) Kohlenstoffbilanz.

CO-Einsatz	(363.34,4)	117 ltr
	(440.31,7)	146 ltr
Gesamt-CO-Einsatz		263 ltr
CO im Endgas	(20.8.179)	37 ltr
CO-Umsatz		226 ltr
Für CH_4 -Bildung an CO verbraucht		
	(18,8-3,2)	15,4 ltr
Für CO_2 -Bildung an CO verbraucht		
	(4,7 - 2,0)	2,7 ltr
CO in höhere Kohlenwasserstoffe überführt		207,9 ltr
207,9/24 = Mol CO		8,65 Mol
Da 1 Mol CO = 14 g CH_2 beträgt die		
Theoretische Ausbeute	(8,65.14)	121,0 g CH_2
gefundene Ausbeute	(Tabelle 16)	116,6 g CH_2
Die Differenz	von	4,4 g

ist für am Kontakt haften bleibendes Paraffin in Rechnung zu stellen, da der Kontakt erfahrungsgemäss pro obm Synthesegas ca 5 - 8 g Paraffin zurückhält, die man z.B. durch Extraktion des gebrauchten Kontaktes mit Benzol oder Ähnlichem gewinnen kann.

b) Sauerstoffbilanz.

CO-Umsatz	226 ltr
CO in CO ₂ umgesetzt	2,7 ltr
Für die Bildung von Wasser sind demnach einzusetzen (226 - 2.2,7)	220,6 ltr CO
220,6/24 = Mol CO	9,2 Mol
Berechnete Wasserbildung (9,2.18) =	166,0 g
gefundene Wasserbildung (Tabelle 16)	165,0 g

Die folgende Tabelle 18 zeigt die Aufteilung der Ausbeuten auf die einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen. Dabei ist der Methan-, C₃- und C₄- Wert aus den Gasanalysen berechnet. Die C₂-Fraktion steckt mit in der Propanfraktion, sie ist so gering, dass sich eine genauere Analyse in dieser Untersuchung erübrigt. Die flüssigen Fraktionen wurden direkt gewogen. Da von der erhaltenen Menge an Öl und Benzin in Höhe von 98,1 g nur 90,4 g zur Destillation gelangten wurden für die Berechnung der absoluten Ausbeuten der einzelnen Fraktionen die Gewichte der Destillate mit 98,1/90,4 multipliziert.

Tabelle 18.

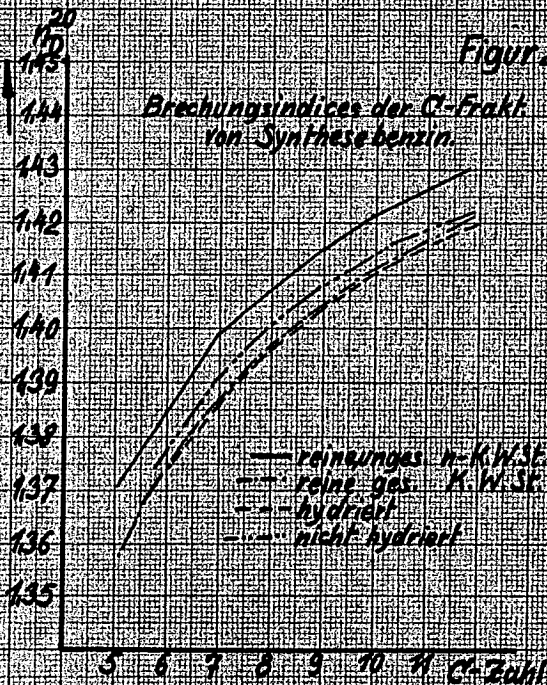
	g Destillat	g absol. Ausbeute	Gew. % d. Gesamtausbeute
C ₁	-	11,0	8,6
C ₂	-	-	-
C ₃	-	5,12	4,0
C ₄	-	13,4	10,5
C ₅	20,0	21,7	17,0
C ₆	11,8	12,8	10,0
C ₇	7,9	8,58	6,75
C ₈	8,0	8,69	6,8
C ₉	5,1	5,54	4,35
C ₁₀	5,7	6,18	4,8
C ₁₁	4,3	4,55	3,55
C ₁₂	4,2	4,55	3,55
Rest	23,4	25,4	20,00
	90,4	127,62	100,00

} gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe

772

Figur 24

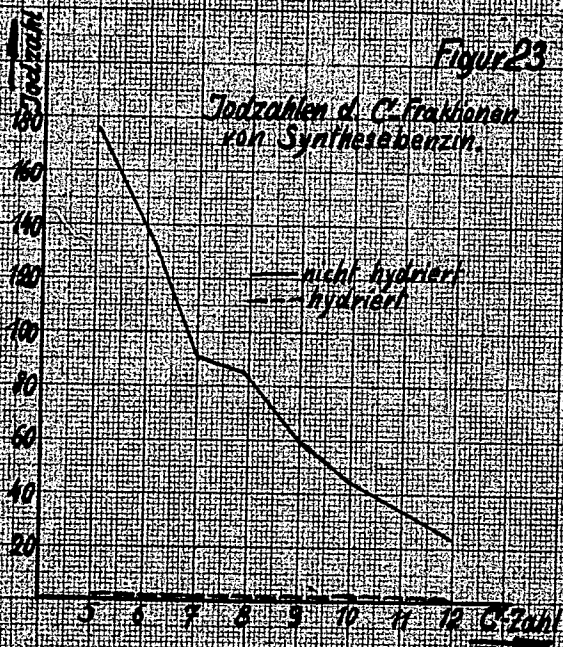
Brechungsindices der C-Frakt.
von Synthesebenzin.



773

Figur 23

Todzahlen d. C-Fractionen
von Synthesebenzin.



771

Figur 22

Mol-Gewichte der C₁-Fraktionen
von Synthesebenzin.

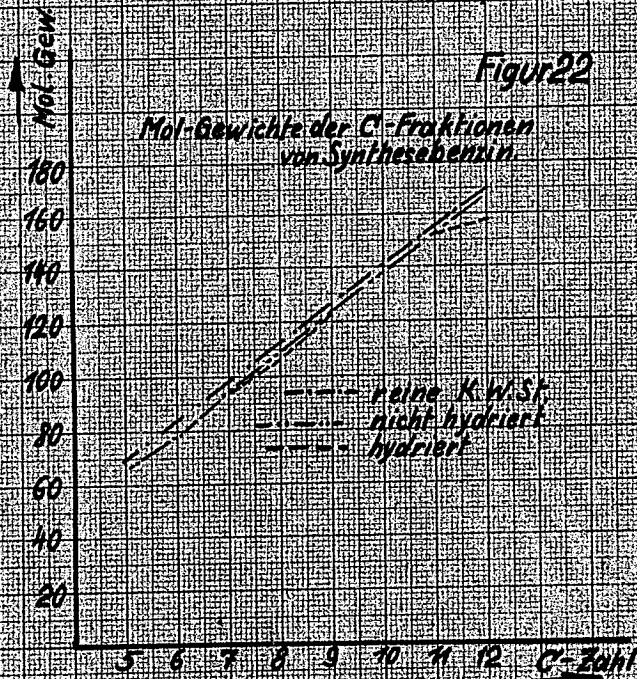
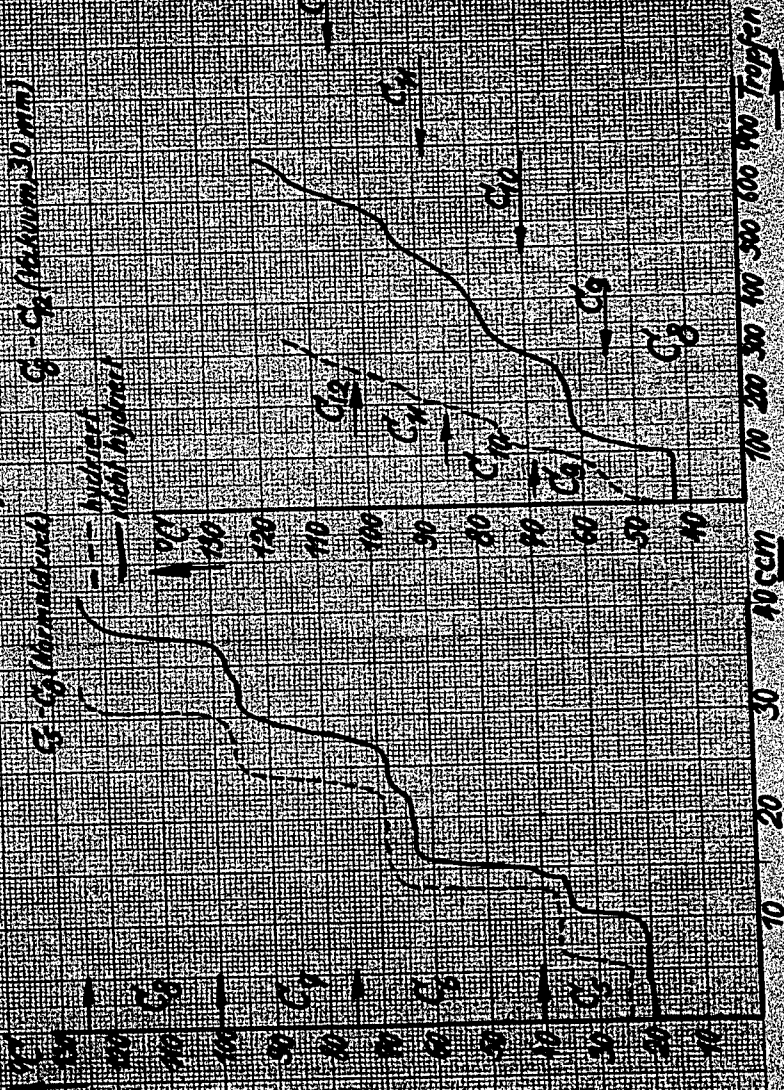


Figure 25

Siedeverlauf von Synthesolebenzin



Die Mol.-Gewichte, Brechungsindices und Jodzahlen der flüssigen Fraktionen sind in Tabelle 19 niedergelegt und in den Figuren 22, 23 und 24 veranschaulicht. Figur 25 zeigt die Siedekurve des nicht hydrierten und des hydrierten flüssigen Reaktionsproduktes der Normal-synthese.

