

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht. Nr.

326

Dr. Wenzel

Stand des Synol-Problems

11 10

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.326/42.2

Leuna Werke, den 10.4.42

Vertraulich:

Dr. Wenzel

Stand des Synol-Problems

Et.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Problem-Stellung</u>	2
<u>A. Fahrbedingungen der Synthese und Betriebserfahrungen</u>	2
1. CO-Gehalt des Synthesegases	2
2. Druck des Synthesegases	3
3. Stufenzahl und Synthesetemperatur	3
4. CO ₂ -Auswaschen	4
5. Schwefelempfindlichkeit des Kontaktes	5
<u>B. Auslegung der Synthese</u>	5
1. Auschwitz und Leuna Süd	5
2. Ofenkonstruktion	6
<u>C. Kontaktfragen</u>	6
1. Schmelzkontakt	8
Reduktion	8
Wiederbelebung des Kontaktes	9
Besondere Schmelzkontakte	9
2. Fällungskontakte	9
3. Empfindlichkeit gegen Luft	10
<u>D. Aufarbeitung der Produkte</u>	10
1. Vorbereitung des Rohanfalles	10
2. Eigentliche Produkttrennung	11
Abtrennung der niederen Alkohole	11
Borsäuremethode	12
3. Destillation von höheren Alkoholen	12
4. Die hochsiedenden Anteile	12
a. Vereunreinigungen des Hochsiedenden	13
b. Verwertung des Hochsiedenden	14
I. Verarbeitung des Produktes insgesamt	14
II. Abtrennung einzelner Teile aus dem Hochsiedenden	15
c. Erschwerung der Produktaufarbeitung durch das Hochsiedende	15
I. Neutralisation	16
II. Entesterung	16
III. Destillation	16
d. Andere Folge der Verarbeitungsstufen bei Anwesenheit von Hochsiedendem	16
<u>E. Stand der Produkterkenntnis</u>	17
1. Konstitution allgemein	17

	Seite
Alkohole	17
Olefine	17
2. Vorkommende Körpertypen	18
Olefine + Alkohole	18
Ester	18
Aldehyde und Ketone	18
Sonstige O-haltige Verbindungen	18
3. Erfasste und isolierte Verbindungen	18
<u>F. Verwendung der Produkte</u>	<u>18</u>
<u>G. Stand der apparativen Ausrüstung</u>	<u>20</u>
1. 10 000-Jato-Anlage	20
2. Versuchsanlage Me 458	20
3. Verarbeitungsanlage Me 456	21
4. Kleintechnische Versuche in Me 776	22
5. Labor-Versuche Me 245	22
<u>H. Arbeitsprogramm</u>	<u>22</u>
<u>I. Verschiedenes</u>	<u>23</u>
1. Organisatorisches	23
2. Patentanmeldungen	24
3. Vertragliches	25
Anhang Hartparaffin	26

Der vorliegende Bericht schließt an den vorgängigen vom 18.11.1940 "Stand der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff in Leuna" an. Er faßt auf dem gesamten Gebiet das Wesentliche zusammen. Teilweise wurde in Einzelabhandlungen schon darüber berichtet und referiert.

Problemstellung

Nachdem erkannt worden war, daß man bei der Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei Mitteldrücken die Reaktion so lenken kann, daß man in nennenswerten Mengen neben den Kohlenwasserstoffen auch Alkohole bis in die hochmolekularen Anteile hinein erhält, entstand die Aufgabe, diese anteilmäßig zu steigern. Dabei mußten Spitzenwerte, die bei einzelnen Versuchen erhalten worden waren, in kleinen reproduzierbar und auch auf die größeren Dimensionen übertragbar ausgearbeitet werden. (Vgl. Punkt A - C).

Der gemeinsame Anfall von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen stellte die Aufgabe, brauchbare Methoden für ihre wirtschaftliche Trennung auszuarbeiten und die einzelnen Komponenten in brauchbarer Reinheit zu isolieren. (Vgl. D und E).

Bei der Synolsynthese fallen erstmalig in einer Primärsynthese Alkohole über C_{10} in nennenswertem Maße bis zu den hochmolekularen in kontinuierlichem Übergang an. Es mußte nun versucht werden, eine Verwendung für die vorher nicht auf dem Markte vorhandenen Alkohole zu finden. (Vgl. F).

Da für die Dauer des Krieges der Bedarf an Benzin und Dieselöl noch dringender ist als an Alkoholen, ergab sich die Aufgabe, Bedingungen für die Synthese dieser Brennstoffe und Unterlagen für den Bau von Produktionsanlagen zu schaffen, die gleichzeitig aber auch möglichst weitgehend für die Synthese auf Synol verwendbar sind und später mit möglichst geringem Aufwand umgeschaltet werden können. (Vgl. B).

A. Fahrbedingungen der Synolsynthese und Betriebserfahrungen

1. CO-Gehalt des Synthesegases

Bei der Synolsynthese über den Schmelzkontakt wird $CO : H_2$ in dem Verhältnis 1 : 0,75 verbraucht. Vom Standpunkt einer möglichst weitgehenden Gasausnutzung ist es zweckmäßig, im Eingangsgas schon dieses Verhältnis vorliegen zu haben. Damit ist man aber unter Umständen in der Gaserzeugung festgelegt.

Neuere Untersuchungen ergaben, daß man Alkohole mit einem gewöhnlichen Wassergas z.B. $CO : H_2$ wie 1 : 1 oder 1 : 1,1 in gleichem Maß gewinnen kann. Man kann in diesen Fällen bei einem prozentual stärkeren Verbrauch des Kohlenoxyd nach den ersten Stufen noch Frischgas zumischen.

2. Druck der Synthese

Um einen hohen Prozentsatz an Alkoholen in den Produkten zu erhalten, ist es nötig jede Überhitzung in dem Kontakt zu vermeiden bzw. möglichst klein zu halten. Daraus ergibt sich die Verwendung von möglichst gut wärmeabführenden Öfen wie es z.B. Röhrenöfen mit 14 mm lichter Weite oder Plattenöfen (vergl. B 2) sind.

Es ergab sich, daß man bei Verwendung solcher Öfen über einen Synthesedruck von 50 atm zweckmäßig nicht hinausgeht, da man sonst eine die Lebensdauer des Kontaktes beeinträchtigende Verrufung bekommt. Wendet man doch solche höheren Drücke an, so muß man zusätzlich eine weitere Maßnahme für die Wärmeabführung treffen, z.B. Berieselung mit flüssigen Produkt und dgl.

Auch verschiebt sich bei steigendem Drucke die Zusammensetzung der Produkte nach der unerwünschten Seite: die bei 40 atm und nochmehr 30 atm erhaltenen Anfälle waren reicher an hochsiedendem Rückstand als die bei 25 atm erzielten. Über 25 atm wird außerdem die Bildung von Eisen-carbonyl immer stärker.

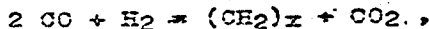
Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß man die Synthesynthese nicht höher als für 25 atm. auszulassen braucht, eine Ent-scheidung, die vor allem für die Auslegung unserer 10 000-Jato-Anlage wichtig ist.

3. Stufenzahl und Synthesetemperaturen

Man kann allgemein sagen, daß, um eine optimale Alkoholbildung und Zurückdrängung der Kohlenwasserstoff-Synthese zu erzielen, die Kohlensäureneubildung pro Synthesestufe nicht mehr als 10 % maximal 15 % (gemessen im Restgas in Vol.%) betragen soll. Je weniger Kohlensäure gebildet wird, d.h. je geringer die Synthesearbeit pro Stufe ist, desto größer ist der Gehalt an Alkoholen im Produkt. Jedoch ist man aus praktischen Gründen gezwungen, die Stufenzahl nicht all-zu sehr zu steigern. Man wird deshalb für die Synthesynthese etwa 4 Stufen wählen, während man für die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen mit 3 auskommt.

Nimmt man den CO-Gehalt, den Gasdruck und den Kontakt als gegeben an, so hat man für die Regulierung der Synthese nur noch einen Freiheitsgrad, die Temperatur. Diese verwendet man praktisch allein, um das Maß der in einem Kontaktofen zu leistenden Synthesearbeit festzulegen.

Da der von uns meist verwandte Schmelzkontakt WK 17 unter den Synolbedingungen den Sauerstoff des Gases, so weit er nicht in Form von organischen Verbindungen eingebaut wird, vorwiegend als Kohlensäure ausscheidet,



hat man durch Verfolgung des Kohlensäuregehaltes des

Endgases ein Mittel in der Hand, jederzeit die Synthesearbeit der betreffenden Stufe zu erkennen.

Die Temperaturen der Synthese betragen bei ordnungsgemäßer Behandlung des Schmelzkontaktes WK 17 in der ersten Stufe etwa 190 - 195°. In den nächsten Stufen steigert sie sich, soll aber 210 - 215° möglichst nicht überschreiten, da der Alkoholgehalt mit steigender Temperatur deutlich abnimmt.

Der Grund für die Temperatursteigerung liegt in der Anreicherung des Gases mit Inertgas vor allem aber mit CO₂, die infolge ihres oxydierenden Einflusses auf den Katalysator, die Synthesetemperatur heraufsetzt. Sie muß deshalb auch, wenn sie sich zu stark anreichert, zwischen den einzelnen Stufen entfernt werden.

4. CO₂-Auswaschung

Da die Kohlensäure bei Gehalten von über 5 - 6 % schon deutlich als "Kontaktgift" wirkt, in dem sie die Synthesetemperatur heraufsetzt und damit die Alkoholausbeute verringert, muß ein Anstieg der Kohlensäure in dem Gase verhindert werden.

Der einfachste Weg dazu wäre die Verwendung von Katalysatoren, welche den Sauerstoffgehalt des Gases nur in Form von Wasser ausscheiden, wie dies die Kobaltkatalysatoren tun. Allerdings ist mit diesen Katalysatoren nach unseren bisherigen Versuchen der hohe Gehalt an Alkoholen nicht zu erreichen, während gewisse deutliche Mengen immerhin zu erzielen sind.

