

14. Dezember 1943

BL V/WK

C.20

900073

PRODUCTION OF ALCOHOL

3441-30/5.01-79

Betr.: Alkoholgewinnung bei der Kreislaufsynthese

Während einer Unterredung mit Herrn Keweling am 13.12.1943 wurde über die Gewinnung von Alkoholen bei der Mitteldruckwasser-gas-Kreislauf-Synthese über Kobaltkontakten, die voraussichtlich Mitte 1944 in Betrieb genommen werden sollen, folgendes festgestellt:

1. Technische Daten

Das fein gereinigte Wassergas wird nachdem es mit dem Kreislaufgas vermischt worden ist, den Syntheseöfen zugeführt. Nach den Syntheseöfen werden die Endgase in einer Sammelleitung vereinigt und dem Abscheider zugeführt. Anschließend wird das Gas in 6 parallel geschalteten Kühlern durch direkte Kühlung heruntergekühlt, dabei scheidet sich noch unter Druck das Kondensatöl ab. Das gekühlte Gas geht über eine Druckaktivkohle und wird dann geteilt. Das Kreislaufgas geht über einen Wärmeaustauscher und wird wieder dem frischen Wassergas zugeführt. Das Endgas, d.h. der Teil der entsprechend der Konfaktion dem eingesetzten Frischgas entspricht, geht über einen Erhitzer und wird zur Kraftgewinnung bei der Expansion dem Kreislaufgebläse, das als Turbine ausgebildet ist, zugeleitet. Die Erhitzung ist notwendig, damit bei der Entspannung keine Unterkühlung eintritt, die zur Wasserabscheidung führen könnte.

Das zu der direkten Kühlung benutzte Wasser wird aus den Türmen abgezogen, ^{reht} ~~und~~ gekühlt und dann wieder zur Einspritzung benutzt. ^{nur} Abgegeben wird der Teil der dem Reaktionswasser entspricht. ~~Die~~ Die Menge, die als Firschlauge zur Neutralisierung zugesetzt wird, ~~XXXXXX~~ kann ~~XXXX~~ auch eingespart werden, wenn man das Wasser ^{bereits} zur Lauge aus dem Kreislauf ^{wasser} entnimmt. Durch diesen Reaktionsverlauf wird im Endeffekt das ablaufende Reaktionswasser die gleiche Endkonzentration haben wie sie bei indirekter Kühlung bei der Drucksynthese im einfachen Durchgang auftreten würden, evtl. entsprechend dem Anteil erhöht, der der Mehr-

000074

Produktion an Alkoholen bei der Gaseckreislauftsynthese entspricht.

2. -Angaben und Ausbeuten

Die Kreislauftsynthese ist ausgelegt für einen Durchsatz von $75000 \text{ m}^3/\text{h}$ Wassergas. Sie soll geföhren werden bei 50 % Kontraktion, wobei eine Aufbeute von 90 % flüssigen Produkten / m^3 Wassergas erzielt wird, zu denen noch 9 % Gasol kommt. Die Gesamtaufbeute an flüssigen Produkten beträgt $6,75 \text{ t/h}$ bzw. 162 tato . Setzt man als Faktor 1,6 ein, so erhält man 260 m^3 reaktionswasser täglich, dessen Alkoholgehalt nach den Feststellungen bei Kobaltsynthesegas im einfachen Durchgang bei 0,62 % liegt, das ergibt $1,6 \text{ tato}$ Alkohol. Von den flüssigen Produkten sind etwa 30 % A.K.-Benzin, d.h. ca. 50 tato. Zur Ausdampfung sind erforderlich etwa 5 t Dampf/t Produkt; ^{das} es entspricht also 250 m^3 A.K.-Kondensat. Bei unseren jetzigen Untersuchungen betrug der Dampfverbrauch etwa ~~9000000000~~ 9 t/t Produkt wobei sich eine Alkoholkonzentration von 0,2 % einstellte. Durch die Verringerung der Dampfmenge erhöht sich die Alkoholkonzentration auf ca. 0,4 %, sodaß man daraus nochmals 1 t Alkohol erhalten würde. Die Gesamtmenge an Alkohol würde ^{ger} nach 2,6 tato betragen aus 510 m^3 Wasser, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von 0,5 %.