T a b e l l e 19.

Fraktion	Mol.-Gew.		Jodzahl		Brechungsindex	
	nicht hydriert	hydriert	nicht hydriert	hydriert	nicht hydriert	hydriert
C ₅	66,5	66,4	178	0,0	-	-
C ₆	79,5	79,3	139	0,0	1,3781	1,3743
C ₇	95,7	97,3	92	0,0	1,3923	1,3864
C ₈	110,0	108,5	85	0,0	1,4017	1,3968
C ₉	124,9	125,0	60,	0,7	1,4088	1,4042
C ₁₀	139,7	139,0	45	1,3	1,4140	1,4108
C ₁₁	154,5	155,0	34	0,0	1,4188	1,4159
C ₁₂	167,5	159,2	24	1,9	1,4227	1,4198
Rest	232,5	236,2	-	-	1,4366	-

Aus den Mol.-Gewichten geht hervor, da sie gleichmässig den theoretischen Werten in den nicht hydrierten und hydrierten Fraktionen sehr nahe kommen, dass die Trennung der Fraktionen genügend vollständig gelungen ist. Da die Brechungswerte der hydrierten Fraktionen die der theoretischen Werte für die entsprechenden gesättigten n-Kohlenwasserstoffe sind, kann man sicher sein, dass das Produkt zum grössten Teil aus n-Kohlenwasserstoffen besteht. Es gibt wohl in den einzelnen Fraktionen Isomere, die zum Teil höhere, zum Teil niedrigere Brechungswerte besitzen, sodass ein Vorhandensein gleicher Teile dieser Isomeren am Brechungsindex nicht erkennbar wäre. Es soll auch in keiner Weise die bekannte Tatsache bestritten werden, dass verzweigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Für die hier vorgenommene Untersuchung kam es aber lediglich darauf an, die Unterschiede in den normalen Syntheseprodukten einerseits und den mit Butylenzusatz andererseits erhaltenen Produkten festzustellen. Hier kann man aber nicht erwarten, dass bei Zusatz von Butylen, wenn schon mehr verzweigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden, nur solche Isomere entstehen deren Brechungsindices zur Hälfte um soviel höher liegen, wie die der anderen Hälfte niedriger liegen als die der n-Kohlenwasserstoffe.

Die Jodzahlen der hydrierten Fraktionen zeigen dazu, dass der Einfluss der ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf den Brechungswert auf jeden Fall ausgeschaltet ist. Dass der überwiegende Teil der Produkte aber n-Kohlenwasserstoffe darstellt geht auch aus der Siedehöhe der einzelnen Fraktion hervor. Einen grösseren Gehalt an verzweigten Kohlenwasserstoffen kann man nach diesen Untersuchungen nur in der C_6 -Fraktion vermuten. Es wurde schon mehrmals beobachtet, dass in dieser Fraktion kleinere Treppen mit niedrigerem Siedepunkt auftreten, die fraktion also weniger einheitlich siedete (Siehe Siedekurve Figur 25, nicht hydriertes Produkt, zwischen 60 und 70° C). Auf diese Erscheinung wird später noch zurückzukommen sein.

In Figur 26 ist nun die prozentuale Zusammensetzung der Produkte der normalen Synthese an den einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen aufgetragen. Sie entspricht insofern nicht den Angaben von Martin (Figur 1², Seite 2) als dort festgestellt wird, dass nach einem Maximum bei C_5/C_6 ein kontinuierliches Abfallen der Anteile höherer Kohlenwasserstoffe die Charakteristik der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches ist. Denn nach Figur 26 scheint es doch so, dass nach dem Maximum bei C_5/C_6 der prozentuale Abfall der Anteile mit steigender C-Zahl nicht kontinuierlich sondern stufenweise fortschreitet. Man könnte den Grund für das Zutagetreten dieser Erscheinung vielleicht in einer grösseren Trennschärfe suchen, vielleicht liegt er aber auch nur in der Tatsache begründet, dass hier ein Produkt zur Destillation gelangte, dass in einem einzigen Versuch erhalten wurde, denn es ist immerhin möglich, dass, wenn man Durchschnittsprodukte aus vielen Öfen verschiedenen Kontaktalters, eventuell auch noch aus einem Mehrstufensynthesebetrieb destilliert diese Unterschiede verwischt werden, weil die absoluten Anteile der einzelnen Fraktionen von diesen Bedingungen abhängig sind.

Der zu dem vorstehenden Versuch gehörige Parallelversuch mit Butylenzusatz könnte infolge Zerstörung eines Gefässes mit dem Benzinhalt nicht aufgearbeitet werden.

II. Ein zweiter quantitativer Vergleichsversuch mit und ohne Zusatz von Butylen zum Synthesegas.

Es wurde daher ein neuer Versuch angesetzt, dessen Verlauf im folgenden in der gleichen Weise wie der eben geschilderte graphisch und tabellarisch wiedergegeben ist. Die Versuchsanordnung war genau die gleiche wie bisher. Es wurde noch mit derselben Kontaktfüllung gearbeitet. Der Kontakt war lediglich ca 200 Betriebsstunden

Alter. Die Versuchstemperatur betrug 189°C.

In Tabelle 20 und Figur 27 sind die Synthesegas- und Endgas-
mengen sowie die Kontraktion von Stunde zu Stunde eingetragen.
Das Endgas wurde hier natürlich auch hinter der Aktiv-Kohle ge-
messen.

Tabelle 20.

Versuchs- Stunden	Synthesegas, ltr		Endgas		Kontraktion %	
	I	II	I	II	I	II
0	000,0	000,0	000,0	000,0	0,0	0,0
1	27,0	27,0	3,2	6,4		
2	52,5	52,3	7,0	11,5		
3	77,0	77,0	11,0	14,6		
4	101,5	101,7	15,2	18,6		
6	149,4	149,4	24,3	26,3	83,7	82,4
7	173,8	174,0	29,0	31,0		
8	198,5	198,2	33,8	35,7		
9	221,0	220,0	38,4	40,1		
10	247,4	247,4	43,9	45,6		
11	270,8	271,3	49,2	50,4		
12	297,7	298,1	55,4	55,7	81,4	81,3
13	323,4	324,5	61,2	60,8		
15	370,5	371,9	72,0	70,6		
17	419,8	420,5	83,6	81,6	80,0	80,8
19	468,4	466,8	94,9	92,0		
21	518,3	515,6	106,6	103,2		
23	567,2	565,1	117,9	115,6		
25	617,5	617,8	129,6	128,2		
27	665,8	665,3	138,8	139,2		
28	686,8	688,9	144,8	144,6		
30	732,7	734,2	155,0	154,5		
30,5	746,0	747,0	157,8	157,6	78,9	78,9

I = normale Synthese

II = Synthese mit Butylenzusatz.

Tabelle 21 enthält sämtliche Eingangs-, Endgas- und Kohlenwasserstoffanalysen.

T a b e l l e 21.

1. Normale Synthese.

	Synth. Gas	Endgas		Kohlenwasserstofffraktionen			
		Durchschnitt	umger.	C ₂	C ₃	C ₄	C ₄
CO ₂	0,2	8,7	1,8	1,2	0,0	4,0	0,5
C ₄	-	-	-	-	0,3	0,4	0,0
C ₃	-	-	-	-	15,8	28,7	9,6
C ₂	-	0,1	-	0,3	1,4	0,2	0,1
O ₂	0,2	0,6	0,1	15,4	2,7	0,1	14,6
CO	31,2	9,3	1,9	0,4	0,8	0,4	0,2
H ₂	59,1	21,9	4,6	0,1	0,6	0,6	0,1
CH ₄ hom.	0,5	16,6	3,5	66,1	71,8	53,2	21,0
N ₂	8,0	42,8	9,0	16,5	6,6	2,4	54,0
C-Zahl	1,0	-	1,0	2,03	2,97	3,87	4,0
Liter	746	157,8	-	0,61	3,2	6,9	0,6

2. Synthese mit Butylenzusatz.

	Synth. Gas	Endgas		Kohlenwasserstofffraktionen					Einges. Butylen
		Durchschnitt	umgerechn.	C ₂	C ₃	C ₄	C ₄	C ₄	
CO ₂	0,2	8,7	1,8	16,1	54,8	0,4	0,4	0,5	0,4
C ₄	-	-	-	-	-	19,4	43,3	4,3	97,5
C ₃	-	-	-	-	6,6	-	-	-	-
C ₂	-	0,1	-	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
O ₂	0,2	0,8	0,2	7,5	0,6	0,1	12,4	15,4	0,0
CO	31,2	9,2	1,9	1,2	0,0	0,2	0,0	0,5	0,0
H ₂	59,1	22,1	4,7	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0
CH ₄ hom.	0,5	16,4	3,4	61,6	33,9	78,5	28,9	9,2	0,3
N ₂	8,8	42,7	9,0	13,2	3,8	1,0	14,8	60,5	1,5
C-Zahl	1,0	-	-	1,8	2,9	3,9	4,0	4,0	4,0
Liter	747	157	-	0,6	9,2	7,56	0,7	0,6	16,80

D Die Ausbeuten in den beiden Synthesen zeigt Tabelle 22.