Zur CO₂-Entfernung stehen 2 Verfahren zur Verfügung.

a. Druckwasserwäsche

In Me 776 läuft seit einiger Zeit ein druckwasserbetriebener Wasserturm zur Entfernung von Kohlensäure. Da das System sehr klein ist, konnten Bilanzversuche noch nicht in genügendem Maße durchgeführt werden. Es soll dies in der größeren Anlage auf dem Ley-Platz geschehen. Festgestellt wurde, daß die Auswaschung von Kohlensäure zwischen den Synthesestufen grundsätzlich möglich ist und die durch nur indirekte Wiederbeheizung des Wassers zu erzielende Reinigung genügt, um den nachgeschalteten Kontakt bei niedriger Temperatur betreiben zu können.

b. Auswaschung mit regenerierbaren Lösungen wie Alkazid

Hierzu läuft in Me 776 ein Kleinversuch. Es soll dabei festgestellt werden, ob in der Lauge eine Schädigung oder andere unerwünschte Nebenerscheinungen auftreten (Korrosion, Schäumen und dgl.). Ein Vorversuch ist durchaus günstig verlaufen.

Falls es gelingt, die bei der Synthese entstandenen Säuren durch die Kondensation so weit zu entfernen, daß eine Langeschädigung und dgl. bei der Alkazidlauge nicht eintritt, wird dieses Verfahren der Druckwasserwäsche im großen wahrscheinlich überlegen sein, da Gas- und Produktverluste fortfallen und für die Regeneration der Alkazidlauge Heizgas in Form des Syntheserestgases zur Verfügung steht.

5. Schwefelempfindlichkeit des Katalysators

Da wir in Leuna auf eine einheitliche Gaslieferung aus einer Quelle angewiesen sind und zusätzliche Leitungen wegen der Kriegsverhältnisse nicht gelegt werden können, konnten wir systematische Versuche noch nicht machen.

Es liegen Beobachtungen vor, daß größerer Schwefelwasserstoffgehalt in Gase mit einer Schädigung des Eisenkontaktes verbunden ist.

Gleichzeitig wurden aber auch Beobachtungen mit organischem gebundenem Schwefel in Gasen gemacht, die ein anderes Bild ergeben. So wurde z.B. festgestellt, daß eine Vorbehandlung des Schmelzkontaktes WK 17 mit Schwefelkohlenstoff nach einer kurzen Nachreduktion die Kontaktaktivität nicht beeinflusst, so daß die Synthesynthese mit praktisch der gleichen Temperatur und demselben Ergebnis abläuft. Dabei wird beim Beschießen des Katalysators mit schwefelarmem Synthesegas von Kontakt kontinuierlich Schwefel in organisch gebundener Form abgegeben.

Man könnte aus diesem Versuch folgern, daß (u.U. nach entsprechender Vorbehandlung des Kontaktes) organisch gebundener Schwefel in dem Gase vorhanden sein kann, ohne die Synthese zu beeinträchtigen.

Auffallend war bei den geschilderten Versuch mit schwefelvergiftetem Kontakt, daß das entstehende Primärprodukt wesentlich heller aus dem Ofen kam, als dies sonst der Fall ist. (Unterdrückung der Fe-Carboxylbildung?)

B. Auslegung der Synthese

1. Anschwitz und Leuna Süd

Im Frühjahr 1941 war für das Bauvorhaben Anschwitz und die Leuna Süd Unterlagen für eine Primärsynthese von Isokern. Bestimmungsgemäß sollte die Anlage Anschwitz für den Krieg Dieselloil und Benzin produzieren, für den Frieden aber auf die Erzeugung von stark alkoholischen Syntheserzeugnissen umgestellt werden können. Dabei sollte möglichst weit von den Fertigungsanlagen des 1. Falles für den Friedensfall nutzbar sein.

Als Unterlagen standen für die Auslegung die Ergebnisse von Kleinversuchen aus Mo 776 zur Verfügung, welche zum großen Teil mit 3 l Kontaktfassenden Ofen und zum kleinen Teil mit 100 l Ofen gewonnen worden waren. Es wurden für die Konstruktionen die folgenden Richtlinien herausgegeben, die auch heute noch verwendet werden können.

Auslegung für eine Synolsyntheseanlage mit dem Ausweichfall auf Dieselöl-Benzin Produktion

	<u>I. Benzin</u>	<u>II. Synol-Fahrweiss</u>	
Synthese-Temperatur	210 - 245°	190 - 225°	
Synthese-Gas	fein entschwefeltes Wassergas		
Druck	max. 25 at	max. 25 at	
Ausbeute in g/Kobal CO + H ₂			
Grundlagen für Planung	140 g Flüssig-anfall	150 g Flüssig-anfall	
	14 g Gasöl	15 g Gasöl	
im Kleinversuch analytisch erfaßt		160 g flüssig + 15 g Gasöl	
Kontakt	Fe-Schmelzkontakt SX 17		
Kontakt-Stufenzahl	3	4	
Kontakt-Belastung = Kontakt:Gasvolumen/h	1 : 250	1 : 150	
Kontakt-Leistung to/Produkt/cbm Kontakt/Tag	0,92	0,6	
Kontakt-Laufdauer	1/2 Jahr	3/4 Jahr	
Kontakt-Gesamtleistung to Produkt/cbm Kontakt	168	164	
Sieverhalten der fl. Produkte:			
bis 200° siedend	40 - 70 %	44-50%	<u>Alkoholgehalt</u> 40 %
200 - 300° "	30 - 15 %	18-15%	36 %
300 - 400° " } 400° " }	30 - 15 %	15-10%	30-50%
		23-15%	30 %

Für die Verarbeitungsanlagen der Produkte wurden ebenfalls die Unterlagen geliefert, die in den Zeichnungen M 3675a-3 für Ausschwitz-Benzin, M-4342a-1 für die Synolanlage Leuna niedergelegt sind

2. Ofenkonstruktion

Die Notwendigkeit gut wärmeabführende Ofen geringer Schichthöhe zu verwenden, brachte uns zu dem Plattenofen als zweckmäßigste Ofenkonstruktion. An einem behelfsmäßigen 100-l-Druckplattenofen wurden in Me 776 Synthesestudien gemacht, die bewiesen, daß die bisherigen an den Röhrenöfen getroffenen Feststellungen auch auf die Plattenöfen übertragbar sind.

Ein größerer 2500-l-Plattenofen wird im Sommer 1942 auf dem Ley-Platz neben den Röhrofen montiert und dort erprobt werden.

Im Zusammenhang mit den oben genannten Bauprojekten wurde Anfang 1941 ein Druckplattenofen konstruiert, der dann später mit Baufirmen wie Mittelstahl und Mannesmann gemeinsam weiter vervollkommenet wurde.

Dabei diente später ein Konstruktionsentwurf von Mittelstahl als weitere Unterlage. Er wurde in sorgfältigen und eingehenden Prüfungen für die Zwecke des Synopses so weit entwickelt, daß er nunmehr als beste z.Zt. vorhandene Konstruktion gelten dürfte.

Verbessert wurde gegenüber der seither bekannten Plattenofenkonstruktion folgendes:

Es wurde die Kühlwasserführung wesentlich verbessert, so daß die Menge des zirkulierenden Wassers vervielfacht wurde.

Durch eine schwache Neigung und sinngemäße Wasserabführung wurde für eine sichere Abführung der sich entwickelnden Dampfblasen in den wassergefüllten Röhren gesorgt.

Die Öfen wurden als Zwillingsöfen in zwei Größen konstruiert:

2 x 6 m³ Kontaktraum und

2 x 12 m³ Kontaktraum.

Das Prinzip der Ofenkonstruktion ist in nebenstehender Skizze erläutert. (Abb. 1)

An einem Mittelträger mit Ausladungen nach beiden Seiten, sind die Plattenpakete befestigt, welche mit dem Kontakt gefüllt werden. Dies geschieht, indem die Druckmantel der Öfen abgezogen werden, wobei keine Dampf- Gas oder Produktleitungen gelöst werden müssen. Das Plattenpaket sitzt dann in einem leicht mit Inertgas füllbarem Blechmantel. Das Frischgas tritt von oben her gleichmäßig über den Kontakt ein und wird nach dem Umsatz mit dem dampfförmigen Teil des Produktes gemeinsam abgeführt. Das sich flüssig in dem Ofenraum abcheidende hochsiedende Produkt wird an der tiefsten Stelle des Ofenmantels abgelassen. Der Ofen hat eine schwache Neigung, damit die sich durch die Reaktionswärme entwickelnden Dampfblasen in den Kühlrohren aufsteigen können. Der Neigungswinkel beträgt 6°.

Für die 10 COO-Jato-Anlage Deuna Süd sind folgende Ofeneinheiten vorgesehen.

10 Öfen zu je 6 m³

1 Ofen zu 12 m³

Sämtliche Öfen sind einstweilen als Einzelöfen vorgesehen und sollen erst bei der Erweiterung ihre Ergänzung durch einen Dopplofen bekommen.