Bei der augenblicklichen Produktion beträgt der Anfall an alkoholischen Wasser ca. $400 \text{ m}^3/\text{Tag}$ mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,4 %, was einer Alkoholmenge von 1,6 t/Tag entspricht.

866677

Aktennotiz

über die Besprechung mit Herrn Dr. Ohme
von der Firma Hoesch

Verfasser:
Herr Dr. Velde

Durchdruck an:
Prof. Dr. Martin
Dir. Dr. Hagemann
Dir. Seibel
Dr. Schuff
Dr. Peist

in Ort und am 10. 1943

Anwesend:
Herr Dr. Ohme
Herr Dr. Velde

Zeichen: Datum:
Schr.-Labor V/P 4.11.1943

Betrifft: Alkoholgewinnung aus den Abwässern der Synthese.

Mit Schreiben vom 9. bzw. 15. 10. war uns vom Gebechem bzw. von der Monopolverwaltung mitgeteilt worden, daß wir, wie die Firmen Hoesch und Schaffgotsch uns darauf einrichten sollten, aus den Abwässern unserer Druckanlage Alkohole zu gewinnen. Da die erste Anregung zu der Erstellung einer solchen Anlage von Herrn Dr. Ohme ausgegangen war, der bei der Arbeitstagung der Synthesewerke am 8. Jan. 1943 auch darüber berichtet hatte und außerdem bei Hoesch bereits eine solche Anlage in Betrieb ist, suchte ich Herrn Dr. Ohme auf, um von ihm nähere Einzelheiten zu erfahren.

Die Alkohole (in Wirklichkeit handelt es sich um eine Mischung von Alkoholen, Ketonen und Aldehyden) sind gewinnbar im A.-Kohlecondensat und im Druckcondensat der Drucksynthese. Und zwar hat Herr Dr. Ohme bei Hoesch im A.-Kohlecondensat 0,5-0,6 % gefunden und im Druckcondensat 1-1,5 %. Bei Schaffgotsch sollen ähnliche Verhältnisse vorliegen. Zur Bestimmung werden größere Proben des Wassers destilliert. Bei der 1. Destillation, zu der das Wasser etwas alkalisch gemacht wird, werden etwa 10 % abdestilliert, die meistens genügen, um restlos alle Alkohole überzutreiben. Der Nachweis, daß im Rückstand keine Alkohole mehr enthalten sind, wird nur durch Geruch geführt. Das Destillat I wird erneut destilliert und wieder soviel abdestilliert, bis der Rückstand alkoholfrei ist. Während bei der 1. Destillation ein normaler Kugelaufsatz genügt, muß bei der 2. Destillation mit einer mittelhohen Widmer-Kolonne arbeiten. Normalerweise ist es ausreichend, wenn vom Destillat I etwa 25 % abdestilliert werden. Im Destillat II sind meist die Alkohole schon so stark angereichert, daß man eine vorläufige Mengenbestimmung mit Hilfe des spez. Gewichtes durchführen kann, da der Durchschnitt der reinen Alkohole ein spez. Gewicht von 0,81 besitzt. Im Destillat II können bereits 30-40 % Alkohole enthalten sein. Zur Abtrennung vom Wasser muß erneut destilliert werden, es ist hierbei zweckmäßig, nach Übergang der niedrig siedenden Alkohole die Vorlage zu wechseln, da die höchst siedenden Alkohole sehr wenig wasserlöslich
b.w.

man

7/11 10000 6/10

sind, sodaß sich meist schon im Kolben, auf jeden Fall aber im Destillat zwei Schichten bilden. Man kann so durch gute Fraktionierung die Alkohole bis auf 70% anreichern. Der Rest des Wassers kann nur durch Feinfraktionierung und anschließende Destillation über Kalk oder durch azeotropische Destillation nachher entfernt werden. Im Laboratorium ist aber bisher die azeotropische Destillation noch nicht gelungen, sodaß der wasserfreie Alkohol nur durch Kalkdestillation hergestellt worden ist.