Tabelle 22.

		Normale Synthese	Synthese m. Butylenzusatz
Wasser	g	146	145
Öl	g	45,4	46,5
Benzin	g	32,0	57,0
Öl + Benzin	g	77,4	103,5
Gasförmige			
K.W.-St. C_2-C_4	g	20,4	37,3
Gesamtausbeute	g	97,8	140,8

Für die Berechnung der theoretischen Ausbeute ist in Tabelle 23 die Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz aufgestellt.

Tabelle 23.

a) Kohlenstoffbilanz.

	Normale Synthese	Synthese m. Butylenzusatz
CO-Einsatz	(746.0,312) = 233 ltr	(747.0,312) = 233 ltr
CO im Endgas	(157.0,093) = 14,6 ltr	(157.0,092) = 14,4 ltr
CO-Umsatz	218,4 ltr	218,6 ltr
Für d. CH_4 -Bildg verbraucht	(26,2- 3,7) = 22,5 ltr	(25,8- 3,7) = 22,1 ltr
Für d. CO_2 -Bildg verbraucht	(13,7- 1,5) = 12,2 ltr	(13,7- 1,5) = 12,2 ltr
In höhere K.W.St. überführt	183,7 ltr	184,3 ltr
CO in Mol (1 Mol = 24 ltr)	7,65	7,7
Theoretische Ausbeute (1 Mol = 14 g CH_2)	107,0 g	108,0 g
Gefundene Ausbeute	97,8 g	98,8 g

Die Differenz zwischen theoretischer und gefundener Ausbeute ist für am Kontakt haften bleibendes Paraffin in Rechnung zu stellen.

b) Sauerstoffbilanz.

	Normale Synthese	Synthese m. Butylenzusatz
CO-Umsatz(ohne CO ₂ -Bildung)	194,0 ltr	194,2 ltr
CO-Umsatz in Mol	8,1	8,1
Wasserbildung(8,1.18)	146,0 g	146,0 g
Gefundenes Wasser (Tab.22)	146 g	145 g

Die Tabelle 24 zeigt die Aufteilung der Ausbeuten auf die einzelnen Kohlenwasserstoffaktionen. Die Gewichte für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden wiederum aus den Gasanalysen berechnet. Für die Berechnung der absoluten Ausbeuten der einzelnen Fraktionen gilt das für Tabelle 18 Gesagte.

Tabelle 24.

	Normale Synthese			Synthese m. Butylenzusatz		
	Destillat	absol. Ausbeute	Gew. %	Destillat	absol. Ausbeute	Gew. %
C ₁	(22,5 ltr)	16,1	14,0	(22,1 ltr)	15,8	10,0
C ₂	-	0,5	0,4	-	0,5	0,3
C ₃	-	5,5	4,8	-	7,8	4,95
C ₄	-	14,9	13,0	-	29,5	18,80
C _{5a}	10,6	10,9	9,5	36,3	36,9	23,5
C _{5b}	3,3	3,4	3,0	4,1	4,2	2,70
C ₆	7,0	7,2	6,3	7,7	7,8	4,95
C ₇	6,1	6,3	5,5	6,9	7,0	4,45
C ₈	6,2	6,4	5,5	6,9	7,0	4,45
C ₉	5,2	5,4	4,7	5,3	5,4	3,45
C ₁₀	5,2	5,4	4,7	5,3	5,4	3,45
C ₁₁	4,5	4,6	4,0	4,2	4,2	2,7
C ₁₂	4,3	4,4	3,8	4,2	4,2	2,7
Rest	22,6	23,4	20,4	21,0	21,4	13,6
Sa.	75,0	116,6	100,0	101,9	157,1	100,0

Die Mol.-Gew., Brechungsindices und Jodzahlen sind in Tabelle 25 niedergelegt und durch die Figuren 28, 29 und 30 veranschaulicht.

Tabelle 25.

782

	Molekulargewicht			Jodzahl			Brechungsindices		
	nicht hydr.	hydr.	hydr.	nicht hydr.	hydr.	hydr.	nicht hydriert	hydriert	hydr.
	I	II	II	I	II	II	I	II	II
5a	-	-	-	148,0	216,8	1,8	-	-	-
5b	67,0	68,0	65,2	132,0	138,3	1,5	1,3645	1,3645	1,3590
6	79,9	80,2	81,1	99,4	110,6	1,4	1,3802	1,3825	1,3710
7	95,4	95,6	96,1	78,3	86,4	2,4	1,3903	1,3923	1,3874
8	109,3	108,2	110,0	59,2	62,7	2,7	1,3998	1,4015	1,3961
9	124,6	124,0	123,9	36,5	41,5	1,7	1,4071	1,4077	1,4059
10	141,0	140,0	138,0	25,4	26,8	1,7	1,4127	1,4133	1,4122
11	152,8	151,0	152,1	19,1	20,0	1,2	1,4174	1,4186	1,4178
12	164,4	163,2	163,7	14,1	14,6	0,9	1,4218	1,4225	1,4211
Rest	-	-	-	3,8	4,1	0,5	-	1,4364	1,4349

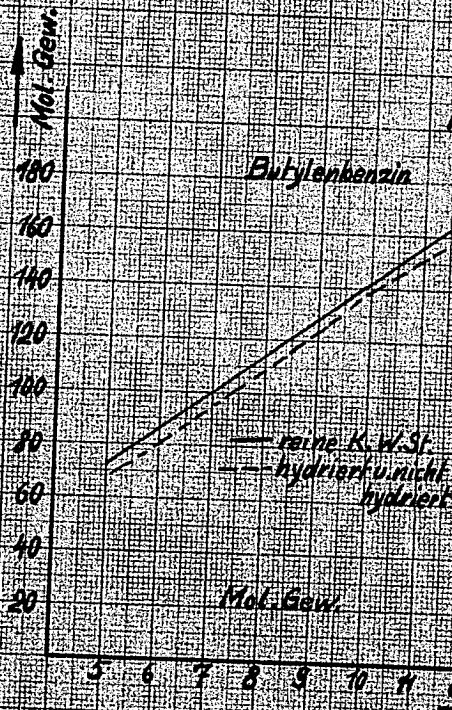
I = Normale Synthese

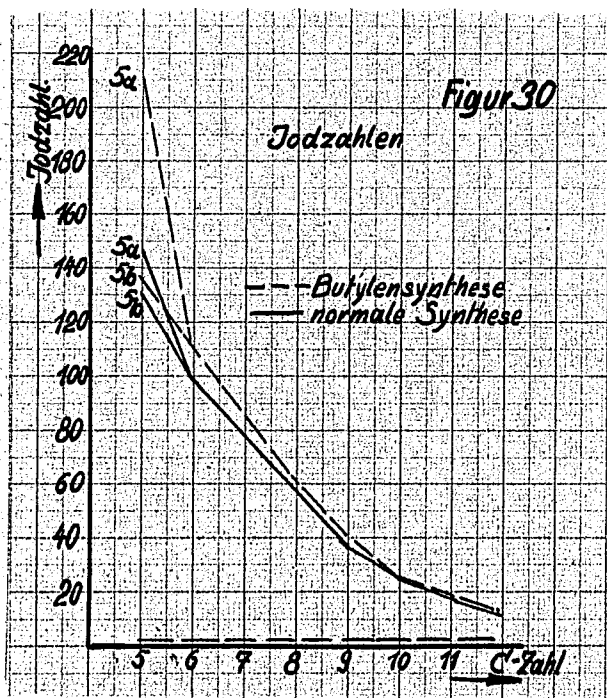
II = Synthese m. Butylenzusatz

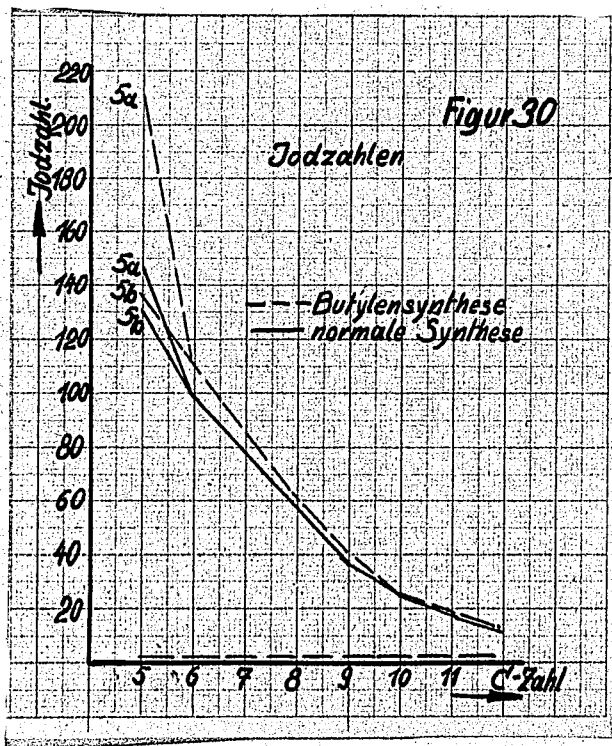
Figur 31 zeigt die Siedekurven der Butylenprodukte. Auf die Hydrierung des normalen Syntheseproduktes wurde in diesem Versuch verzichtet, da keine grundsätzlich neuen Ergebnisse zu erwarten waren, und auf die Hydrierung des Produktes aus dem vorigen Versuch verwiesen werden kann.