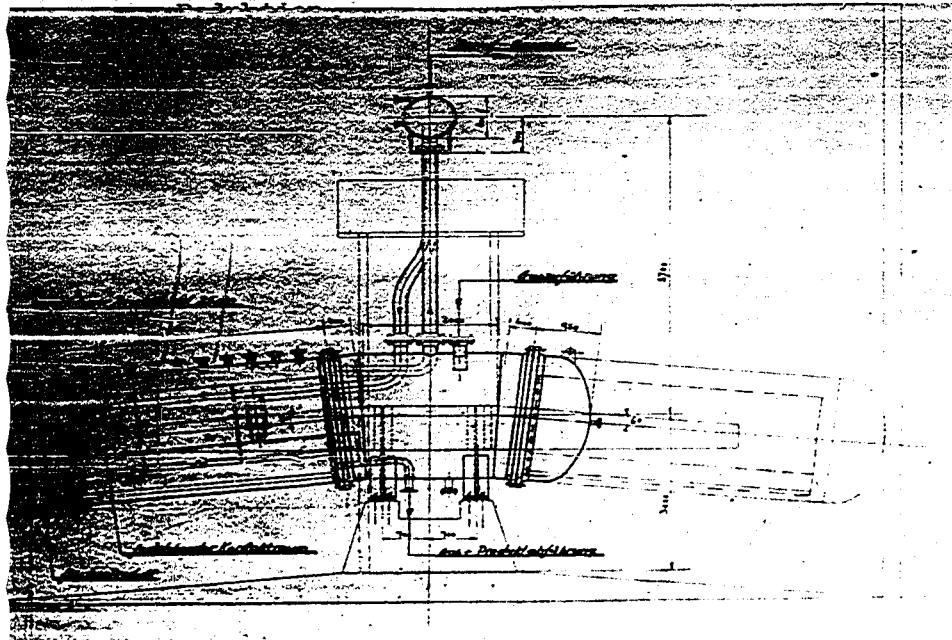
C. Kontakt-Fragen

1. Schmelzkontakt

Nachdem erkannt worden war, daß Schmelzkontakte geeignet sind, die Kohlenwasserstoffsynthese zu katalysieren, wurde zuerst von uns der größte Wert auf die Betriebsreifmachung dieses Kontakttypes gelegt. Der Grund liegt in der festen, mechanischen Beschaffenheit, leichten, billigen Herstellbarkeit in stets gleichmäßiger Qualität und in der bequemen Regenerierbarkeit des Kontaktes. Als bester Schmelzkontakt hat sich bis jetzt immer noch der in Leuna übliche Ammoniakkontakt, der bei uns die Kontakt Nr. WK 17 trägt, bewährt. Bei einer sofortigen Ausführung einer größeren Anlage würde von uns deshalb auch dieser Kontakt eingesetzt werden, obwohl einzelne Fällungskontakte in manchen Punkten vielleicht Vorteile ihm gegenüber zeigen könnten.

Er wird z.Zt. in einer Korngröße von 1 bis 2 mm angewandt, sein Schüttgewicht beträgt 2,0.

Wie Arbeiten von Oppau ²⁾ ergaben, bildet sich in dem WK 17 bei der Synthese hexagonales Eisenkarbid Fe₂C, das bei Temperaturen oberhalb 290° sich in inaktives Häggsche-Fe₂C umwandelt.



kontakt hoch
eine niedri-
Reduktion

Der Kontakt
Tempera-
ist, ohne
st aber
tion sich
wurde, d.h.
Reduktion
tritt ein,
offenbar
bination:
Erhitzung
en Kontakte.

bei unseren
ktion bei
tung
Wasserstoff-

arbeiten
ten auch die
außeror-
Reaktions-
bringen.

²⁾ Amm. Lab. Ber. 1576 Dr. Herbat

C. Kontakt-Fragen

1. Schmelzkontakt

Nachdem erkannt worden war, daß Schmelzkontakte geeignet sind, die Kohlenwasserstoffsynthese zu katalysieren, wurde zuerst von uns der größte Wert auf die Betriebsreife dieses Kontakttypes gelegt. Der Grund liegt in der festen, mechanischen Beschaffenheit, leichten, billigen Herstellbarkeit in stets gleichmäßiger Qualität und in der bequemen Regenerierbarkeit des Kontaktes. Als bester Schmelzkontakt hat sich bis jetzt immer noch der in Leuna übliche Ammoniakkontakt, der bei uns die Kontakt Nr. WK 17 trägt, bewährt. Bei einer sofortigen Ausführung einer größeren Anlage würde von uns deshalb auch dieser Kontakt eingesetzt werden, obwohl einzelne Fällungskontakte in manchen Punkten vielleicht Vorteile ihm gegenüber zeigen könnten.

Er wird z. Zt. in einer Korngröße von 1 bis 2 mm angewandt, sein Schüttgewicht beträgt 2,0.

Wie Arbeiten von Oppau ^{x)} ergaben, bildet sich in dem WK 17 bei der Synthese hexagonales Eisenkarbid Fe_2C , das bei Temperaturen oberhalb 290° sich in inaktives Häggsche Fe_2C umwandelt.

Reduktion

Als besonders wichtiges Moment, um den Schmelzkontakt hoch wirksam für die Synolsynthese zu erhalten, d.h. eine niedrige Synthesetemperatur zu erzielen, hat sich die Reduktion mit sehr hoher Wasserstoffbelastung erwiesen.

Der Grund hierfür ist offenbar der folgende: Der Kontakt wirkt dann am aktivsten, d.h. bei niedrigster Temperatur, wenn er möglichst weitgehend reduziert ist, ohne daß eine Schädigung eintrat. Die Reduktion geht aber umso schneller, je rascher der bei der Reduktion sich bildende Wasserdampf vom Kontakt weggetragen wurde, d.h. je mehr und je trockener Wasserstoff bei der Reduktion benutzt wurde. Eine Schädigung des Kontaktes tritt ein, wenn die Erhitzung zu lange oder zu hoch ist, offenbar durch Kristallisation des Eisens. In der Kombination: größte Wasserstoffmengen bei möglichst kurzer Erhitzung liegt also der Weg zur Erzielung der aktivsten Kontakte.

Als technisch wirtschaftliches Optimum hat sich bei unserem Kontakt mit 1 - 2 mm Korngröße bis jetzt die Reduktion bei 450° , 48 Stunden lang und einer Wasserstoffbelastung $T: 3000/h$ ergeben. Eine weitere Steigerung der Wasserstoffbelastung bringt immer kleiner werdende Vorteile.

Unsere Reduktionserkenntnisse, die den Sachbearbeitern in Ludwigshafen mitgeteilt worden sind, konnten auch die Kontakte von Dr. Michael in ihrer Aktivität außerordentlich steigern und damit durch Senken der Reaktions-temperatur einen wesentlichen Fortschritt erbringen.

^{x)} Amm. Lab. Ber. 1676 Dr. Herbst

Wiederbelebung des Kontaktes

Nach Extrahieren des ausgebrauchten Kontaktes und nach Behandeln mit Wasserstoff ist er nun so pyrophor, daß er in Berührung mit Luft zum Verglühen kommt. Er läßt sich infolgedessen bei Durchschmelzen mit Sauerstoff nicht mehr homogen verarbeiten, da die nötige Temperatur nicht entwickelt wird.

Dagegen kann man ihn, was auch für andere Kontakte bekannt ist, durch geringes Anoxydieren durch stark verdünnte Luft unempfindlich machen. Man kann ihn dann an der Luft handhaben und beliebig lang lagern und ihn dann wieder im Sauerstoffstrom zu einer homogenen Masse verschmelzen.

Besondere Schmelzkontakte

Es wurden einige Kontakte geschmolzen, die in einem oder anderen Punkt gegenüber WK 17 vielleicht einen Vorteil haben.

So ergibt der Zusatz einer geringen Arsenmenge bei allen Kontakten ein helleres Primärprodukt. Ein ebenfalls arsenhaltiger Kontakt (3798) liefert eine beträchtliche Menge an Estern, z.B. 25 - 25 % in der Fraktion 200 - 500 μ . Es gibt dies einen Hinweis für eine spezielle Arbeitsweise auf die direkte Synthese von Estern oder Säuren.

Das elektrische Nachschmelzen des geschmolzenen Kontaktes hatte für die Ammoniaksynthese eine Verbesserung der Ausbeute gebracht. Bei unserer Katalyse wurde der Kontakt durch diese Maßnahme nicht beeinflusst. (WK 17 S).

2. Fällungskontakte

Es liegt auf der Hand, daß die Fällungskontakte infolge ihrer großen inneren Oberfläche und der Möglichkeit, die Bedingungen des Entstehens sehr stark zu variieren, die größten Aussichten auf die Erzeugung von Alkoholen haben. In der Tat sind auch mit Fällungskontakten (2643) Spitzenwerte gefunden worden, die über denen mit Schmelzkontakten erzielbaren liegen.

Der beste bisher erarbeitete Kontakt ist 2645 mit 3,7 % Aluminiumoxyd und etwa 1 % Kaliumoxyd, Rest Fe. Er hat jedoch auch den Nachteil sämtlicher Fällungskontakte, daß er mit sehr reinem Wasser (SO₄-frei!) gefällt bzw. ausgewaschen werden muß. Seiner Anwendung in größerem Maßstabe stehen deshalb große Schwierigkeiten entgegen.

Gute Ergebnisse wurden ferner erzielt mit einem von Dr. Scheuermann - Oppau gelieferten Fällungskontakt (FI 1249), der nur ein geringes Auswaschen erfordert und infolge seines Cu-Gehaltes bei verhältnismäßig niedri-

ger Temperatur (220°) reduziert werden kann.

In letzter Zeit haben sich in Leuna Eisenkontakte mit hoher Aktivität entwickeln lassen, die in sehr geringer Menge, z.B. 0,1 % andere Zusätze wie Sb, Ni und dergl. enthalten und die wahrscheinlich die bisher erhaltenen Fällungskontakte bald übertrafen werden.

3. Empfindlichkeit gegen Luft

Es ist verständlich, daß die reduzierten Kontakte gegen Luft außerordentlich empfindlich sind. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß auch schon die allergeringsten Spuren die Aktivität der Kontakte zu beeinträchtigen in der Lage sind und man diese deshalb nur mit speziell konstruierten Gefäßen, die mit einem vollkommen sauerstofffreiem Inertgas gespült werden, ohne Schädigung in die Reaktionsgefäße überführen kann.