Über die Zusammensetzung der Alkohole konnte mir Herr Dr. Ohme keine erschöpfende Auskunft geben, da sich die verschiedenen Untersuchungsstellen noch nicht ganz einig sind, und wasserfreies Produkt aus der Großanlage, mit dem man die Möglichkeit hätte, größere Mengen aufzuteilen, bei ihm noch nicht vorgelegen hat. Der Gehalt an Athylalkohol dürfte in der Größenordnung von etwa 20%, auf die wasserfreien Alkohole bezogen, liegen. Die höheren Alkohole sind zum Teil in größeren Mengen vorhanden. Methylester scheinen in der Größenordnung von etwa 3-5% im Durchschnitt vorhanden zu sein, können aber in einzelnen Fraktionen bis zu 12% anreichert sein.

Anschließend besichtigten wir die bei Hoesch laufende Anlage zur Gewinnung des Alkoholes. Sie ist außerordentlich einfach und besteht aus einigen Wärmeaustauschern und einer fraktionierkolonne von 46 Böden. Die Kolonne ist nicht neu, sondern ist Hoesch von der Monopolverwaltung zur Verfügung gestellt worden. Die Böden sind deswegen auch nicht ganz modern, sondern sind als Tunnelböden ausgebildet. Das alkalisierte Wasser (die Alkalisierung geschieht in den Scheidebehältern durch Zusatz von Soda) wird über die Wärmeaustauscher der dampfgeheizten Kolonne zugeführt. Der angereicherte Alkohol wird über Kopf abgenommen und geht zum Teil wieder als Rückfluß auf die oberen Böden der Kolonne. Der Alkoholgehalt des abgehenden Produktes liegt zwischen 60 und 70%, die Temperaturen am Kopf sind etwa 70-72°C und am Dampf ca. 80°C. Die Kolonne hat eine Höhe von etwa 5 bis 6 m und ca. 1 bis 1 1/2 m Durchmesser.

Über die Wirtschaftlichkeit machte mir Herr Dr. Ohme folgende Angaben: Der Dampfverbrauch beträgt etwa 10 t pro t reinen Alkohol, dazu kommen noch die Kosten für Strom, Kühlwasser, Bedienung und Amortisation der Anlage. Der aufkonzentrierte Alkohol wird in einer Verarbeitungsanlage der Monopolverwaltung weiter destilliert und zwangsweise Hoesch sein Produkt in eine Destillation in Neu-Isenburg bei Frankfurt/a. Main, dort wird durch azeotropische Destillation das Wasser restlos entfernt und außerdem das wasserfreie Produkt in verschiedenen Fraktionen aufgeteilt. Die Monopolverwaltung übernimmt lediglich den Athylalkohol; alle übrigen Bestandteile, das heißt vorwiegend, Isopropyl-, Butyl- und Amylalkohol als die Hauptbestandteile, übernimmt Hoesch wieder zurück. Es besteht die Möglichkeit einzelne Fraktionen getrennt aufzufangen, sodaß voraussichtlich Hoesch die Bestandteile getrennt erhält. An Kosten entstehen hierbei zusätzlich nur die, die für die Fraktionierung. Über die Verwendung der höher siedenden Anteile könnte ich von Herrn Dr. Ohme noch nichts Endgültiges erfahren, anscheinend ist man sich bei Hoesch noch nicht im Klaren, was man damit machen soll; man kann die Produkte jedenfalls in der Lackindustrie unterbringen. Die Monopolverwaltung hat für den Alkohol keinen festen Preis, sondern übernimmt ihn nach den Herstellungskosten. Die Übernahme der höher siedenden Anteile ist dadurch gerechtfertigt, daß man für diese Bestandteile höhere Preise als für den Athylalkohol erzielen kann. Beispielsweise liegt der Großhandelspreis für Amylalkohol in der Größenordnung von 100,- RM. Viel wird aus der Anlage noch herauspringen, ich nehme aber an, daß sie sich tragen wird.

55577

Blatt 2 zur Aktensitzung vom 22. 10. 1943

Ich habe mir inzwischen die entsprechenden Abflüsse aus unseren Anlagen verschafft und bin damit beschäftigt, die darin enthaltenen Alkohole zu bestimmen. Nach den ersten Untersuchungen finde ich in A.-Kohlekondensat nur 0,2% und im Druckkondensat etwa 0,6 bis 0,7 % also insgesamt nur die Hälfte von dem was Heesch bestimmt hat. Die Untersuchungen sind aber noch nicht abgeschlossen.