Figur 32 zeigt graphisch die Gegenüberstellung der Verteilung der Ausbeute auf die einzelnen Fraktionen. Die stufenweise Abnahme der Anteile mit steigender C-Zahl wurde auch hier wiedergefunden. Man sieht aus der Gegenüberstellung, dass der grösste Teil des Butylens, welches in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt wurde, in die C₅-Fraktion gegangen ist. Darüber hinaus ist ein geringer Zuwachs der Fraktionen C₆ - C₈ festzustellen. C₉ und C₁₀ sind gleich gross. Mit weiter steigender C-Zahl sind die Fraktionen im mit Butylenzusatz erhaltenen Gemisch kleiner als die der normalen Synthese. Daraus lässt sich schliessen, dass ein grosser Teil der Primärprodukte von dem eingesetzten ^{Butylen} abgefangen und zum Aufbau hauptsächlich in die C₅-Kohlenwasserstoffe verbraucht wird. Die Folge davon ist, dass allgemein eine geringere Bildung höherer Kohlenwasserstoffe stattfindet, die zum Teil aber eben durch den Aufbau aus dem zusätzlichen Butylen wieder wett-

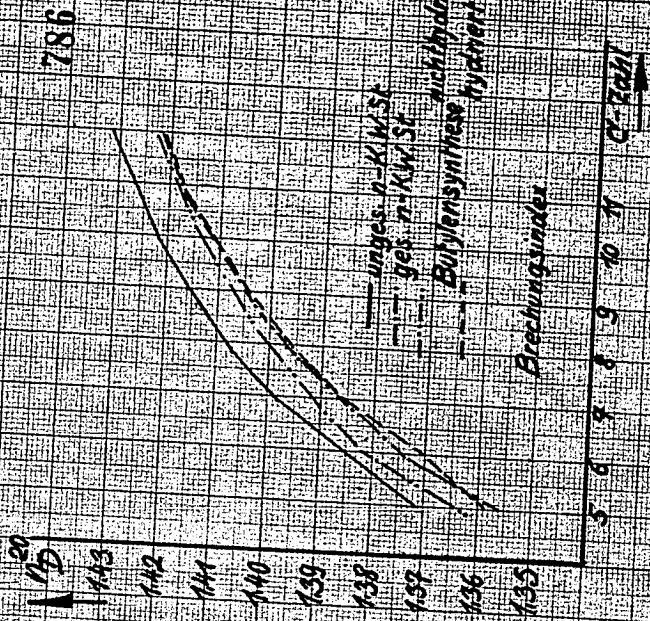
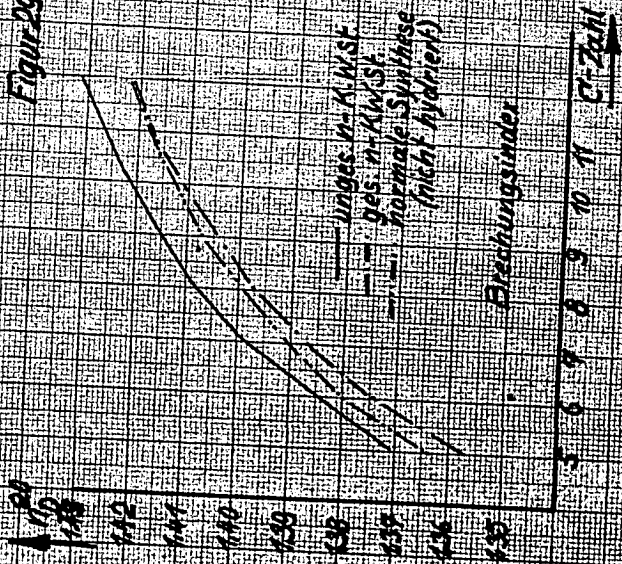
Figur 28







Figur 20



786

787

gemacht worden sein kann. Bei C_9 und C_{10} gleichen sich demnach zusätzlicher Aufbau aus Butylen und Minderausbeute aus der normalen Syntheseproduktin aus. Darüber hinaus ist die Minderausbeute grösser als der zusätzliche Aufbau. Man kann daher vielleicht annehmen, dass eine fortschreitende Anlagerung von CH_2 -Radikalen eine der charakteristischen Reaktionen für den Aufbau auch der normalen Syntheseprodukte darstellt.

Den Umsatz des Butylens in die einzelnen Fraktionen höherer C-Zahl zeigt bruttomässig die folgende Berechnung:

Die Gesamtausbeute von C_4 bis zum Ende der flüssig erhaltenen Kohlenwasserstoffe ist bei der normalen Synthese 92,3 gr

bei der mit Butylenzusatz betriebenen 133,0 gr

Die Differenz von 40,7 gr stellt den Butyleneinsatz dar. An Butylen bzw. Butan werden zurückerhalten:

(29,5 - 14,3) -Tabelle 24- 14,6 gr

Daher wurden umgewandelt (40,7-14,6) 26,1 gr = 64 Gew.% C_4H_8

Diese Umwandlung verteilt sich wie folgt:

C_5	(41,1 - 14,3) =	26,8 gr	=	66	Gew.%
C_6	(7,8 - 7,2) =	0,6 gr	=	1,5	Gew.%
C_7	(7,0 - 6,3) =	0,7 gr	=	1,7	Gew.%
C_8	(7,0 - 6,4) =	0,6 gr	=	1,5	Gew.%
Summe der Mehrausbeute bis C_8				70,7	Gew.%
Minderausbeute über C_8 =				6,4	Gew.%

Der Butylenumsatz in flüssige Kohlenwasserstoffe

beträgt daher praktisch = 64,3 Gew.%

Die Fraktionen 5a sind Zwischenfraktionen. Sie gehen ohne scharfen Siedepunkt bei der Destillation über (bis ca. + 30° C). Diese Fraktion konnte eventuell noch gelöstes Butylen bzw. Butan enthalten. Vielleicht waren auch die niedrigersiedenden Iso-Pentene oder - Pentane vorhanden. Für die Bestimmung des Umwandlungsgrades des Butylen war es aber von Bedeutung diese Zusammensetzung zu kennen. Es wurde daher eine Verbrennungsanalyse dieser Fraktion ausgeführt, um festzustellen, ob C_4 -Kohlenwasserstoffe in beträchtlichen Mengen noch in der Fraktion vorhanden sind. Die C-Zahlbestimmung im Orsat-

apparat (wie bei der Gasanalyse ausgeführt) brachte den Wert von 4,75. Demnach bestände die Fraktion zu 75% aus C_5 -Kohlenwasserstoffen und zu 25 % aus C_4 -Kohlenwasserstoffen. Zur genaueren Bestimmung dieses Wertes, wurde die gleiche Analyse im Orsatapparat, aber über Quecksilber als Sperrflüssigkeit ausgeführt, um CO_2 -Absorptionen im Sperrwasser auszuschliessen. Diese Analyse ergab in einer Doppelbestimmung den Wert von 4,9. Daraus ergibt sich ein Gehalt von ca 10 % C_4 - Kohlenwasserstoffen in der Fraktion 5a des mit Butylenzusatz erhaltenen Produktes.

Als weitere Methode zur Analyse dieser Fraktion wurde dann die Raman-Spektralanalyse eingesetzt.

Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente der G.H.-Spektrograph von Steinheil und zwar mit der mittleren Optik. Die Dispersion betrug 20 Å/mm im Blau, bei einem Kollimatoröffnungsverhältnis 65/650 und einem Kameraobjektiv der Lichtstärke 65/255. Die Belichtung erfolgte mit einer Spezial-Raman-Beleuchtungskammer von Zeiss¹⁾ u. im übrigen mit einer bei A.Simon und Mitarbeitern²⁾ beschriebenen Apparatur. Als Filter wurde das Blaufilter O von Zeiss angewandt, dass nur die Linie 4358 in zur Anregung genügender Stärke durchliess. Zur Ausmessung der Spektren wurde der kleine Abbé'sche Komparator von Zeiss benutzt. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 4 und 48 Stunden. Als Platten wurde Agfa Isochrom gewählt. Die Photometrierung wurde im grossen registrierenden Photometer von Zeiss vorgenommen.

Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Fraktion 5a des mit Butylenzusatz erhaltenen Produktes sind in Tabelle 26 und Figur 33 zusammengestellt.

T a b e l l e 26.

Nr.	Intensität	$\Delta \nu$ in cm^{-1}	Nr.	Intensität	$\Delta \nu$ in cm^{-1}
1	1	341	12	5	1066
2	3	399	13	4	1139
3	3	437	14	0	1168
4	1	724	15	0	1250
5	289	789	16	4	1302
6	6	830	17	10	1449
7	3	931	18	2	2739
9	2	949	19	4	2784
10	2	979	20	3	2870
11	1	1029	21	8	2939
			22	8	2968

1) Beschrieben bei J. Damaschun, Z. phys. Chem. Abt. B. 16 (1932) 81.