Eine Schädigung durch Sauerstoff während des Umfüllens zeigt sich nicht nur in einer etwas höher liegenden Anfangssynthesetemperatur, sondern auch in einem rascheren Temperaturanstieg bei längerer Synthese und damit Verkürzung der Kontaktlebensdauer.

D. Aufarbeitung der Produkte

Außer den Kohlenwasserstoffen und den Alkoholen, die rein gewonnen werden sollen, fallen als vorläufig unerwünschte Bestandteile Säuren und, als deren Reaktionsprodukte mit den Alkoholen, Ester an.

Andere unerwünschte Produkte, die nur in kleinen Mengen vorhanden sind, sind Aldehyde und Ketone. Bevor also die eigentliche Alkoholgewinnung einsetzen kann, muß das Rohmaterial von störenden Bestandteilen, welche die Qualität der Alkohole zu beeinträchtigen in der Lage wären, befreit werden.

1. Vorbereitung des Rohanfalles

Es gehören dazu folgende Verarbeitungsgänge:

a. Beseitigen der Säuren durch Neutralisation

Sie kann mit gelöstem oder festem Alkali geschehen, wobei die sich ergebenden Salze abgetrennt und ausgewaschen werden müssen.

Entfernt man die Säuren nicht und destilliert das Rohprodukt, so werden sämtliche Säuren mit den im Überschuß vorhandenen Alkoholen verestert, so daß man Alkoholverluste erhält. Außerdem kann das Produkt dann leicht korrosiv werden.

Wenn man wie in folgenden geschildert, eine Entesterung durchführt, so kann die Entsäuerung in Wegfall kommen.

- b. Die Entfernung der Ester geschieht zweckmäßig durch Verseifung. Man erhitzt unter starken Röhren mit Alkali-Lösungen. (30° 30 Minuten).

Als den Estern werden die Alkohole freigemacht und die Säurekomponente als fettsaures Salz gebunden. Ferner werden die im Produkt enthaltenen reaktionsfähigen Aldehyde verharzt und gehen damit in den hochsiedenden Anteil über.

Entfernt man die in dem Rohanfall vorhandenen Ester nicht, so kommen sie bei der Destillation in bestimmte Siedebereiche, in die sie auf diese Weise kürzerkettige Alkohole und Säuren einschmuggeln. Wenn diese Fraktionen nun verarbeitet werden, z.B. durch Sulfurierung oder Schmelzen mit Alkalien, so werden die kürzerkettigen Säuren gebildet, welche nun die Produkte verunreinigen. (Anhaftender Geruch).

Für einige bestimmte Zwecke ist die Produktentesterung nicht nötig, sogar unerwünscht, z.B. wenn bis 150° siedende Synolanteile als Lacklösungsmittel eingesetzt und die Alkohole völlig verestert werden sollen, auch wenn die gleiche Fraktion auf Benzin verarbeitet und dabei katalytisch in der Dampfphase bei erhöhter Temperatur über Erden dehydriert wird. Wahrscheinlich ist auch bei Benutzung des Produktes als Dieselöl eine Entfernung der Ester nicht nötig.

Auch wenn die hochsiedenden Anteile als Wachse benutzt werden sollen, können Ester in diesem Wachs unter Umständen seine Eigenschaften verbessern.

2. Eigentliche Produkttrennung

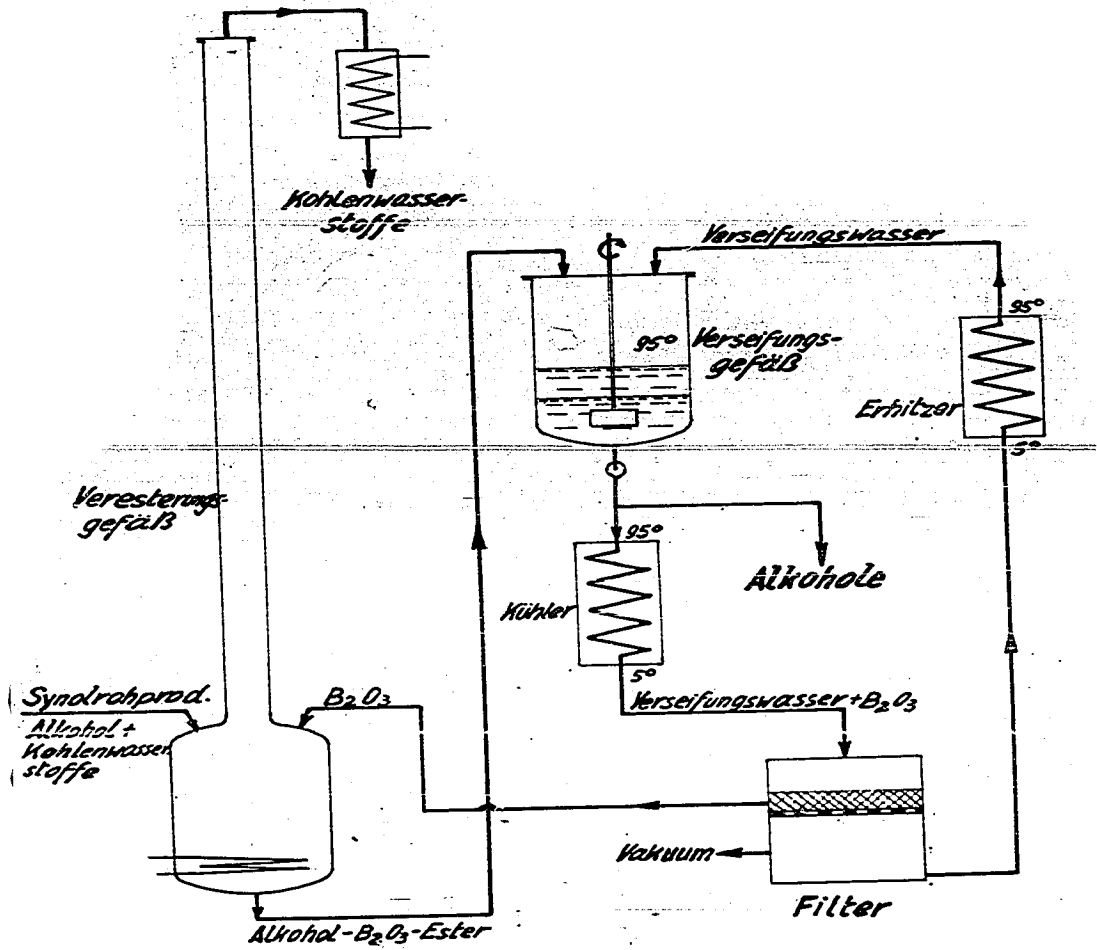
Es hat sich gezeigt, daß eine genaue Fraktionierung der Produkte praktisch für alle Zwecke unerlässlich ist; die Fraktionierung in den gewöhnlichen Laboratoriumskolonnen und einer kleintechnischen Kolonne in Me 776 genügt für diese Zwecke nicht. Eine scharfe Fraktionierung ist vor allen Dingen dann wichtig, wenn die Fraktionen durch die Methode der Borsäureveresterung von Alkoholen befreit werden sollen.

Abtrennung der niederen Alkohole

Die niederen Alkohole bis C₃ sind praktisch nur im Produktwasser vorhanden. Erst ab C₄ sind Alkohole in nennenswerten Mengen in der Kohlenwasserstofffraktion. Sie können bis C₆ herauf durch Waschen mit Wasser oder wässrigen Lösungen oder wässrig methanolischen Lösungen aus den Kohlenwasserstoffen entfernt werden.

Diese Extraktion tritt zwangsläufig mehr oder minder ein, wenn man eine Entesterung des Produktes vornimmt und anschließend das Alkali mit Wasser auswäscht.

Alkoholaabtrennung. Kreislauf der Borsäure.



Borsäuremethode

Die nicht mehr extrahierbaren Alkohole werden zweckmäßig durch die Borsäuremethode isoliert. Eine kleintechnische Apparatur für einen Durchsatz von 20 kg Alkohol/Tag ergab eine Bestätigung unserer Laboratoriums-Untersuchungen über diese Methode. Bestätigt hat sich außerdem die Durchführbarkeit der vorgeschlagenen Kreislaufführung von Verseifungswasser und der Borsäure, deren Prinzip aus der nebenstehenden Abbildung ersichtlich ist. (Abb.2).

Bei dieser Methode der Alkoholabtrennung muß auf folgendes geachtet werden.

- I. Die Alkohole werden nur dann genügend neutralölfrei, wenn die Ausgangsfraktionen scharf geschnitten werden. Ist das nicht der Fall, so kann besonders bei einem Gehalt an höhersiedenden Anteilen der Borsäureester vom Neutralöl nicht richtig befreit werden und der Alkohol enthält nach der Verseifung zu viel davon. Bei genügend scharfem Schnitt ist die erforderliche Reinheit des Alkoholes mit 95 - 97 % zu erreichen. Die größten Schwierigkeiten bereitet in den jetzigen Apparaturen noch die Befreiung der höheren Alkohole > C₁₅ von Neutralölen.
- II. Die erzielbaren Rohausbeuten stimmen mit den analytisch ermittelten Alkoholgehalten weitgehendst überein. Die Restöle sind praktisch alkoholfrei.
- III. Die isolierten Alkohole haben etwas niedrigeres Molgewicht als es dem Siedebereich der betreffenden Kohlenwasserstofffraktion entspricht. Es rührt dies von der Verschiebung des Siedepunktes durch die Kohlenwasserstoffe her.
- IV. Bei sorgfältigen Arbeiten lassen sich die Borsäureverluste in kleinen, die Wirtschaftlichkeit nicht beeinträchtigenden Grenzen halten.
- V. Es werden wahrscheinlich Siedebänder von 50° für die Aufarbeitung der Borsäure zu erwarten kommen.
Auf Grund der Erfahrungen mit den Cycloalkoholen soll die Methode nun auch auf dem Oxogebiet eingesetzt werden. Hierbei ergibt sich als ganz besonderer Vorteil, daß nach der Verseifung der Alkohole mit der Borsäure nun nicht allein der Siedebereich zwischen dem Neutralöl und dem Methanol für diesen Alkohol besteht, sondern dieser bis zu dem Siedepunkt der Borsäureester hinaufgeschoben ist. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, die Bandbreite der einzusetzenden Oxofraktion wesentlich größer zu wählen, als dies bei der destillativen Trennung möglich war, wahrscheinlich 80 - 100°.
- VI. Die Abtrennung des Neutralöles aus dem Borsäureester geht nur dann befriedigend, wenn das Neutralöl aus dünner Schicht heraus verdampfen kann, also beim Umwälzen, Verfrischen und Vergleichen.