Viel Spaß

Alkoholgehalt im Reaktionswasser der Druck-Synthese:

1. Druckkondensation:

000078

N ₂ Kontraktion	g. flü. Prod. + Gasol pro m ³ Sy-Gas	m ³ /h Zusatzgas	m ³ /h Sy-Gas	flü. Prod. + Gasol	x 1,40 = Ratio Wasser	Vol. % Alkohol	Kg/m ³ Alkohol
Stufe 1 50	90		36500	78,8	110,3	0,54	596
Stufe 2 45	80	5400	23600	45,3	63,4	0,76	482
Stufe 3 30	50	3500	16500	19,8	27,7 [†]	0,54	253
				Σ 143,9	†) + 19,2 m ³ Frischlauge		Σ 1331

2. A. K. - Anlage:

7 to/h Spüldampf = 168 Ratio x 0,20 = 336 l

405

Gesamtalkoholanfall in der Drucksynthese: 1667 l/1943

Bei der letzten Aufstellung wurde nur der Alkohol aus dem Reaktionswasser berücksichtigt, jedoch nicht der Alkohol aus dem Spüldampf.

Betriebslabor, den 24. 11. 1943

K. K.

000079

Went back to ...

157 0/157.1
137

DS 115 3:11

158 m 0 1107 DS

down 1. 1107 637 ... = 1047 ... 614 ... 561 ...

2. 367 ... 159 ...

3. 157 ... 25 ...

152 m
1107 DS

7249 68

3870

1119

1107 DS

Abschrift

6. Referat: Hr. Dr. Oms, Haasch-Benzin-GmbH.

000080

Die Alkoholgewinnung aus dem Abwasser der AK-Anlage.

Ich möchte im Anchluss hieran gleich das weitere Problem behandeln, das ebenfalls die Gewinnung von Nebenprodukten der Fischer-Synthese zum Gegenstand hat. Genau so wie gewisse Mengen Fett-säuren als Krisisprodukte entstehen, bilden sich auch gewisse Mengen Alkohole, Aldehyde und Ketone. Diese nicht sauren sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe haben alle einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt und werden in der Hauptsache nicht in der Kondensation, sondern erst in der A.K.-Anlage abgeschieden. Beim Ausdampfen der Aktivkohle gelangen diese Kohlenwasserstoffe in die Kondensat und gehen wohl bisher überall im Abwasser verloren. Wir haben schon vor einiger Zeit Untersuchungen darüber angestellt, um welche Größenordnung es sich bei diesen Stoffen handelt und in großen Zügen veredelt, festzustellen, welche sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Wir konnten auf unserer Anlage feststellen, daß in dem Abwasser im Durchschnitt etwa 0,4 % Alkohole, Aldehyde und Ketone enthalten sind. Wenn ich im folgenden von Alkoholen spreche, so ist darunter stets das Gemisch von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen zu verstehen. Bei Untersuchungen des Scheidewassers zu verschiedenen Zeiten einer Ausdampfung konnte festgestellt werden, daß, wie zu erwarten, im ersten Teil der Ausdampfung der Anteil der leichtsiedenden Alkohole überwiegt, während im zweiten Teil der Anteil der hochsiedenden größer ist. Ebenfalls ist der absolute Betrag während des ersten Teils der Ausdampfung höher. Wir konnten Werte bis zu 0,7 % ermitteln. Auch die Durchschnittswerte sind gewissen Schwankungen unterworfen. Wenn wir einen Wert von 0,4 % für den Durchschnitt angeben, so ist das etwa die unterste Grenze, die wir festgestellt haben. Wir haben jedoch zeitweise auch im Durchschnitt höhere Werte beobachtet und zwar konnten wir einen gewissen Zusammenhang mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis im Synthesegas feststellen. Diese Variation ist jedoch wohl nur bei der Drucksynthese möglich, da bei Normaldruckanlagen des CO:H_2 Verhältnis ziemlich fest liegt. Wird jedoch bei

000081

einer Druckanlage des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis, vor allem in der I. Stufe, stark abgesetzt, so kann ein gewisser Anstieg in der Menge der erzeugten Alkohole beobachtet werden. Die Werte gehen dann etwa heraus bis zu 0,6 %.