2) A. Simon u. Mitarbeiter, Z. angew. Chem. 51 (1938) 783, 808, Z. Anorg. u. allgem. Chem. 230 (1937) 308, Z. Elektrochem. 41 (1935) 293

In der Figur sind zum Vergleich die in der Literatur¹⁾ angegebenen Frequenzen, für die in Substanz untersuchten einzelnen Kohlenwasserstoffe mit eingezeichnet. Wie man daraus ersieht besteht die Fraktion in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der C-Zahl-Bestimmung in der Hauptsache aus C₅-Kohlenwasserstoffen. Aus dem Raman-Spektrum konnten folgende Individuen identifiziert werden:

1. n-Pentan, 2. Methylbutan, 3. Tetramethylmethan, 4. n-Butan.

Alle im Raman-Spektrum mit genügender Intensität auftretenden Linien sind diesen Kohlenwasserstoffen zuzuordnen. Die Hauptmenge dürften nach der Intensität der Linien (siehe das Photogramm) das n-Pentan und n-Butan ausmachen. Es ist aber auch sicher, dass Methylbutan und Tetramethylmethan, wenn auch in wesentlich geringeren Mengen, vorhanden sind. Es ist das insofern wesentlich, als nach einer Privatmitteilung von H. Koch, K.W.J.f. Kohleforschung, Mülheim die Bildung von iso-C₅-Kohlenwasserstoffen aus strukturellen Gründen bisher als sehr unwahrscheinlich angesehen wird.²⁾ Um hier quantitative Angaben zu machen reicht aber das vorliegende Material nicht aus.

Es war daher für die Beurteilung des Gehaltes an C₄-Kohlenwasserstoffen zur Berechnung des Umsatzes des eingesetzten Butylens in C₅-Kohlenwasserstoffe die Verbrennung der Fraktion 5a über Quecksilber als Sperrflüssigkeit im Orsatapparat massgebend.

Die auf Seite 66 errechnete Umwandlung des Butylens in C₅-Kohlenwasserstoffe besitzt daher einen Unsicherheitsfaktor von 10 %.

III. Die Untersuchung auf sauerstoffhaltige Reaktionsprodukte.

Da sich in den Produkten, die mit Äthylen-, Propylen- und Butylenzusatz erhalten worden waren, keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein grösserer Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen als in den Produkten der normalen Synthese ergeben hatten, wurde, um sicherzugehen, sowohl von den Vergleichsprodukten des Äthyleneinsatzes wie auch des Butyleneinsatzes eine Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes gemacht.³⁾ Als Ergebnis dieser Analysen ist festzustellen, dass die Produkte in allen Fällen nur Kohlenwasserstoffe enthielten. Wäre 1%, angenommen Äthylalkohol, in dem Reaktionsprodukt vorhanden, müssten ca 0,3 % Sauerstoff gefunden werden. Da die Genauigkeit der Mikroanalyse mit 0,15 % angegeben wird, müsste sich also aus der Differenzbestimmung zwischen C- und H-Gehalt einerseits und der Einwaage

1) Landolt-Börnstein, 5. Aufl. III. Erg.-Bd. Springer, Berlin, (1935) 952

2) Siehe Seite 24 über das Auftreten von iso-C₄-Kohlenwasserstoffen.

3) Herrn Prof. Dr. M. Boetius, Dresden danke ich nochmals für diese freundlicherweise ausgeführten Mikroanalysen.

andererseits ein Auftreten von grösseren Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen durchaus sicher nachweisen lassen. Nach den in der Tabelle 27 angegebenen Analysen der untersuchten Produkte ist daher mit Sicherheit anzunehmen, dass solche unter den Bedingungen der im vorstehenden durchgeführten Synthese nicht vorhanden sind. Bei höhermolekularen organischen Sauerstoffverbindungen mit nur 1 O-Atom wird die Genauigkeit des Nachweises wohl etwas geringer, Smith und Mitarbeiter geben aber selbst an, dass ihre Sauerstoffverbindungen unter 100° sieden. Sehr viel grössere Moleküle können diese dann aber nicht besitzen.

T a b e l l e 27.

Untersuchung der Produkte aus	% Kohlen- stoff.	% Wasser- stoff	Summe % Kohlenstoff u. Wasserstoff
<u>Äthylenversuch</u>			
a) ohne Äthylen- zusatz	84,80	15,25	100,05
b) mit Äthylenzusatz	84,57	15,41	99,98
<u>Butylenversuch</u>			
a) ohne Butylen- zusatz	84,80	15,35	100,15
b) mit Butylen- zusatz	84,56	15,62	100,18

IV. Über die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der C₆-Fraktion.

Bei der Destillation der Produkte aus dem letzten quantitativen Versuch mit Butyleneinsatz wurde in der Fraktion der C₆-Kohlenwasserstoffe nach der Hydrierung festgestellt, dass das Produkt nicht mehr einheitlich ist, sondern bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des n-Hexans zum Teil überging. Da auch der Brechungswert dieser Fraktion von dem des n-Hexans abweicht, konnte man vermuten, dass hier eine andere Zusammensetzung der Fraktion vorliegt. Es wäre möglich, dass z.B. ungesättigte iso-C₆-Kohlenwasserstoffe mit dem ungefähren Siedepunkt des n-Hexen bzw. n-Hexan nach der Hydrierung soviel tiefer sieden, dass sie als Fraktion

gesondert übergehen und ausserdem als gesättigte Körper einen niederen Brechungswert besitzen als das n-Hexan. Es war andererseits aber auch möglich, dass bei Zusatz von Butylen überhaupt mehr Isokohlenwasserstoffe in der Synthesereaktion gebildet werden.

Die Ramanspektroskopische Untersuchung dieser C_6 -Fraktion einmal der Synthese ohne und einmal mit Butylenzusatz durch J. Goubeau¹⁾, Universität Göttingen, ergab in beiden Proben die Anwesenheit verschiedener iso-Hexane (es wurden die hydrierten Fraktionen untersucht) vornehmlich wohl 2- und 3-Methylpentan. Aus den Untersuchungen ist es auch wahrscheinlich, dass diese Isohexane in dem mit Butylenzusatz erhaltenen Produkt etwas stärker vertreten sind. Gleichzeitig wurde in der Probe auch ein geringer Gehalt an Pentan gefunden, auf den dann wohl hauptsächlich die Erniedrigung des Brechungswertes dieser Fraktion zurückzuführen wäre.

M. Die Verflüssigung gasförmiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Mitteldrucksynthese.

Zum Schluss des experimentellen Teils sei noch eine Versuchsreihe erwähnt, die bei Anwendung von Druck (5 - 15 atü) Gasol am Co-Kontakt in die Verflüssigungsreaktion einsetzte. Es ist schwierig hier vergleichbare Werte über längere Zeit zu erhalten, da sich die Zusammensetzung der Produkte am Co-Kontakt mit der Betriebsdauer unter Druck sehr schnell ändert. Man erhält schon nach kurzer Betriebsdauer sehr viel Paraffin in den Endprodukten. Auch das Verhältnis von Öl zu Benzin verändert sich laufend. Ausserdem wird die gewichtsmässige Ausbeutebestimmung bei festen bzw. vaselineähnlichen Reaktionsprodukten für solche Berechnungen zu ungenau, als dass das Druckgebiet für derartige subtile Untersuchungen geeignet erschien. Rein praktisch war es aber doch von Interesse diese Verhältnisse soweit es möglich ist zu studieren. Als Ergebnis dieser Versuche wurde gefunden, dass auch unter Druck das Gasol in die flüssige bzw. feste Phase der Syntheseprodukte zu ca 50-70 % überführt wird. Die Reaktion scheint demnach nicht in besonderer Weise durch Anwendung von Druck beeinflussbar zu sein.

1) Ich danke auch an dieser Stelle Herrn Dr. Goubeau für die Ausführung der Untersuchung und die Zurverfügungstellung der Ergebnisse. Ich möchte auch noch darauf hinweisen, dass Herr Dr. Goubeau auch die von mir untersuchte C_6 -Fraktion analysiert hat und bezüglich des Vorhandenseins von Individuen die gleichen Ergebnisse fand.

G. Diskussion der Ergebnisse.

Wie in der Problemstellung ausgeführt, sollte ausgehend von einer Beobachtung, dass ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie sie in dem Gasol der Fischer-Synthese enthalten sind, beim Überleiten zusammen mit Synthesegas über den Benzinkontakt, eine weitere Veränderung im Sinne eines Aufbaus zu flüssigen Kohlenwasserstoffen erfahren, durch das Studium der in der Umwandlung entstehenden Produkte auf den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese geschlossen werden.

Dem von Franz Fischer und Hans Tropsch von Anfang an gegebenen Reaktionsmechanismus - Bildung von Metallcarbid aus CO und Kontaktmetall und nachfolgender Herauslösung des Carbidekohlenstoffs durch den Wasserstoff des Synthesegases als OH-Radikal, beim Kobaltkontakt begleitet von Wasserbildung, beim Eisenkontakt begleitet von Kohlensäurebildung - standen andere Theorien gegenüber, die die Reaktion über sauerstoffhaltige Zwischenprodukte zu erklären versuchten. Die letzteren konnten aber in keinem Fall durch überzeugende Experimente oder Untersuchungen bekräftigt werden. Dagegen liessen sich für die Fischer'sche Theorie schon eine Reihe von Bestätigungen ¹⁾²⁾ beibringen.