3. Destillation von höheren Alkoholen

Es hat sich durch Untersuchungen im Laboratorium gezeigt, dass die Synolalkohole durch Schützen-Bornstat werden können. Diese Versetzungen sind gesteigert durch die Anwesenheit von Rost und noch mehr durch die von Synthesekontakt. Die Temperatur-Schwelle für diese Versetzung liegt für einen 0,2% Alkohol im ersten Falle bei 250°, im 2. Fall bei 190° und im 3. Fall 190°.

Es hat den Anschein, als ob es sich eigentlich nicht um eine einfache Wasserabspaltung, sondern in Gegenwart von Eisen um einen Dehydratierungsprozess handelt. Es entstehen nämlich höherpolymere Verbindungen aus den Alkoholen, die eigentlich nur über den Zwischenzustand des Aldehyds zu erklären sind. (Aldehydpolymerisation). Es ergeben sich daraus die folgenden Folgerungen für die Destillation der höheren Alkohole und Fraktionen, welche solche enthalten:

Bei der Destillation darf die Erwärmungstemperatur im Reaktor und an der Blasenwandung auf nicht höher als 250° gesteigert werden.

Es muß ferner möglichst rasch destilliert werden; es nicht zünftig zu quälen.

Rost Kontaktstopp und dergl. muß bei der Destillation möglichst ferngehalten werden.

4. Die hochsiedenden Anteile

Man kann mit der Soredurenmethode die Alkohole aus den Fraktionen soweit isolieren wie die hochsiedenden Fraktion. Sie von dem Benzolrester abdestillierbar sind. Dies ist aber nur ein Alkohol im Fall, der im Laboratorium bereits in ziemlich reiner Form hergestellt wurde. Die anderen hochsiedenden Anteile stellen sich durch einen Teil, was der Alkohol noch enthalten ist, dar. Es ist möglich, für bestimmte Zwecke gewisse Anteile der hochsiedenden Fraktion als hochsiedendes.

a. Vorreinigungsgang des Hochsiedendes

Das dem Ofen verlassende Brückprodukt ist gewöhnlich schon dunkelgelb gefärbt. Nach Abdestillieren der niedrigsiedenden Anteile bleiben die farbenden Rückstände in hochsiedenden zurück und verleihen ihm eine tiefdunkelbraune Farbe. Diese hat offenbar zwei verschiedene Ursachen.

I. Eisen

Die Syntheseprodukte enthalten, wenn sie aus dem Ofen kommen, bereits etwa 0,1 % Eisen. Es kommt offenbar durch Eisenkarbonyl in das Produkt oder durch Herlösen von Eisen aus dem Kontakt durch die entstehenden Fettsäuren. In hochsiedenden Fraktionen sammeln sich das Eisen ebenfalls infolge seiner Nichtflüchtigkeit an.

Es kann nun auf verschiedene Art aus dem Primaryprodukt oder auch aus dem Rückstand entfernt werden.

Durch leichtes Hydrieren wird eine Eisen offenbar quantitativ aus dem Produkt entfernt und auf den Kontakt abgeschieden.

Beim Behandeln des Produktes mit Säuren, z.B. verdünnter Salzsäure löst sich das Eisen entweder nur etwa 1/100 der ursprünglichen Hermentmengen. Die Farbe wird auch etwas aufgehellt jedoch nicht völlig beseitigt.

Die Beseitigung des Eisens aus dem Produkt kann nur Rücksicht auf das oben zu P. 5 angeführte notwendig werden, um eine Gärung der Alkohole zu verringern. Ein befriedigendes Ergebnis ist jedoch noch nicht gefunden.

II. Gefärbtes Harze

Ein wesentlicher Teil der Dunkelgefärbung des Produktes ist offenbar auf harzartige Bestandteile zurückzuführen. Die Dunkelgefärbung wird nach den ersten Tagen des Anfallens und bei der Verarbeitung immer tiefer bis zum deutlichen Braun was auch auf allmähliche Umwandlung unbeständiger Körper hinweist.

III. Alkaligkeit

Wenn man das Produkt erküvrt oder zwecks Entesterung in der Hitze mit Alkali beandelt, lösen sich die Alkohole als alkalische Salze aus dem Produkt aus und bleiben in dem alkalischen Medium an.

Für viele Zwecke stört ein Alkaligehalt nicht, z. B. für die Paraffinhydrierung hat ein Gehalt von 0,3 % optimal. Auch bei der Verwendung als Leuchte und Leuchtgas zum Erzeugen von Leuchtgas aus dem Alkohol ist ein Alkaligehalt von 0,3 % optimal. Durch alkalische Hydrierung von Alkohol ist ein Alkaligehalt von 0,3 % optimal.

IV. Weitere Eigenschaften

Verarbeitung des Produktes Anwesenheit

Die dunkelbraune Masse kann für minderwertige Zwecke als Leuchte und Leuchtgas zum Erzeugen von Leuchtgas aus dem Alkohol ist ein Alkaligehalt von 0,3 % optimal. In den meisten Fällen ist jedoch eine weitere Verarbeitung erforderlich, die vor allem darin, die Farbe zu entfernen kann. Dies kann geschehen durch

Bleichende

Man erhält damit bis hellgelbe Produkte. Die Masse hat einen hohen Erweichungspunkt 70 - 105° und ist infolge ihres Alkoholgehaltes und cycl. Estergehaltes duktiler als Harzparaffin aus der Fischer-Synthese.

Hydrierung

Hierdurch ist eine restlose Aufhellung bis zur Farblosigkeit möglich. Bei vollkommener Hydrierung sind allerdings auch die Alkohole in Kohlenwasserstoffe umgewandelt und das Produkt ist dem Hartparaffin der Fischer-Synthese außerordentlich ähnlich. Durch vorsichtige Reduktion ist es möglich, die Farbe zum Verschwinden zu bringen, ohne die Alkohole anzugreifen.

Dieses Produkt ist wegen seines Alkoholgehaltes an wertvollsten, jedoch beherrschen wir noch nicht vollkommen die Bedingungen, um eine zu weitgehende Hydrierung zu vermeiden.

II. Abtrennung einzelner Teile aus dem Hochsiedenden

Behandlung durch Lösungsmittel

Durch Behandeln des Hochsiedenden mit Lösungsmitteln, z.B. niedrigeren Alkoholen findet eine geringe Anreicherung der hochmolekularen Alkohole in dem Lösungsmittel statt. Man kann außerdem durch partielle Ausfällung der Lösung eine Aufhellung des Hochsiedenden erreichen.

Destillation mit Vakuum-Wasserdampf

wenn man Produkte, bei denen unter Laboratoriumsverhältnissen durch Vakuum nichts mehr durch Destillation entfernt werden kann, nun im Vakuum mit Wasserdampf behandelt, so kann man noch erhebliche Teile (bis 50 %) des Rückstandes abtreiben.

Das Destillat ist eine duktile leicht gelbliche Masse mit etwa 30 % Alkoholen, die sich u.U. auf hochwertige Wachs-, Seifen- und dergl. verarbeiten lassen. Der Endrückstand ist dunkel gefärbt und hat einen sehr hohen Tropfpunkt von 115°. Er ist durch Hydrieren in ein hochwertiges Hartparaffin überführbar.

Hochvakuumdestillation

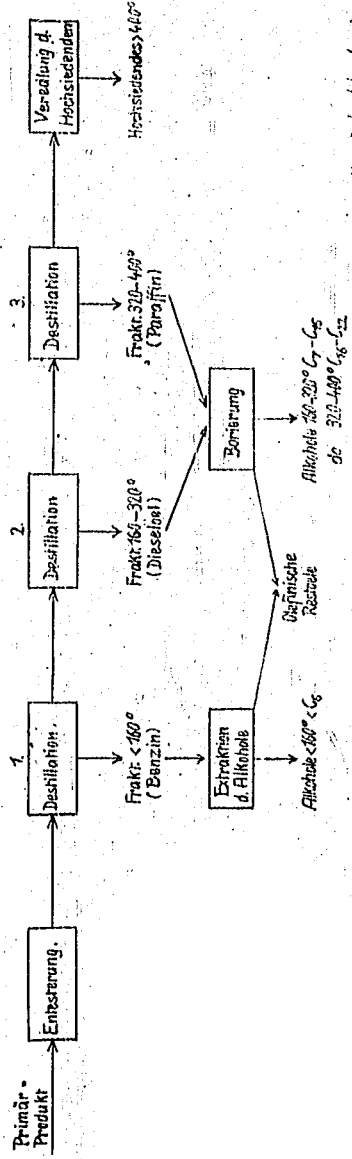
In der allerletzten Zeit zeigte sich bei einer Hochvakuum-Furzweg-Destillation bei niedriger Temperatur, daß die Kohlenwasserstoffe wesentlich leichter abzutreiben sind, als die Alkohole: eine 35 %ige Fraktion konnte in ein alkoholarmes Destillat und einen 33 % Alkohol enthaltenden Rückstand aufgearbeitet werden. Ob diese Methode so wirtschaftlich werden kann, steht noch dahin.

