

13. September 1941 Hi/Ki

FT

15

Alkoholsynthese aus CO-H₂-Gemischen
mittels des Gasumwälzverfahrens.

Das Gasumwälzverfahren, 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 Gaswind auszuhalten. Die Herstellung von Alkoholen erfolgt bei Temperaturen um 200° und erhöhtem Druck, zweckmäßig 20 at, mit hochaktiven Eisenkontakten.

Beim Gasumwälzverfahren wird bekanntlich die im Reaktionsraum freiwerdende Reaktionswärme durch das Gas selbst fortgeführt und an ein Kühlsystem (Abhitzekeßel) abgegeben, worauf das Gas in Kreislauf wieder in den Reaktionsraum zurückgeführt wird. Läßt man das Gas, was sich als zweckmäßig erweist, dabei um nicht mehr als 10° sich erwärmen, so ist die Menge des Umwälgases etwa das Hundertfache des Frischgases, wenn man 80% desselben umsetzt. Parallel zu diesem Heißkreislauf wird noch ein Kaltkreislauf von beispielsweise der dreifachen Menge, auf Frischgas berechnet, unterhalten. In ihm wird das Gas auf Kuhlwassertemperatur herabgekühlt um dann nach Passieren eines Wärmeaustauschers wieder in den Reaktionsraum zurückzukehren. Er dient dazu die höhersiedenden Produkte aus dem Heißkreislauf durch Herauskühlen auszuscheiden. Der Kaltkreislauf ist von großer Bedeutung für die Alkoholherstellung, da es so möglich ist, die entstandenen höheren Alkohole schnell aus dem Reaktionsraum herauszubringen und sie so der Veresterung und vor allem der Dehydratisierung zu Olefinen zu entziehen und dabei trotzdem das Gas weitgehend umzusetzen.

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

Die Produktabscheidung erfolgt zweckmäßig bei drei verschiedenen Temperaturen: In einem bei etwa 100° gehaltenen Abscheider wird im wesentlichen das Paraffin herausgeholt, in einem mit Wasser gekühlten 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 den Kreislauf endgültig verlassende Gas. Um alles Gasol zu gewinnen empfiehlt es sich am Schluß noch eine z.B. mit A-Kohle gefüllte Adsorptionsanlage anzuschließen. Wird die Adsorptionsanlage groß genug gewählt, so kann, namentlich wenn das Produkt mehr aus höhersiedenden Anteilen sich zusammensetzt, unter Umständen auf den tiefer gekühlten Abscheider 3 verzichtet werden. Statt der Adsorptionsanlage läßt sich auch eine zweckmäßig tiefgekühlte Ölwäsche verwenden.

Als Kontakte, welche die nötige Härte besitzen, sind solche brauchbar, die auf dem Schmelz- bzw. Sinterwege hergestellt wurden.

Beispiel.

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

Bei 20 atü und 195° mittlerer Kontakttemperatur wurde ein CO-H₂-Gemisch im Verhältnis 55:45 rasch hindurchgelassen. Es wurden bei einem Umsatz von etwa 15% ein Produkt folgender Zusammensetzung erhalten:

Vers.Nr. 728
 U-Ofen 1
 28.7.1941

Produkt aus Gasumwälzofen.

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 Analysemmethode sind die in der I.G. gebräuchlichen Standardmethoden benutzt.

	a	b	c	d	e	f	g	h 1)
Fraktion	-100°	100-150°	150-200°	-100°/18mm	-150°/18mm	-200°/18mm	-250°/18mm	250°
Anteil	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 %	28,5 %	19,0 %	13,8 %	15,1 %
veresterte 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 %	92,0 %
freie Säuren	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
Olefine n.Hydrierzahl	65 %	59 %	46 %	46 %	38 %	23,5 %	46 %	13 %
n.Jodzahl. (Hanus)	65 %	52 %	34,5 %	35,5 %	29 %	20 %	20 %	48 %
Sauerstoff	4,2 %	5,6 %	7,2 %	6,0 %	5,3 %	2,8 %	2,3 %	4,7 %

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

950

Die Ofenleistung hielt sich 5 Wochen lang bei 195° auf einer Leistung von 0,5 kg pro l Kontaktraum und Tag. Wurde der Gasdurchsatz verlangsamt 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 Kaltkreislauf. Wäre er vorhanden gewesen, so hätte sich die kurze Verweilzeit der Alkohole im Ofen auch bei hohem Gasumsatz erreichen lassen.

gez. Michael