Nachdem diese immerhin verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen ermittelt waren, wurde geprüft, ob es wirtschaftlich möglich ist, aus diesen verdünnten Lösungen diese Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Es sei hierbei zunächst daran erinnert, daß die gesamten Alkohole aus den Sulfitabläugen nur Lösungen von etwa 0,25 - 0,5 % stammen. In der Sulfitabläugerei ist es eine Selbsterfindlichkeit, aus diesen verdünnten Lösungen die Alkohole zu gewinnen. Die Gewinnung erfolgt in allen Fällen wirtschaftlich. Es dürfte also auch möglich sein, aus unseren vorliegenden Abwässern die Alkohole wirtschaftlich zu isolieren. Bei Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Alkoholgewinnung aus diesen verdünnten Lösungen kommt noch hinzu, daß bei den Sulfitabläugen im allgemeinen überwiegend Athylalkohol vorliegt, während die Alkohole des Abwassers der Syntheseanlagen von C₁ bis zu C₅ reichen. Die Erlöse für die höheren Alkohole, insbesondere Propylalkohol, Butylalkohol, liegen jedoch wesentlich höher als die für Athylalkohol, so daß die Wirtschaftlichkeit der Gewinnung der Alkohole aus Synthes abwässern wesentlich günstiger ist als aus Sulfitabläugen.

Die quantitative Untersuchung und Identifizierung der in dem Alkoholgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe bereitet außerordentliche Schwierigkeiten. Infolge der Unmöglichkeit einer restlosen Entwässerung der Alkohole auf destillativem Wege bilden sich stets azeotrope Gemische. Die Unübersichtlichkeit wird noch gesteigert durch die gleichzeitige Anwesenheit von Aldehyden und Ketonen, die auch wieder azeotrope Gemische liefern. Wir haben bisher noch nicht die langwierige Arbeit und Mühe aufwenden können, um sämtliche Komponenten zu identifizieren.

Wir haben nur in groben Zügen die Untersuchungen angestellt. Im Gesamtprodukt konnten etwa 15-20 % Aldehyde und Ketone festgestellt werden, der Rest besteht aus Alkoholen und zu einem gewissen Anteil aus Estern, vor allem Methyl- und Athylester der Essigsäure. Eine Übersicht über die Siedelage des Gesamtproduktes wurde durch mehrmalige Feinfraktionierung erhalten. Die gleichen Proben wurden auch von anderen Stellen untersucht, u.a. von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, die für das Pro-

dukt Interesse hat. Eine dritte neutrale Stelle untersuchte ebenfalls das Alkoholrezeich. Leider ergaben sich zwischen diesen drei Untersuchungen beträchtliche Differenzen bei der prozentualen Aufteilung in bestimmte Fraktionen. Der Anteil -70° , der in der Hauptsache aus Methylalkohol, Aceton und Essigsäure-Methylester besteht, wurde von den drei Untersuchungslaboratorien zwischen 9,2 und 17,7 % gefunden. Die Äthylalkoholfraktion, d.h. zwischen $70^{\circ}-80^{\circ}$ siedend, wurde von der Reichsmonopolverwaltung zu 15 % ermittelt, während wir etwa 30 % und die dritte Stelle etwa 27 % ermittelten. Der Anteil der C_3 -Fraktion lag bei den einzelnen Stellen zwischen 15-28 %, der Anteil an C_4 -Alkoholen wurde zwischen 20-45 % ermittelt, während die höheren Alkohole 10-15 % betragen. Es zeigt sich aus der großen Differenz der Ergebnisse, daß eine eindeutige Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Jedoch schon diese obige Aufteilung des Gemisches entsprechend seiner Siedelage genügt bereits, um zu erkennen, daß es wünschenswert wäre, diese Produkte zu gewinnen. Von besonderem Interesse wäre die Anwesenheit von Iso-Propanol und Methyl-Äthyl-Carbinol gewesen. Diese Stoffe konnten jedoch nur in untergeordneten Mengen von etwa 5 bzw. 15 % bezogen auf das Gesamtprodukt festgestellt werden. Die Reichsmonopolverwaltung hatte jedoch schon aufgrund der ersten orientierenden Untersuchung einer eingesandten Probe größere Interesse daran, sodaß sie uns bei der Beschaffung einer geeigneten Anlage behilflich war. Wir haben uns nunmehr entschlossen, die Gewinnung der in dem Abwasser der A.K.-Anlage enthaltenen Alkohole großtechnisch zu betreiben.