c. Erzeugung der Produktaufarbeitung durch das Hochsiedende

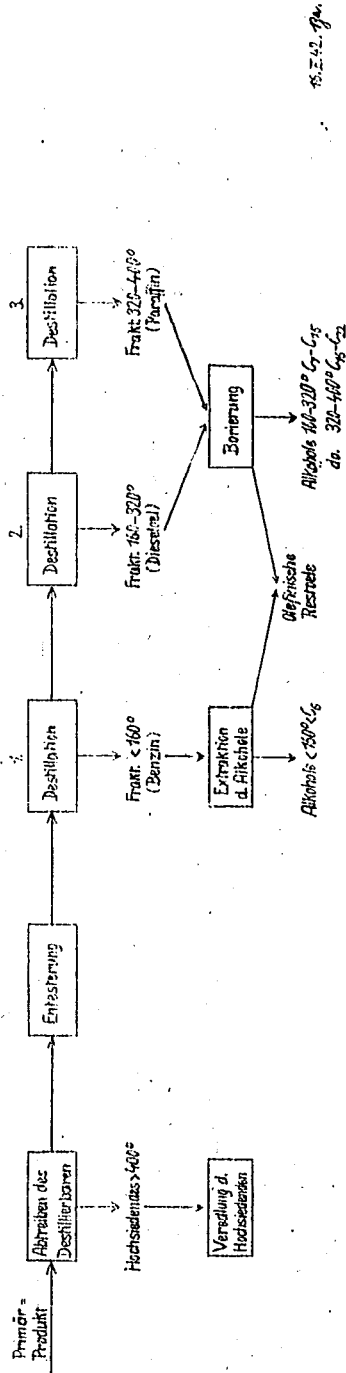
Die Anwesenheit von hochsiedendem Rückstand ist bei der Behandlung des Produktes ganz wesentlich erschwerend. So willkommen es und für sich die Synthese von alkoholhaltigen hochmolekularen Anteilen ist, so unerwünscht ist aber jene Erscheinung. Sie bezieht sich vor allen Dingen auf folgende Vorgänge.

Verarbeitungsfolge von Synolprodukt

mit wenig Hochsiedendem



mit viel Hochsiedendem



18.12.94

I. Neutralisation

Enthält das Produkt viel Hochsiedendes, so hat es einen hohen Stockpunkt und die Behandlung mit wässrigem Alkali muß dann bei erhöhter Temperatur also 50 - 90° vorgenommen werden. Von den entstandenen Seifen löst sich ein beträchtlicher Teil in dem Hochsiedenden, ferner bildet sich unter Vermittlung der Seifen zwischen dem Wasser und den Kohlenwasserstoffen eine Emulsionsschicht, die vor allem beim Auswaschen des Alkali sehr lästig fällt.

II. Entesterung

Das gleiche gilt für die Entesterung. Diese wird z.B. bei 130° durch 30 Minuten langes Verrühren mit wässriger Natronlauge durchgeführt. Die Laugeschicht trennt sich gut von dem Produkt ab. Sobald man aber die Lauge auswaschen will, ergeben sich hartnäckige und unerwünschte Emulsionsschichten, die den Prozeß verzögern oder Verluste ergeben. Die Auswaschung mit Methylalkoholwassergemisch bringt nur eine graduelle Besserung. Wie bei dem vorhergehenden Prozeß löst sich wiederum Alkali im Hochsiedenden.

III. Destillation

Hierbei sind die unangenehmen Auswirkungen am größten. Je weiter man destilliert, umso mehr reichert sich der Hochsiedende Rückstand im Sumpf der Kolonne an; umso mehr muß man aber eine gewisse Überhitzung des Blaseninhaltes vornehmen und länger erhitzen, um die flüchtigen Kohlenwasserstoffe noch abtreiben zu können, da das Hochsiedende ein beträchtliches Lösevermögen für die niederen Kohlenwasserstoffe besitzt. Aus den unter D 3 angeführten Gründen ist aber ein kurzes Erhitzen wünschenswert, um Alkoholverluste zu vermeiden.

d. Andere Folge der Vorarbeitungsstufen bei Anwesenheit von Hochsiedenden:

Auf Grund der oben geschilderten Nachteile bei Anwesenheit von Hochsiedendem wird der normale Verfahrensgang zweckmäßig etwas abgeändert. Das nebenstehende Schema (Abb. 5) zeigt den bisherigen Weg der Aufarbeitung und im Vergleich dazu den neuen Verarbeitungsgang, der praktisch in denselben Maßnahmen, nur in anderer Reihenfolge besteht. Er ist wie folgt gekennzeichnet:

I. abtreiben des Destillierbaren

Es wird erst durch kräftige Erhitzung aus einer Blase alles Destillierbare übergetrieben. Dabei verzichtet man auf genaue Schnitte und arbeitet praktisch ohne Rücklauf.

II. Entestern

Man sammelt die übergetriebenen Anteile, welche entestert werden sollen, für sich und entestert sie insgesamt. Nun läßt sich das Produkt ohne merkbare Emulsionsbildung auswaschen. Auch die Löslichkeit der fettsauren Salze in den Kohlenwasserstoffen ist nicht mehr merkbar.

III. Fraktionierung

Die anschließende fraktionierende Destillation geht nun viel schneller als in Anwesenheit des Rückstandes und ohne Überhitzung vor sich. Die Alkohole werden weniger zersetzt und die Schnitte werden schärfer.

IV. Rückstandsauflösung

Diese kann nun je nach Verwendungszweck des Rückstandes wie unter D 3 beschrieben vor sich gehen.

E. Stand der Produkterkenntnis

1. Konstitution allgemein

Es hat sich weiterhin die Erkenntnis verfestigt, daß die bei der Synolynthese anfallenden Körper wesentlich weniger verzweigt sind, als die Alkohole der Isobutrolsynthese.

Die Ergebnisse sind noch nicht ganz einheitlich zu deuten. Das sich ergebende Bild ist bis jetzt folgendes. Die Syntheseprodukte sind ihrem allgemeinen Charakter vorwiegend geradkettig. Sie enthalten höchstens kürzere Seitenketten. Der Durchschnitt der Seitenkettenlänge ist jedoch nicht so groß, daß durch sie dem Produkt der vorwiegend geradkettige Charakter genommen werden könnte.

Alkohole

Sie sind bis C₉ praktisch geradkettig und völlig primär; Sekundäre sind nicht nachweisbar. Ähnliches gilt auch für die höheren Alkohole.

Bei nicht vollkommener Reinigung haben sie eine geringe Jodzahl, die auf Verunreinigung durch Olefine zurückzuführen ist. Methanol ebenso wie Äthanol fällt verhältnismäßig wenig an.

Olefine

Sie sind vorwiegend endständig, wofür es verschiedene Anzeichen gibt. Ein C₁₂-Olefin zeigte bei der Feinuntersuchung folgende Lage der Doppelbindungen: 60 % α -Stellung, der Rest verteilt sich auf die übrigen Stellungen, abnehmend nach der Mitte zu.

Durch Modellversuche wurde wahrscheinlich gemacht, daß alle Olefine ursprünglich alle endständig sind, aber durch katalytische Einflüsse, wahrscheinlich durch Eisenkarbonyl, die Doppelbindungen z. B. nach innen zu wandern.

Reaktionsmechanismus

Aus der Konstitution der Alkohole (Gradkettigkeit im Gegensatz zu den α -alkylverzweigten Oxalkoholen) und der E.C.

ständigkeits der Olefindoppelbindungen ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit, daß die Alkohole die ursprünglichen Endprodukte die Synthese ev. neben den Paraffinen darstellen. Die Olefine sind offenbar sekundär durch Wasserabspaltung aus den Alkoholen entstanden, wobei zum kleinen Teil noch die Doppelbindung nach innen wandert.

2. Vorkommende Körpertypen

1. Olefine + Alkohole

Es bestätigt sich die allgemeine Regel, daß bei der Synthese über WK 17 Olefine + Alkohole etwa einen konstanten Prozentsatz zu etwa 70 - 80 % des Anfalles ergeben. Wenn viel Alkohole vorhanden (bei Synolfahrweise bis 60 % und höher) sind die Olefine entsprechend weniger.

Ester

Mit WK 17 sind im Primäranfall kaum über 10 % in den einzelnen Fraktionen. Mit einem Fällungskontakt mit Arsensulfid (Kontakt 3798) wurden besonders viel Ester erhalten, z.B. bis 25 % in einzelnen Fraktionen.

Aldehyde und Ketone

Offenbar sind beide in dem Produkt enthalten. Die niederen Aldehyde lassen sich mit Bisulfidlösungen ausschüttern. Sie werden außerdem durch die Esterverseifung gleichzeitig zu höhermolekularen Verbindungen verharzt und in das Hochsiedende gebracht.

Die Ketone als wesentlich beständige Körper haben bis jetzt noch nicht gestört. Bei der Alkoholisierung mit Borsäure gehen sie mit dem Neutralöl und verunreinigen die Alkohole so nicht.

Die niederen Ketone wie Aceton, finden sich ^{komplexiert} im Reaktionswasser vor, bzw. gehen bei der Extraktion in die wässrigen Lösungen.

Sonstige O-haltige Verbindungen

Außer den genannten Körpern konnten andere sauerstoffhaltige Verbindungen nicht nachgewiesen werden, z.B. Acetale, ungesättigte Äther, gesättigte Äther, Lactone u. dgl. Sie können insgesamt im Produkt mit maximal 1 % enthalten sein.

3. Erfasste und isolierte Produkte

Bis jetzt wurde hauptsächlich Wert auf die Isolierung der Alkohole gelegt. Sie sind von C₁ bis C₂₂ isoliert worden. Ferner wurde isoliert Aceton und Acetaldehyd.

F. Verwendung der Produkte

Durch Fühlungnahme mit zahlreichen Verarbeitungsstellen der I.G. wurden für praktisch alle definischen und alkoholischen Anteile des Synolproduktes ein Verwendungszweck ermittelt. Zum Teil ist die Verwendungsmöglichkeit bereits durch Ausprüfung unserer Proben erhärtet worden.