Auf Grund ihrer ³⁾ Beobachtungen machen Fischer und Koch "sich folgende Vorstellungen vom Chemismus der Benzinsynthese:

Kohlenoxyd und Wasserstoff werden zunächst an der Kontaktfläche absorbiert. Das CO erfährt dann an den aktiven Stellen eine chemische Fixierung unter Lockerung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Reaktionsfähiger Wasserstoff oder beim Eisenkontakt weiteres Kohlenoxyd führen den Sauerstoff in Wasser bzw. Kohlensäure über. Der in Form von Carbid gebundene Kohlenstoff wird dann durch weiteren aktivierten Wasserstoff in Form der Radikale OH-, CH₂- und CH₃- herausgelöst und diese können sich dann zu den verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffen polymerisieren, die zunächst am Kontakt adsorbiert zu betrachten sind. Mit steigender Kettenlänge wird die Desorption

1) F. Fischer u. H. A. Bahr, Ges. Abh. Kohle 8, (1929) 255.

2) H. Göthel, Grenzflächenkatalyse (von M. Kröger u. Mitarb.) Seite 67

3) F. Fischer u. H. Koch, Ges. Abh. Kohle 11 (1931/33) 520.

Nun konnte Craxford zeigen, dass bei der Fischer-Tropsch-Synthese die prä-ortho-Umwandlung nicht katalysiert wird. In den Fällen aber, wo die Fischer-Synthese Methan produziert, ist die katalysierende Wirkung des Kontaktes auch für die para-ortho-Umwandlung vorhanden. Daraus folgt, dass der chemosorbierte, also atomare Wasserstoff für die Methanbildung verantwortlich zu machen ist. Da während der normalen Kohlenwasserstoffsynthese nur wenig Methan gebildet wird, wird auch praktisch kein atomarer Wasserstoff gebildet oder nur sehr wenig.

Auf gleichem Wege kommt Craxford zu einer weiteren sehr wichtigen Feststellung. Fischer und seine Schule nahmen an, dass der Wasserstoff nicht nur Aufbaureaktionen vollzieht, sondern auch gelegentlich zuerst entstandene langkettige Paraffine hydrierend zu cracken vermag. Nach den Versuchen von Craxford ist aber auch hierfür atomarer Wasserstoff notwendig, der in der Fischer-Synthese praktisch nicht entsteht, sodass auch die hydrierende Crackung praktisch entfällt.

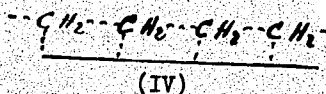
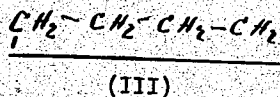
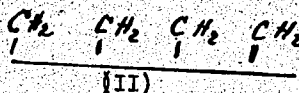
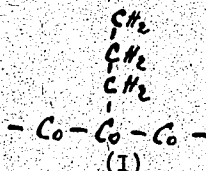
Es war auch bekannt, dass die Anwesenheit geringer Mengen von Äthylen die Umwandlung des Wasserstoff bezüglich der Einstellung des para-ortho-Gleichgewichtes verhindert. Bei der Fischer Synthese kann daher die Verhinderung dieser Umwandlung ausser durch Karbidbildung auch durch die entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe selbst eintreten. Die Carbide selbst reagieren mit molekularem Wasserstoff, und bilden dann höhere Kohlenwasserstoffe.

Da unter den Bedingungen der Fischer-Synthese das CO unter den Reaktionsteilnehmern die grösste Affinität zur Kontaktoberfläche hat, war es interessant, so schloss Craxford, dem System Äthylen zuzumischen, da dies eine gleich grosse Affinität besitzt, wie das CO und wahrscheinlich, dass das Äthylen, weil es ein reaktionsfähiger Kohlenwasserstoff ist, an der Reaktion teilnehmen wird. Aus diesem Verhalten gibt sich auch eine Erklärung für die Ergebnisse von Smith und Mitarbeiter, die Craxford bezüglich der Teilnahme des Äthylens an der Ölbildung und des Auftretens grösserer Mengen von sauerstoffhaltigen Verbindungen bestätigen konnte. Denn die grosse Affinität des Äthylens drängt das CO z.T. in eine 2. Adsorptionsschicht, wo es mit der Kontaktoberfläche nicht mehr in Berührung ist. Da das CO hier schwächer adsorbiert wird, d.h. die CO-Bindung hier weniger gelockert wird, als bei direkter Sorption, an der Kontaktoberfläche, ist es wahrscheinlich, dass der Sauerstoff als Bestandteil der entstehenden Moleküle erhalten bleibt.

1) Craxford macht hier leider keine näheren Angaben.

Diese Erklärung steht in Übereinstimmung mit dem Einfluss zunehmenden Druckes, da eine Druckzunahme keinen grossen Einfluss auf die Menge an chemisorbierten Substanzen haben kann, weil hier viel eher der an der Oberfläche vorhandene Platz eine Rolle spielen wird. Dagegen wird eine Druckzunahme die Menge von Substanzen, die von den schwächeren Kräften in der zweiten und weiteren Adsorptionsschicht festgehalten werden, ganz wesentlich vergrössert. Bei der Reaktion von CO mit H_2 verursacht die Druckzunahme das Auftreten einer vollkommen neuen Verbindungsart, nämlich von sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass diese von Reaktionen gebildet werden, die in den äusseren Adsorptionsschichten festgehaltenes Kohlenoxyd umsetzen. Daraus ergibt sich in Analogie die Erklärung für das Auftreten sauerstoffhaltiger Verbindungen bei Zusatz von grossen Mengen Äthylen zum Synthesegas.

Was den Aufbau der Fischer-Produkte aus den Primärprodukten der Synthese anbelangt, führt Crawford folgendes aus:
"Da die Kohlenstoffatome im Cobaltcarbid voneinander getrennt vorhanden sind, wird die Hydrierung des Carbids zunächst zu vereinzelten an dem Cobalt chemisorbierten CH_2 -Gruppen führen. In Gegenwart von chemisorbiertem Wasserstoff werden diese sofort zu Methan hydriert, aber in seiner Abwesenheit verbinden sie sich unter Bildung langer Paraffinketten, was mit dem Verhalten der Carbide gegen verdünnte Säuren übereinstimmt, wo auch hochkettige Paraffine gebildet werden. Im letzteren Fall ist ein schrittweises Wachsen der langkettigen Paraffine, das eine abwechselnde Reaktion von Kohlenoxyd und dann von Wasserstoff an einem Ende der Kette voraussetzt, unmöglich, da ja kein Kohlenoxyd anwesend ist. Bei dieser Sachlage kann man daher entweder annehmen, dass die langen Ketten durch Polymerisation von Methylen-gruppen gebildet werden, die chemisorbiert sind, wie in I. Statt dessen kann ein anderes, viel befriedigenderes Bild, das weniger Annahmen voraussetzt, angenommen werden, nämlich, dass eine Katalysatoroberfläche die eine grosse Anzahl von darauf adsorbierten CH_2 -Gruppen enthält, nicht nach II oder III, sondern eher nach IV wiedergegeben wird.



Man kann es sich also als ein riesiges Molekül vorstellen, von dem durch entsprechende Behandlung Bruchstücke abgetrennt werden können. Denn die Versuche zeigten, dass, wiederum mit Hilfe der para-ortho-Wasserstoffumwandlung nachgewiesen, wie schon einmal ausgeführt, Hydrierende Crackung nur bei Anwesenheit von chemisorbiertem, also atomarem Wasserstoff eintritt." Für die Fischer-Synthese folgt daraus, dass das Abbrechen von Paraffin- oder Olefinketten von der Katalysatoroberfläche oder das Abreißen von Teilstücken aus dem riesigen Molekül aus CH_2 -Gruppen an der Oberfläche auf den Angriff von chemisorbiertem Wasserstoff zurückzuführen ist. Wenn letzterer vollkommen abwesend wäre, würden feste Paraffine von Molekulargewichten unbegrenzter Grösse entstehen. Wenn nur wenig vorhanden ist, werden langkettige Kohlenwasserstoffe entstehen, und wenn viel vorhanden ist, wird Methan das einzige Produkt sein."

Diese von Craford entwickelten Vorstellungen befinden sich, soweit sie die Chemisorption des CO, die Carbidbildung und die Radikalbildung betreffen ~~xxx~~ experimentell wohl begründet in guter Übereinstimmung mit den gleich zu diskutierenden Ergebnissen der eigenen Arbeit. Jedoch stehen diese Ergebnisse nicht in Einklang mit den von Craford entwickelten spezielleren Vorstellungen über den weiterhin aus den Radikalen erfolgenden Aufbau der verschiedenen Kohlenwasserstoffe. Obgleich unsere Versuche nicht mit dieser Zielsetzung durchgeführt wurden, gestatten die Ergebnisse doch zum Teil eine Nachprüfung der Anwendbarkeit des von Craford entwickelten Mechanismus des Weiteraufbaus der Kohlenwasserstoffe aus Radikalen. Für die experimentelle Nachprüfung seiner Aufbauhypothese wäre es von grosser Bedeutung gewesen, wenn Craford seine Reaktionsprodukte nach C-Zahl und Siedelage näher untersucht hätte, um festzustellen, zu welchem Kohlenwasserstoff der Aufbau des Äthylens erfolgte bzw. sich hauptsächlich vollzog. Die vorliegende Arbeit hat gerade diesem Punkt besondere Wichtigkeit beigemessen und für das Butylen eine vollständige Aufklärung seines Verbleibs angestrebt. Wie die im experimentellen Teil geschilderten Schwierigkeiten dartun, mussten sie sich bei der Langwierigkeit der Versuche auf das Butylen beschränken. Umso interessanter wäre es gewesen, einen Vergleich mit dem von Craford unter ähnlichen Bedingungen eingesetzten Äthylen zu ziehen. Leider sind darüber aber keine Angaben vorhanden.