Da das Problem der Alkoholgewinnung aus derartige verdünnten Lösungen, wie schon gesagt, bereits anderweitig gelöst ist, war es bei uns nur notwendig, auf die dort gemachten Erfahrungen zurückzugreifen. Das Abwasser wird in einer Kolonne mit 50 Böden einer Vorkonzentrierung unterworfen, wobei etwa ein Alkoholgehalt im Destillat von 70 - 75 % erzielt wird. Eine noch weitgehendere Entwässerung durch einfache Destillation ist nicht möglich, da die azeotropisch siedenden Gemische z.B. von Äthylalkohol noch 4,4 % Wasser, von n-Propylalkohol 28,3, von n-Butylalkohol 42,5 % Wasser enthalten. Eine weitergehendere Entwässe-

Die Entwässerung erfolgt daher in einer Entwässerungskolonne, die mit einem wasserentziehenden Mittel, wie z. B. Benzol oder Benzol-Benzin-Gemisch oder Trichloräthylen arbeitet. Das Entwässern mit Trichloräthylen, das sogenannte Erwinol-Verfahren, bietet gewisse Vorteile in Bezug auf den Wassergehalt des ternären Gemisches, das als Kopfprodukt anfällt, sodass wir nach diesem Verfahren unsere Produkte aufarbeiten werden. Die vorkonzentrierten Alkohole werden in den oberen Teil einer Kolonne eingespeist, bei Gegenwart von Trichloräthylen wird das Wasser in Form des ternären Gemisches, Alkohol, Wasser, Trichloräthylen, am Kopf der Kolonne entweichen und über einen Kondensator und Kühler in einen Abscheider gelangen. In dem Abscheider scheidet sich eine wasserreiche und wasserarme Schicht ab, wobei die wasserarme, die vorwiegend Trichloräthylen enthält, wieder in die erste Kolonne zurückgelangt, während die wasserreiche Schicht einer zweiten Kolonne zugeführt wird. Am dem Kopf dieser zweiten Kolonne wird ein binäres Gemisch von Alkohol-Trichloräthylen abgezogen, das vorwiegend aus Alkohol besteht, während das Wasser am Boden dieser zweiten Kolonne abgeführt wird. Das Kopfprodukt der zweiten Kolonne, das binäre Alkohol-Trichloräthylengemisch, gelangt ebenfalls wieder in die Hauptkolonne zurück. Die wasserfreien Alkohole werden in der Hauptkolonne am Boden abgezogen und dann mit Hilfe eines Bläsergerätes in die einzelnen Fraktionen zerlegt.

Auf unserer Anlage wird in diesem Monat eine Kolonne für die Vorkonzentrierung der Alkohole aufgestellt werden, die uns von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein zur Verfügung gestellt worden ist. Das Vorkonzentrat mit einem Alkoholgehalt von 70 % wird dann zur Aufarbeitung auf die wasserfreien Alkohole einer Verwertungsstelle der Reichsmonopolverwaltung zugeführt, wo die Aufarbeitung im Lohn für uns erfolgt. Der Äthylalkohol bleibt dann selbstverständlich in Händen der Reichsmonopolverwaltung, während die anderen Alkohole uns zur Verfügung gestellt werden. Insgesamt sind wir dann in der Lage, täglich etwa 600 kg Alkoholgemisch zu gewinnen, was monatlich etwa 20 t beträgt. Obwohl auch diese Mengen absolut betrachtet wiederum nur gering sind, besteht jedoch sowohl bei der Reichsmonopolverwaltung als auch bei der Reichsstelle für Wirtschaftsausbau starkes Interesse, auch diese Mengen zu gewinnen.

Martin empfiehlt, da diese Untersuchungen von Onze nur in einer Drucksynthese durchgeführt wurden, diese auch auf die Normal-synthese auszuweiten. Griess macht darauf aufmerksam, daß durch die direkte Kondensation der Ölfraktionen in der Normal-synthese durch das umlaufende Kühlwasser die Alkohole zum größten Teil ausgewaschen werden, so daß ihre Konzentration in den Aktiv-Kohle-Dampf-kondensaten bei diesen Anlagen sehr gering sein dürfte. Ebenso ist die Säurekonzentration durch die direkte Kühlung ebenfalls äußerst gering, zumal bei der Normal-synthese nur etwa 2-3 gr Säure je Liter Reaktionswasser gegen rd. 10 gr bei der Druck-synthese gefunden werden.