Eine Gesamtübersicht der möglichen Verwendungszwecke gibt die beigelegte Zusammenstellung (Abb.4). (Siehe Seite 19)

Über die Eignung der Alkohole und Olefine auf dem
Kaschmittelfeld besand eigentlich nie ein Zweifel. Her-
vorzuheben ist jedoch die Verwendungsmöglichkeit der
folgenden Syntheseteile:

Die Alkohole C₇ - C₁₁ können als Veresterungskomponente mit
Säuren gleicher Kettenlänge wie Vorläuferalkoholen oder kleinen
Fettsäuren aus unseren Alkoholen für Weichmacherzwecke für
Kunststoffe genommen werden. (Hat bleibendes Friedensinteresse).

Der Alkoholbereich von C₉ - C₁₄ kann von Dr. Zorn als zweite
Veresterungskomponente neben Isobutylölen eingesetzt werden.
Er wünscht hierfür dringend Synol- bzw. Cro-Alkohole als Pro-
duktionsbasis für diese Ester in Leuna zu erweitern. Derzeit
sind etwa 5. - 4000 tato Alkohole, die mit Synol und Cro erzeugt
werden können. Die Produktion wäre höchst kriegswichtig, hat
aber auch Friedensinteresse.

Die niederen Alkohole im Bereich C₃ - C₆ könnten
als Esterkomponente für Lacklösmittel und Lackweichmacher
verwendet werden. Auch dieses Gebiet hat Friedensinteresse. Der
Vorteil gegenüber den entsprechenden Alkoholen aus der Isobutyl-
Glykolyse für diesen Zweck soll in dem besseren Geruch der
geketteteren Produkte liegen.

In beschränktem Maße haben die Synolteile etwa bis 1600
nach der Veresterung der Alkohole mit Essigsäure ein in-
teresse als direkter Werkstoff.

Nach den bisherigen Untersuchungen läßt sich aus den Produkten
sowohl nach der Benzol- als nach der Synolfahrweise ein kypen-
gerechtes Benzin mit gutem Klopffwert herstellen (Oktanzahl 80
wenn nur entestert; 72, wenn katalytisch über Erden behandelt).
Das Dieselöl kann zwischen den Temperaturgrenzen 150 - 200°
ausgeschritten werden. Ist ausreichend ausgeschritten

3. Status der apparativen Auswertung

1. 100-Tonnenanlage, Leuna

Geplant und bei den Reichsbehörden beantragt, ist eine solche
Produktionsanlage, die für die Kriegszeiten avtl. Benzin und
Dieselöl herstellen soll. Über die Auslegungsunterlagen
wurde am 1. Die Bestellungen für die unvollständigen Leuna
den nun großen Teil bereits im Jahre 1941 herausgebracht wor-
den und wurden aber im Oktober 1941 wieder zurückgestellt.
Nachdem die Reichsbehörden neuerdings (April 1941) wieder
den Bau beauftragt haben, sollen sie wieder neu beauftragt
werden, um die Anlage baldmöglichst errichtet zu können.

2. Versuchsanlage 458

Bereits montiert und zur Zeit im Anfahren befindet sich auf
dem Berg-Platz eine Versuchsanlage, die für die Olefinherstel-
lung für den Betrieb der Benachbarten Ölraffinerie No. 458a ge-
dacht war. Sie ist charakterisiert durch folgende Teile:

I. Kontaktreduktion

Nutzbarer Füllraum bei 1400 mm lichter Weite
und bei 320 mm Schütthöhe 500 l.
Unwägbare Menge $H_2/h = 1000 \text{ m}^3$
 H_2 -Belastung = 1 : 2000/h

II. Syntheseanlage

4 Röhrenöfen je 750 l Kontakthalt, 4,5 m Schütthöhe, davon
je 2 Röhrenöfen je 1400 Röhren mit 15 mm lichter Weite
u. 2 Röhrenöfen je 709 Röhren mit 20 mm lichter Weite.
Im Frühjahr soll der erste für Synol ausgelegte Plattenofen mit $2,5 \text{ m}^3$ Kontaktraum, 1,50 m Schütthöhe
und 7,5 mm Plattenabstand montiert werden.

III. CO₂-Wäsche

Waschtürme 450 und 400 mm lichte Weite, nutzbarer
Waschraum $2,5 \text{ m}^3/2 \text{ m}^3$ bei 16 m Schütthöhe.
Füllkörper 50 mm
maximaler Wasserlauf/h 50 m^3 .

IV. Tanklager

10 Gefäße je 10 m^3 nutzbarer Füllraum.

V. Destillation

Blase mit 30 m^3 Nutzraum, Umpumpleistung der Blasen-
pumpe 120 m^3/h
Heizfläche der Blasenheizung 20 + 14 m^2
Kolonne 1 Schus 10 m
Füllkörper 30 mm (Falkkörper Typ 4)
Höchstmögliches Vakuum 10 mm Hg durch Liegend-Dampf-
strahlen.

VI. A-Kohle

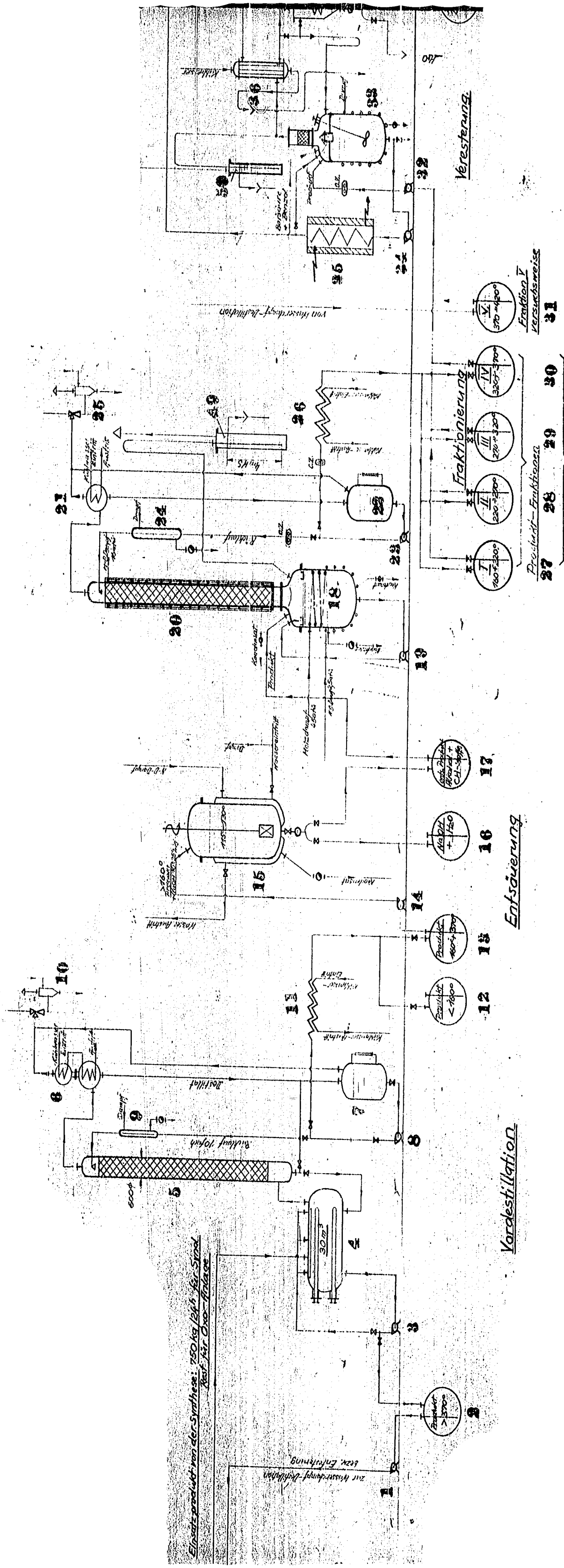
4 Türme je 3 m^3 ungeschalteter, geplante Adsorptionszeit
bis zur Umschaltung auf Regenerierung: 30 Minuten.

3. Verarbeitungsanlage

Um den Synolprodukten in den verschiedenen erdölischen
Verwendungszwecken Zugang zu verschaffen, müssen
baldmöglichst Proben in größeren Mengen hergestellt
werden, welche die Arbeitskapazität von Labors über-
schreiten.

Es muß deshalb auf dem Bay-Platz eine Verarbeitungsanlage
errichtet werden, wobei dann die Syntheseanlage an Vorkrit-
ten werden muß, daß sich das Produkte den Synolcharakter
möglichst angleicht (niedrige Schichthöhe, niedrige Gasbe-
lastung). Die geplante Verarbeitungsanlage ergibt sich aus
der beigefügten Zeichnung. Abb.5.