In der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass sowohl Äthylen, wie Propylen und Butylen (und auch die höheren flüssigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe), wenn man sie dem Synthesegas der Fischer-Synthese zusetzt und erneut über den Kontakt schickt, zum Teil in höhere ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe überführt werden. Nach den Erklärungen von Craxford ist es wahrscheinlich, dass die Affinität dieser Stoffe zur Kontaktfläche und ihr an sich reaktionsfähiger Charakter für den Einbau in die Kohlenwasserstoffe der Fischer-Synthese verantwortlich zu machen sind. Ob die Unterschiede in dem Ausmass, wie sie eingebaut werden, in verschieden grossen Affinitäten oder Reaktionsfähigkeiten begründet sind, bliebe zu untersuchen.

Beim Äthylen geht der Aufbau, wie die Gasanalyse zeigt, zum Teil in die C_3 - und C_4 -Fraktion sowohl der gesättigten wie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe vor sich. Darüber hinaus ergibt sich aus der Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen und dem Kohlenoxydumsatz, dass ca 50-60 % des eingesetzten Äthylens sich in der flüssigen Phase wiederfinden, in welcher Fraktion, ob C_5 oder C_6 etc. kann nicht gesagt werden, da die flüssigen Produkte nicht in Fraktionen zerlegt wurden. Propylen geht nur sehr wenig und unter geringerer Strömungsgeschwindigkeit und höherer Temperatur in flüssige Kohlenwasserstoffe über. Ob es allerdings hauptsächlich in die C_4 -Fraktion eingeht, ist nicht bekannt. Butylen geht zum grössten Teil in die C_5 -Fraktion ein und zwar zu ca 30 % als gesättigter und 70 % als ungesättigter Kohlenwasserstoff. Aus der geringen Erhöhung der Jodzahlen der höheren Kohlenwasserstofffraktionen der mit Butylenzusatz erhaltenen Produkte muss man schliessen, dass der geringe Eingang des Butylens in diese Fraktionen auch in Form der ungesättigten Kohlenwasserstoffe stattfand. Vielleicht ist hierfür, der durch Hydrierungsreaktionen des Butylens im ganzen verringerte Wasserstoffgehalt des Synthesegases verantwortlich zu machen.

Wie man sieht, sind diese Ergebnisse mit den Vorstellungen, die sich Craxford über den Aufbau der Synthesekohlenwasserstoffe aus den aus der Carbidbildung stammenden Radikale macht, nicht in Einklang zu bringen. Das allgemeine Bild Craxfords von der Verkettung der Methylengruppen, die am Kontakt adsorbiert zu betrachten sind und aus den durch bestimmte Versuchsbedingungen Spaltstücke herausgerissen werden sollen, scheint die Mannigfaltigkeit der tatsächlichen Vorgänge nicht zu erfassen.

Denn aus dem Ergebnis, dass das umgesetzte Butylen zu 93 % in die C₅-Fraktion eingeht, muss man schliessen, dass hier bevorzugt eine Verkettung mit einem einzigen CH₂-Radikal eingetreten ist. Nach der Vorstellung von Craxford hätte man erwarten können, dass das Butylen sich in die Methylenketten aus der Synthese auf Grund seiner Affinität zur Kontaktoberfläche und seines reaktionsfähigen Charakters einbaut und dann durch die von Craxford angenommenen Reaktionen in Spaltatlücken aus der Oberfläche herausgenommen wird, die sich in demselben Verhältnis wie die normalen Syntheseprodukte auf die ganze homologe Reihe der Olefin- und Präffinkohlenwasserstoffe verteilen. Da aber offensichtlich nur ein einziges CH₂-Radikal angelagert wird, muss man eine andere Reaktionsweise annehmen und zwar, dass der Aufbau eben doch mit diesen Primärprodukten der Synthese vor sich geht. Es scheint also zum mindesten nicht so, dass alle CH₂-Radikale miteinander verkettet an der Kontaktoberfläche adsorbiert sind.

Da das Maximum in der prozentualen Verteilung der Syntheseprodukte auch in der normalen Synthese bei C₅ liegt, könnte man vielleicht vermuten, dass gerade bei dieser Molekülgrösse besondere Bedingungen für das Zustandekommen von Abbruchreaktionen vorliegen. Allerdings spricht wieder dagegen, dass sich das Äthylen sowohl in der C₃-, C₄ und der flüssigen Kohlenwasserstofffraktion wiederfindet, eine Tatsache, die wiederum den schrittweisen Aufbau unter Vermittlung von einzelnen Radikalen nahelegt.

Da die Arbeit von Craxford erst nach Fertigstellung des experimentellen Teils der vorliegenden Arbeit vor einigen Tagen erschien, war eine Klärung der durch diese Arbeit neu aufgeworfenen Fragen auf experimentellem Weg nicht mehr möglich. Die Widersprüche der Craxford'schen Vorstellungen zu den Ergebnissen dieser Arbeit können aber nicht unerwähnt bleiben. Es kann auch nicht bezweifelt werden, dass die Reaktionsweise der gebildeten Radikale noch einer eingehenden experimentellen Untersuchung bedarf, ehe man sich ein befriedigendes Bild davon zu machen imstande ist. Denn aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit selbst kann man den Schluss ziehen, dass es zumindest wahrscheinlich ist, dass die CH₂-Radikale einzeln von der Katalysatoroberfläche abgelöst werden können, um dann einen schrittweisen Aufbau von höheren Kohlenwasserstoffen zu bewirken. Man darf daher nicht nur die Bildung der Endprodukte der Synthese durch Spaltung grösserer adsorbierter Moleküle erklären.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch noch folgender experimenteller Befund. Wenn der Aufbaumechanismus so vor sich geht, dass das Butylen in erster Linie mit einem CH_2 -Radikal reagiert, dann müsste es sich in der C_5 -Fraktion hauptsächlich als Penten wiederfinden. Tatsächlich ergibt die Berechnung aus Jodzahl und Mol. Gew. dass etwa 70 % des in diese Fraktion eingegangenen Butylens in Penten und etwa 30 % in Pentan überführt wurden, während nach der Craxford'schen Vorstellung von dem Abbrechen von Methylenketten mit eingebautem Butylen durch chemisorbierten Wasserstoff¹⁾ mehr gesättigte und höhere Kohlenwasserstoffe zu erwarten gewesen wären. Der Anteil der gesättigten Kohlenwasserstoffe in Höhe von 30 % könnte so erklärt werden, ^{fast}gelegentlich auch Dreierstöße zwischen Butylen, Wasserstoff und CH_2 -Radikal erfolgen, die dann eine Hydrierung durch molekularen Wasserstoff verständlich erscheinen lassen. Es würde hier auch genügen, dass der Zusammenstoß des Wasserstoffs kurz nach dem Zweierstoß Butylen - Radikal erfolgt, in einem Zeitpunkt, wo die Molekülordnung zum Penten noch nicht völlig vollzogen ist, und ein gewissermaßen angeregtes Pentenmolekül noch vorliegt. Auch hier wird molekularer Wasserstoff noch reagieren. Selbstverständlich wird auch gelegentlich ein fertiges Pentanmolekül auf chemisorbierten Wasserstoff treffen und durch diesen hydriert dann als Radikal mit molekularem Wasserstoff weiterreagieren also eine neue Kette auslösen. Diese Vorstellungen sind selbstverständlich nicht experimentell geprüft, sie sollen auch mehr die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten ausweisen und zeigen dass der Mechanismus der Aufbaureaktionen der Syntheseprodukte sicherlich komplizierter ist, als Craxford annimmt.

Schliesslich sei auch noch im folgenden eine Vorstellung kurz entwickelt, die eine Brücke zu den Craxford'schen Ansichten schlagen würde. Da die C-Atome im Garbid getrennt sind, werden zuerst sehr wahrscheinlich einfache CH_2 -Radikale entstehen und chemisorbiert bleiben. In günstigen Fällen, d.h. bei genügender örtlicher Näherung können zwei oder mehr solcher Radikale sich in Craxford'schem Sinne verknüpfen, was zweifellos eine Stabilisierung und Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit gegenüber den freien Radikalen bedeutet. Vielleicht liegt hierin der Schlüssel zur Erklärung der hauptsächlichlichen Überführung des Butylens in C_5 -Kohlenwasserstoffe. Man könnte dann annehmen, dass

1) Craxford nimmt an, dass das Loslösen von Methenketten und ihr Herausbrechen aus dem Riesenmolekül durch atomaren H erfolgt, der wohl durch Hydrierung hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen lassen müsste.

das Butylen beim Zusammenstoss mit grossen Molekülen verketteter CH_2 -Gruppen, die sehr fest adsorbiert sind nur in günstigen Fällen eine Aufbau-Abbruchreaktion auslösen kann, während es beim Zusammenstoss mit dem viel reaktionsfähigeren Einzelradikalen- CH_2 fast immer in C_5 -Kohlenwasserstoff überführt wird, wobei auch die Ablösung vom Kontakt sofort erfolgen würde, weil die Sorption eines eingliedrigen Kohlenwasserstoffradikals gering sein wird. Damit würde die vorwiegende Pentenbildung zwanglos verständlich werden und auch der in untergeordnetem Masse erfolgende Aufbau des Butylens zu höheren Kohlenwasserstoffen erklärt sein. Man könnte diese Vorstellung auch auf sorbiertes Butylen übertragen, doch ist das experimentelle Material für verbindliche Aussagen hier vorläufig zu gering.

