

TITLE PAGE

2. Alkoholsynthese aus CO-H₂ Gemischen
mittels des Gasrecycleverfahrens.
Alcohol synthesis from CO-H₂
mixtures by means of the gas
recycle process.

Frame Nos. 709 - 712

Erst. Dr. H. H. H.

Gasdruckversuche
in 1933

15. September 1941

Alkoholherstellung aus CO₂-Gärung
mittels des Gärungsdruckverfahrens.

2

Das Gärungsdruckverfahren, das ursprünglich für die Herstellung von Benzol entwickelt wurde, läßt sich auch zur Erzeugung von Alkoholen verwenden, sofern die Kontakte die nötige mechanische Festigkeit besitzen um den in der Apparatur herrschenden starken Sogdruck auszuhalten. Die Herstellung von Alkoholen erfolgt bei Temperaturen um 200° mit erhöhtem Druck, vorzugsweise 20 at, mit reduzierten Eisensetzungen.

Beim Gasdruckverfahren wird gewöhnlich die im Reaktionsraum freiwirgende Reaktionswärme durch das Gas selbst fortgeführt und an ein Kühlsystem (Lüftungsventil) abgegeben, worauf das Gas im Rücklauf wieder in den Reaktionsraum übergeführt wird. Läßt man das Gas, was sich als erwünscht erweist, dabei um nicht mehr als 10° sich erwärmen, so ist die Menge des Umwälggases etwa das Hundertfache des Frischgases, wenn man 50% deseeelen ungesätt. Parallel zu diesem Kühlkreislauf wird noch ein Kaltkreislauf von beinahe doppelter Menge, auf Frischgas berechnet, unterhalten. In ihm wird das Gas auf Raumwassertemperatur abgekühlt um dann nach Passieren eines Wärmetauschers wieder in den Reaktionsraum zurückzuführen. Er dient dazu die überhitzten Produkte aus dem Kühlkreislauf durch Herausziehen auszuscheiden. Der Kaltkreislauf ist von großer Bedeutung für die Alkoholherstellung, da es so möglich ist, die entstandenen höheren Alkohole schnell aus dem Reaktionsraum herauszuführen und sie so der Veresterung und vor allem der Dehydratisierung an Olefinen zu entziehen und dabei trotzdem das Gas weitgehend ungenutzt.

14. 11. 41

Da die Vergasung zu Methan und Äthan sich auf nur wenige Prozente beläuft, lassen sich in einer Stufe sehr hohe Gasausbeuten erreichen, sofern man in den Kaltkreislauf eine Kohlenäurewäsche einschaltet und den Inertgehalt des Eingangs-gases an Stickstoff und Äthan recht klein hält. Es ist dann möglich in einer einzigen Stufe auf 90% Umsatz zu kommen.

Die Produktabtrennung erfolgt zweckmäßig bei drei verschiedenen Temperaturen: In einem bei etwa 100° gehaltenen Abscheider wird im wesentlichen das Paraffin herausgeholt, in einem mit Wasser gefüllten Abscheider die mittelschwer siedenden Anteile, in einem auf etwa -10 bis -40° gehaltenen Abscheider das Leichtbenzin und der Hauptteil des Gasols. Den Kaltkreislauf führt man vorteilhaft nur durch Abscheider 1 und 2, und durch Abscheider 3 nur das dem Kreislauf endgültig verlassende Gas. Um alles Gasol zu gewinnen empfiehlt es sich am Schluss noch eine W.Ä. mit A-Kohle gefüllte Adsorptionsanlage anzuschließen. Wird die Adsorptionsanlage groß genug gewählt, so kann, namentlich wenn das Produkt mehr aus schwerer siedenden Anteilen sich zusammensetzt, unter Umständen auf den tiefer gekühlten Abscheider 3 verzichtet werden. Statt der Adsorptionsanlage läßt sich auch eine zweckmäßig tiefgekühlte Wäsche vorsetzen.

Als Kontakte, welche die nötige Wärme besitzen, sind solche brauchbar, die aus dem Schmelz- oder Ginterwege hergestellt wurden.

Beispiel

In einem 4 l Kontakt haltenden Gasgemischofen wurde Leunser Synolkontakt von einer Korngröße von 3-5 mm eingefüllt. Der Kontakt war durch Reduktion von Eisenschmelzkontakt (Ammoniakkontakt) mit sehr trockenem Wasserstoff bei einem Gasdurchsatz von 3000 l pro l Kontakt und Stunde hergestellt worden.

Bei 20 atü und 155° mittlerer Kontakttemperatur wurde ein CO-H_2 -Gemisch im Verhältnis 55:45 rasch hindurchgelassen. Es wurden bei einem Umsatz von etwa 15% ein Produkt folgender Zusammensetzung erhalten:

Vers.-Nr. 728
 Ofen 1
 28.7.1941

Produkt aus Gaswäszerofen.

Kontakt: Schmelzkontakt (Leuna) Temp. 195° 20 At
 ca 15% Umsatz geringe Verweilzeit.

Produkt vor der Destillation mit 5% KOH entsäuert und 4 x nachgewaschen.

Als Analysemethoden sind die in der I.G. gebräuchlichen Standardmethoden benutzt.

Fraktion	a	b	c	d	e	f	g	h 1)	
Anteil	-100°	100-150°	150-200°	-100°/18mm	-150°/18mm	-200°/18mm	-250°/18mm	250°	
	6,6 %	22,6 %	18,8 %	3,4 %	13,4 %	23,3 %	6,7 %	5,2 %	
	Benzin 48,0 %			Mittelöl 46,8 %					
Molgewicht	95	108	121	131	162	216	291	460	
freie Alkohole	7,8 %	19,0 %	28,7 %	24,1 %	26,5 %	19,0 %	13,8 %	15,6 %	
esterierte Alkohole	0,4 %	0,8 %	2,3 %	2,7 %	3,2 %	3,8 %	5,2 %	16,2 %	
Gesamt-Alkohole	8,2 %	19,8 %	31,0 %	26,8 %	31,7 %	22,8 %	19,0 %	31,2 %	
Aldehyde+Ketone	5,7 %	6,7 %	9,0 %	7,6 %	6,5 %	4,2 %	7,8 %	92,3 %	
freie Säuren	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	
Olefine n. Hydrierzahl	55 %	59 %	46 %	46 %	38 %	23,5 %	45 %	13 %	
n. Jodsahl (Ranus)	65 %	52 %	34,5 %	35,5 %	29 %	20 %	20 %	48 %	
Sauerstoff	4,2 %	5,5 %	7,2 %	6,0 %	5,3 %	2,8 %	2,3 %	4,1 %	

1) Bei dieser bei gewöhnlicher Temperatur festen Fraktion versagen die Bestimmungsmethoden.

Die Ofenleistung hielt sich 5 Wochen lang bei 135° auf einer Leistung von 0,5 kg pro 1 Kontakttraum und Tag. Wurde der Gasdruck etwas vermindert, um zu höheren Umsätzen zu kommen, so fiel der Alkoholgehalt beträchtlich ab. An Stelle der Alkohole erschienen dann mehr Olefine.

Der verwandte kleine Ofen besaß keinen Kalkkreislauf. Wenn er vorhanden gewesen, so hätte sich die kurze Verweilzeit der Alkohole im Ofen auch bei hohem Gasumsatz erreichen lassen.

gez. Michalski