Abschrift!

Reichsmonopolverwaltung
für Branntwein
Verwertungsstelle Dr. Die/Ca.

Berlin, den 24. November 1942.

000085

Firma

Hoesch-Bensin G.m.b.H.,
s.Hd. von Herrn Direktor Dr. Weitenhiller,

D o r t m u n d ,

Eberhardstr. 12.

Chem.Laboratorium
Bt.Nr.: 2568.

Die mit Ihrer Versandanzeige vom 31.10.1942 übersandte Probe alkoholhaltiges Abwasser ist hier untersucht worden; sie enthält etwa 0,4 % Alkohole. Die Zusammensetzung des Alkoholgemisches entspricht etwa der folgenden:

- etwa 10 % Methanol,
 - " 15 % Äthanol,
 - " 20 % Propanol,
 - " 40 % Butanol,
- der Rest besteht aus höheren Alkoholen.

Bei dieser Zusammensetzung ergeben sich verschiedene, azeotropisch siedende binäre Gemische und, sofern Trichloräthylen als Wasserentziehungsmittel verwendet wird, weiterhin mehrere azeotropisch siedende ternäre Gemische, wie folgende Aufstellung zeigt:

Azeotropisch siedende binäre Gemische.

		<u>Sdp.:</u>
1) Methylalkohol-Wasser	= nicht vorhanden	
2) Aethylalkohol-Wasser	= (95,57 Gew.% Aethylalkohol) (4,43 " Wasser)	78,15°C
3) Propylalkohol-Wasser	= (71,69 Gew.% Propylalkohol) (28,31 " Wasser)	87,72°C
4) Butylalkohol-Wasser	= (57 Gew.% Butylalkohol) (43 " Wasser)	92,25°C

1a) Methylalk.-Trichloräthylen	= (36 Gew.% Methylalkohol) (64 " Trichloräthylen)	60,2°C
2a) Aethylalk.-Trichloräthylen	= (27 Gew.% Aethylalkohol) (73 " Trichloräthylen)	70,9°C
3a) Propylalk.-Trichloräthylen	= (17 Gew.% Propylalkohol) (83 " Trichloräthylen)	81,75°C
4a) Butylalk.-Trichloräthylen	= (noch nicht untersucht)	86°C

Azeotropisch siedende ternäre Gemische.

		<u>Sdp. 1</u>
1b) Methylalkohol-Wasser-Trichloräthylen	= nicht vorhanden	
2b) Aethylalkohol-Wasser-Trichloräthylen	= { 26 Gew.-% Aethylalkohol 5 " Wasser 69 " Trichloräthylen }	67,25°C
3b) Propylalkohol-Wasser-Trichloräthylen	= { 12 Gew.-% Propylalkohol 7 " Wasser 81 " Trichloräthylen }	71,55°C
4b) Butylalkohol-Wasser-Trichloräthylen	= { noch nicht untersucht }	73°C

Die Entwässerung und Trennung der Alkohole würde sich nach der Ihnen bereits bekanntgegebenen Vorverstärkung nach unseren Untersuchungen in einer nach dem Drawinolverfahren betriebenen Alkohol-Entwässerungsanlage wie folgt durchführen lassen:

In der auf Seite 12 des anliegenden Sonderdruckes "Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols", dargestellten Apparatur würden die vorverstärkten Alkohole in den oberen Teil der Kolonne A eingespeist werden. Bei Gegenwart von Trichloräthylen (Drawinol) würde das Wasser in Form der ternären Gemische Aethanol-Wasser-Trichloräthylen bzw. Propanol-Wasser-Trichloräthylen bzw. Butanol-Wasser-Trichloräthylen über den Kondensator D und Kühler E sowie Abscheider H als obere Schicht abgeführt und zur Aufarbeitung in bekannter Weise der Kolonne C zugeführt werden. An ihrem Kopf würde das Methanol in Form des binären azeotropisch siedenden Methylalkohol-Trichloräthylen-Gemisches abgeschieden werden. Am Fuße der Entwässerungskolonne A würden die in wasserfreier Form sich ansammelnden Alkohole, also der absolute Aethylalkohol bei 78,3°C, der absolute Propylalkohol bei 97,2°C und der absolute Butylalkohol bei 117,6°C (in Wirklichkeit liegen die Temperaturen infolge des Kolonnen-druckes etwas höher) auf den jeweiligen Böden zusammen nach einem Blasengerät abgezogen werden, aus dem schließlich nacheinander die einzelnen Alkohole in reiner Form abdestilliert werden.