Wie also im einzelnen die Verhältnisse hier auch liegen mögen, so geben die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit doch eine befriedigende Antwort auf die eingangs aufgeworfene Fragen. Hiernach war zu klären, ob es sich beim Aufbau der Kohlenwasserstoffe in der Fischer-Tropsch-Synthese um eine Radikal- oder Polymerisationsreaktion handelt. Aus der Tatsache, dass weder in der C_2 noch C_3 etc. Fraktion eine Anreicherung bei der Synthese mit Butylenzusatz statt hat, geht eindeutig hervor, dass der Aufbau nicht durch Polymerisation des Butylens vor sich geht. Das Wiederfinden fast des gesamten zugesetzten Butylens in der C_5 -Fraktion lässt vielmehr mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einen Aufbau durch Anlagerung von CH_2 -Radikalen schliessen, was sich in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Craxford über die Bildung von CH_2 -Radikalen befindet. Hingegen steht die experimentell gefundene Minderausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen bei den Synthesen mit Butylenzusatz wieder in Widerspruch mit den spezielleren Vorstellungen Craxfords über die Bildung von Methenketten und deren Abbruch aus der Katalysatoroberfläche, da nach dieser gerade mehr höhere Kohlenwasserstoffe hätten gebildet werden müssen. Diese Minderausbeute zeigt im Gegenteil wieder, dass die primären CH_2 -Radikale von den eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffen abgefangen worden sind und deshalb beim schrittweisen Aufbau der höheren Kohlenwasserstoffe nicht mehr in dem gleichen Ausmass zur Verfügung standen. Es ist deshalb auch nicht wahrscheinlich, dass die Entstehung weniger höhersiedender Produkte auf das Eintreten früherer Abbruchreaktionen, vielleicht im Zusammenhang mit dem Auftreten von chemisorbierten Wasserstoff, ^{2444 auf 157} zustande kommt, denn

es wurde ja gezeigt, dass gerade diese Bildung zurückgedrängt wird. Insgesamt lässt sich daher aus den Ergebnissen dieser Arbeit feststellen, dass der von Franz Fischer und Hans Tropsch angenommene Reaktionsmechanismus der Carbidbildung und Entstehung von CH_2 -Radikalen als Primärprodukte der Synthese und die von Craxford erweiterten Kenntnisse über die Gründe der Carbidbildung und Radikalbildung und ihre Umwandlung in höhere Kohlenwasserstoffe einseitig und Methan andererseits allgemein in bestem Einklang stehen. Denn, wenn man zum Beispiel nachträglich die Gasanalysen (Tab. 5 u. 12) prüft, so lässt sich auch erkennen, dass in den Versuchen mit zusätzlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine geringere CO_2 - und Methanbildung eingetreten ist. Dies ist aus den Versuchen von Craxford zu erwarten gewesen, da diese Kohlenwasserstoffe die Bildung des atomaren Wasserstoffs verhindern und die Entstehung des Methans und der Kohlensäure in gleichem Mass zurückdrängen. Das Auftreten der Kohlensäure gleichzeitig mit der Methanbildung ist schon lange bei der Fischer-Synthese beobachtet worden. Craxford gibt zur Erklärung an, dass die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes ebenfalls von dem Auftreten des atomaren Wasserstoffs abhängig ist. Ist er vorhanden, so wird also das Gleichgewicht $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, das bei tiefen Temperaturen (Temperatur der Fischer-Synthese) ganz nach links verschoben ist, sich einstellen und ein Teil des sonst als Wasser erscheinenden sauerstoffhaltigen Reaktionsproduktes erscheint in Form von Kohlensäure.

Was das Auftreten von sauerstoffhaltigen organischen Produkten nach Smith u. Mitarbeitern bei Zusatz von Äthylen oder Butylen zum Synthesegas anbelangt, so konnte bei den in dieser Arbeit angewandten geringen Zusätzen dieser Stoffe eine solche Bildung nicht nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis steht aber auch nicht in Widerspruch zu der Craxford'schen Ansicht, da nur bei grossen Zusätzen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu erwarten ist, dass das CO zum grossen Teil aus der ersten in die zweite Adsorptionsschicht gedrängt wird und so die C-O Bindung keine genügende Lockerung mehr erfährt. In den vorliegenden Versuchen war das Verhältnis von CO zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ungefähr 10 bis 20 zu 1, während sowohl in den Versuchen von Smith u. Mitarbeitern wie auch von Craxford dieses Verhältnis ca 1 : 1 war.

Interessant war noch die Feststellung, dass bei der normalen Synthese (wie auch bei der mit Butylenzusatz betriebenen) in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte kein kontinuierliches Abfallen der Anteile mit steigender C-Zahl eintritt, sondern ein stufenweises. Die Ursachen dafür sind aber unklar. Um aus den verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten die richtige herauszufinden, sind noch eingehendere Kenntnisse der Vorgänge an der Kontaktoberfläche Voraussetzung.

D. Zusammenfassung.

In theoretischer Hinsicht ist als wesentliches Ergebnis der Arbeit hervorzuheben, dass sie für die Aufbaureaktion der Kohlenwasserstoffe während der Fischer-Tropsch-Synthese einen schrittweisen Einbau von CH_2 - Radikalen wahrscheinlich macht, denn sowohl beim Äthylen wie beim Butylen wurde festgestellt, dass C_3 - und C_4 - bzw. hauptsächlich C_5 - Kohlenwasserstoffe die Reaktionsprodukte sind.

Es konnte weitgehend ausgeschlossen werden, dass der Aufbau der höheren Kohlenwasserstoffe in Form von Polymerisationsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe vor sich ging.

In praktischer Hinsicht hat die Arbeit erwiesen, dass unter den normalen Bedingungen der Synthese hauptsächlich das Butylen weiter aufgebaut wird, während das Propylen nicht so stark in die flüssige Phase der Kohlenwasserstoffe eingeht. Neben dem Umsatz des Äthylens, der sich ungefähr in dem gleichen Ausmass vollzieht, wie der des Butylens, wurde ausserdem gezeigt, dass auch die höheren flüssigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe am Kontakt zusammen mit dem Synthesegas also in der Benzinsynthese einen weiteren Aufbau erfahren. Wie weit diese Reaktionen von Versuchsbedingungen (Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Mischungsverhältnis der eingesetzten Kohlenwasserstoffe mit dem Synthesegas und Alter des Kontaktes) abhängig sind, wurde an verschiedenen Versuchen, bei denen Gasol eingesetzt wurde, gezeigt. Für diese Untersuchungen war es erforderlich die genaue Zusammensetzung des verwendeten Gasols zu ermitteln. Darüber hinaus konnten Angaben über wechselnde Zusammensetzung des Gasols bei veränderten Betriebs-

bedingungen gemacht werden. Dabei wurde das Vorhandensein von Iso-butylen und bei der späteren Untersuchung der flüssigen Kohlenwasserstoffe auch die Anwesenheit von iso-C₅-Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich gemacht. Ebenso haben sich Anhaltspunkte dafür ergeben, dass bei Synthesen, die zusätzlich Butylen mit in die Reaktion schicken, vielleicht auch mehr verzweigte C₆-Kohlenwasserstoffe auftreten. Dass iso-C₅-Kohlenwasserstoffe ebenfalls vorhanden sind wurde schon gesagt. Hier liess sich nur nicht der Gehalt in der vergleichenden Probe ohne Butylenzusatz gewonnener Produkte feststellen.

Rein apparativ wurden die Methoden zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffausbeuten und des Umwandlungsgrades der eingesetzten Kohlenwasserstoffe verbessert und den veränderten Verhältnissen angepasst. Zur Ausführung der vergleichenden Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde eine Methode zur quantitativen Erfassung und Zerlegung der Fischer-Produkte in Fraktionen gleicher C-Zahl geprüft und angewendet.

Ich, Ernst R u s c h e n b u r g, wurde am 29. März 1912 in Hamborn am Rhein als Sohn des Wohnungsinspektors Friedrich R u s c h e n b u r g und seiner Ehefrau Charlotte geb. Dächsel geboren. Nach dem Besuch der Vorschule absolvierte ich die städt. Oberrealschule zu Hamborn, an der ich Ostern 1930 das Abitur ablegt. Anschliessend studierte ich an den Universitäten München und Köln Chemie. Im Februar 1937 legte ich in München das zweite Verbandsexamen ab, um mich dann nach einer vorübergehenden Tätigkeit in der Industrie Ostern 1937 bei der Technischen Hochschule in Dresden einzuschreiben. Dort legte ich am 21. Dezember 1937 die Diplomprüfung ab. Von Januar 1938 bis Juli 1939 habe ich die vorliegende Doktorarbeit ununterbrochen in dem Laboratorium der Versuchsanlage des Treibstoffwerkes Rheinpreussen in Moers-Meerbeck und zum Teil im anorg. und anorg.-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

805

Figure 3

Ausbeute

II

II

I

I

$\frac{g}{K \cdot h \cdot m}$

Rohr : 1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4

weiß = Benzin ; schraffiert = Öl