Man könnte natürlich den Betrieb vollkontinuierlich gestalten und Nebenkolonnen statt des Blasengerätes zum Gewinnen der reinen, entwässerten Alkohole verwenden. Eine derartige Lösung würde das Vorhandensein von kleineren Zusatzkolonnen zur Voraussetzung haben und Umbauarbeiten in unserer Abteilung erforderlich machen. Mit Rücksicht auf die derzeitigen Verhältnisse möchten wir hiervon absehen. Sollten sich

weitere

000087

- 3 -

weitere Fragen über die Art der Entwässerung und Trennung des Alkoholgemisches ergeben, so steht Ihnen der Linksunterzeichnete nach vorheriger fernmündlicher Anmeldung zu einer Besprechung zur Verfügung.

Heil Hitler!

Reichsmonopolverwaltung für Branntwein
Verwertungsstelle

gez.: Dr. Dietrich gez.: I. V. Kienast

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Kolten

H. Heckel
Oberhausen-Kolten, den 8.6.1943.
Abtg. PL Koe/7u.

000088

Niederschrift über Besprechung am 8.6.1943.

Zusend: Dr. Heckel
Hr. Leake
Hr. Koelen.

Koelen berichtete darüber, dass Martin die direkte Gewinnung von höheren Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff als eine wichtige Aufgabe betrachtet, deren Lösung dringender in Angriff genommen werden müsse, damit nicht andere Stellen uns zuvorkommen, wie z.B. die I.G.

Es wurde vereinbart, dass Lemke die Versuche über die Propylaldehydherstellung zu Ende führt, sobald die in Gang befindlichen Versuche abgeschlossen werden können (Versuche einer kontinuierlichen Durchführung mit der vorhandenen Apparatur). Inschliessend soll Lemke auf dem Gebiet der Kohlenoxydhydrierung arbeiten, wobei besonders seine inzwischen gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet der apparativen Behandlung von höheren Brücken ausgenutzt werden sollen.

Heckel berichtete über den ~~aktuellen~~ Stand der unmittelbaren Gewinnung sauerstoffhaltiger Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Zur Zeit sind Versuche in Gange, um durch Erhöhung des Druckes von 20 auf 50 atü die Mengen der sauerstoffhaltigen Anteile zu erhöhen. Es wurde nun vereinbart, dass Lemke den bereits vor längerer Zeit von ihm aufgebauten Hochdruckofen bei 100 at und mit einem geeigneten Eisenkontakt in Betrieb nimmt mit dem Ziel, möglichst hohe Ausbeuten an höheren Alkoholen zu erhalten.

Es hat sich herausgestellt, dass die Anteile an sauerstoffhaltigen Produkten erhöht werden können dadurch, dass die Eisenkatalysatoren gewisse Zusätze wie z.B. Vanadium, Zr, Tantal usw. erhalten. Als Ausgangsmaterial für derartige Zusätze sind uns in der letzten Zeit einige Proben zugegangen (Vanadium von der G.f.M., Zr, Tantal von der Aeroges. usw.). Es wurde vereinbart, dass die Brauchbarkeit dieser Materialien für die Herstellung von alkoholbildenden Eisenkontakten vordringlich in Angriff genommen werden soll.

Die Einbeziehung von Brücken bis zu 100 at erscheint neuerdings deswegen gerechtfertigt, weil nach Mitteilung von Asboth jetzt grösstechnisch für z.B. 100 at brauchbare Ofen hergestellt werden können, ohne Inanspruchnahme von Schmiedepressen und grossen Drehbänken. Derartige Ofenkörper werden aus dünnem Blech durch Umwickeln mit Stahldraht hergestellt. Versuchsanordnungen sind für die Erprobung im Forschungslabor bereits in Auftrag gegeben.

Hr.: Ma.
Hg.
Hl.
Lm.

[Handwritten Signature]
Durchschrift