Blögen-Gen.-Ele. B. Schema M 982-2



Einsatzprodukt von der Synthese: 750 kg Blei für Sirod
Rest für Oxid-Filare

Vordestillation

Entsöuerung

Veresterung

— 300 kg Produkt
darin — 100 kg Alkohol

von Wasserdestillat

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Masse: 1000

Positionsverzeichnis

Pos	Bezeichnung	Zeichn.	Pos	Bezeichnung	Zeichn.
1	Produkt Pumpe		26	Kühler	
2	Behälter für Produkt (5000)		27	Behälter für Fraktion I	
3	Umlaufpumpe		28	II	
4	Destillierblase 30m ³		29	III	
5	Destillier-Kolonne 6000 mm		30	Behälter für Fraktion IV	
6	Kondensatoren		31	Ersatzbehälter	
7	Vorlage		32	Produkt-Pumpe	
8	Rücklaufpumpe		33	Verseifungsblase 6000	
9	Rücklaufvorwärmer		34	Umlaufpumpe	
10	Vakuumstrahlpumpe		35	elekt. Vorwärmer	
11	Kühler		36	Behälter für Produkt (1600)	
12	Behälter für Produkt (1600)		37	Behälter für Produkt (1600)	
13	Behälter für Produkt (1600)		38	Behälter für Produkt (1600)	
14	Produkt-Pumpe		39	Vorlage 5000	
15	Produkt-Pumpe		40	Behälter für CH-Stoff	
16	Behälter für NaOH + H ₂ O		41	Kleinstrahlpumpe	
17	Behälter für entsalztes Produkt		42	Verseifungsblase 6000	
18	Destillierblase mit Rücklaufpumpe		43	Meßgefäß	
19	Umlaufpumpe 15m ³		44	Rücklaufkühler	
20	Destillier-Kolonne 6m hoch		45	Vorlage 5000	
21	Behälter für Produkt (1600)		46	Kleinstrahlpumpe	
22	Vorlage 5000		47	Behälter für Produkt (1600)	
23	Rücklaufpumpe 10m ³		48	Umlaufpumpe für Vakuum	
24	Rücklaufvorwärmer		49	Sicherheitsvorrichtung zu Pos. 20	
25	Umlaufpumpe für 2000 m ³		50	Sicherheitsvorrichtung zu Pos. 33	

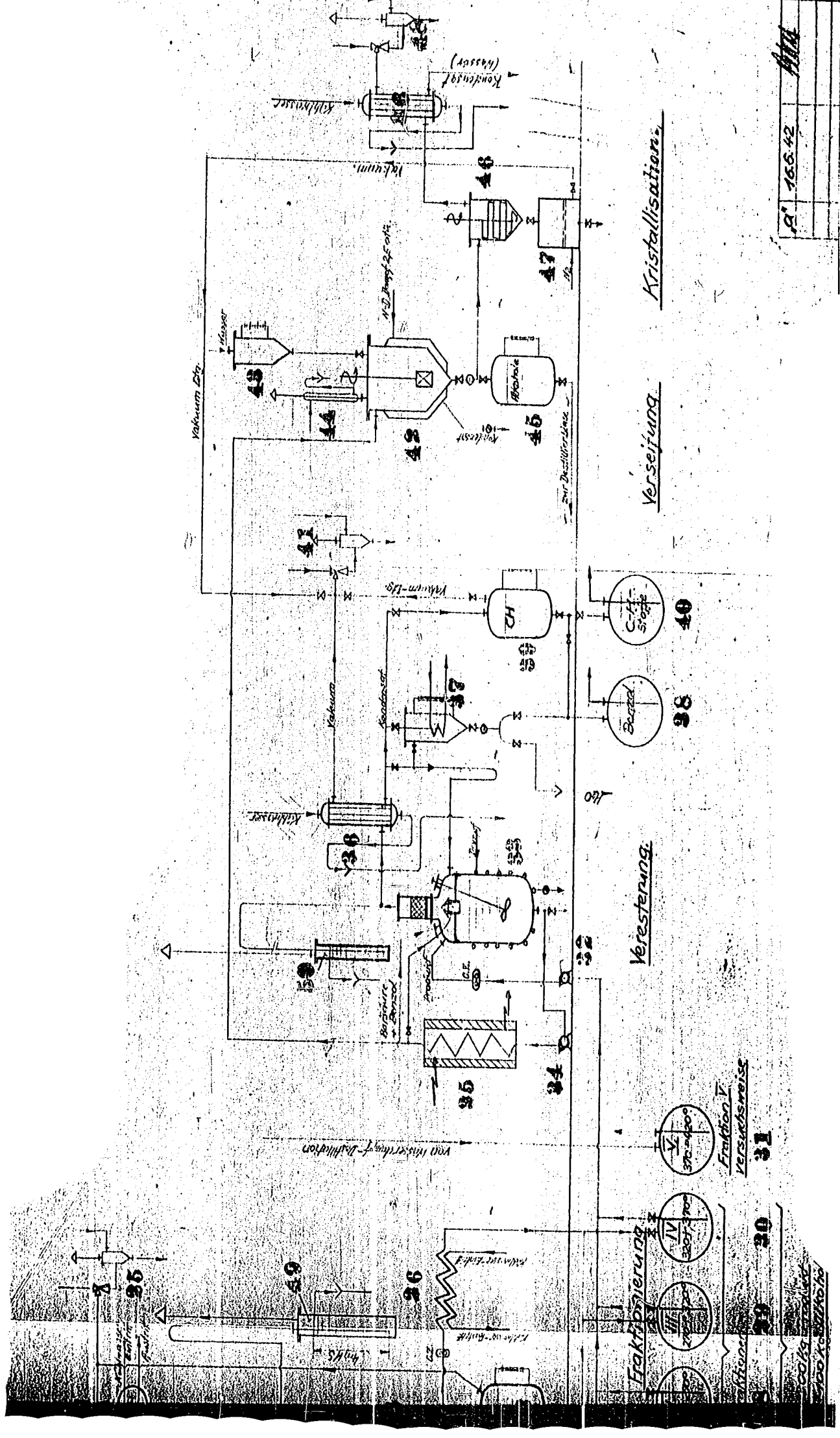
Techn. Büro
No 22 Ruf 8561

18. Juni 1942 / 1

M 4799a - 1

Zeichn. den 5.2.1942

Schema zur Aufarbeitung des Syrotproduktes
in Me 458



166.42

AMM

166.42

AMM

braucht. Dies ist z.B. beim Einsatz für Veresterungen, (Ester-Sie) bei der Alkalischemelze zu Na-Salzen der Fettsäuren u. dgl. der Fall. Der hochsiedende Rückstand, der noch erhebliche Alkoholmengen enthält, soll ebenfalls eingehend untersucht werden, um daraus Körper mit möglichst hohem Alkoholgehalt herzustellen, die auf dem Wachs- und Salbengebiet u.ä. wertvoll werden können.

Die Produktionsanlage Leuna soll baldmöglich fertiggestellt und angefahren werden.

Auf längere Sicht

Weitere Verbesserung des Verfahrens an sich: z.B. durch Erhöhung des Alkoholgehaltes der Produkte, stärkere Bevorzugung ganz bestimmter Fraktionen, höhere Gasausbeute, Anwendung von Kontakten und Bedingungen, die H₂O statt CO₂ bei der Reaktion entwickeln, Verwendung wenig entschwefeltes Gases.

Lenkung der Synthese in andere Richtung: z.B. zur direkten Erzeugung von größeren Mengen von Estern oder Säuren.

Verarbeitung der Produkte

Wegen der weitgehenden Zwangsläufigkeit der Zusammensetzung des Produktes sollen Methoden ausgearbeitet werden, um Alkohole und Olefine aus einem Gebiet wenig erwünschter Molekülgröße in andere Gebiete z.B. das Waschmittelgebiet verschieben zu können. (z.B. Polymerisation, Kondensation u. dgl.)

Da wir als Erste höhere geradkettige Alkohole in kontinuierlichem Übergang industriell erzeugen, sollen die Weiterverarbeitungsmethoden ausgebaut und für die I.G. gesichert werden.

J. Verschiedenes

1. Organisatorisches

Dr. Wintzer und Dr. Reisinger waren auch weiterhin völlig für die Synolarbeiten eingesetzt. Dabei hat Dr. Reisinger die Produktzusammensetzung, -verarbeitung und -Kontrolle von allen Dingen die Alkoholisierung mit Ausnahme im Labor und der kleintechnischen Apparatur bearbeitet, sowie sämtliche Produktionsanalysen ausgeführt. Dr. Wintzer hat die kleintechnischen Versuche in Nr. 776 betreut, wobei er ab 15.7.41 durch Dr. Breywisch unterstützt wurde. Zur Zeit beaufsichtigt Dr. Wintzer die auf dem Ley-Platz anstehende Versuchsanlage.

Vom 1.4. - 1.12.41 war Dr. Feine für die Kontaktarbeiten zum Synolproblem eingesetzt. Von dieser Zeit ab bis zum 14.2. hat Dr. Poblsth diese Arbeiten ausgeführt, um sie wegen Abgehens aus der Arbeitsgruppe dann an Dr. Breywisch abzugeben. In der Zeit von seinem Eintritt vom 15.9. - 1.12.41 hatte Dr. Poblsth im Labor, zur Unterstützung von Dr. Reisinger verschiedene Produktprobleme bearbeitet.

Die Kontakte wurden im wesentlichen von Dr. Hala hergestellt, ein Teil der Schmelzkontakte von Dr. Gundolf in der Ammoniakfabrik.

Als Ingenieure betreuten weiterhin Dr. Eibel und Dr. Kuntz das Arbeitsgebiet.

Für die Projektierung und den Bau der 10.000-Liter-Anlage Launa Süd wurde von der Organischen Abteilung Dr. Wirth eingesetzt, welcher auch bei der Durchkonstruktion des technischen Ofens (vgl. B 2) neben den Herren C. I. Keinke, O. I. Dr. Sackmann, D. I. von Lom und Dr. Mauthner, Schwabe und Bauer mitgewirkt hat.

Es sei ferner hingewiesen auf die Mitarbeit anderer Stellen an Teilproblemen. So hat Dr. Kaufmann und Mitarbeiter (Dr. Harmann, Dr. Welz, Dr. Hilberath) bei der Verarbeitung unseres Produktes auf Benzin und Dieselöl, Dr. Smeykal, Dr. Asinger, Dr. Richter bei Waschnittelfragen mitgearbeitet. Dr. Berg führte einzelne Untersuchungen zur Überführung der Alkohole in Säuren und über konstitutionelle Fragen durch, Dr. Gemaßner zur Oxidierung der Synololefine, Dr. Zorn und Dr. Metzger prüften unsere Alkohole als Komponente der Esterole. Dr. Löwenberg und Fräulein Dr. Rössig untersuchten die Konstitution unserer Alkohole, Dr. Asinger die unserer Glycerine. Dr. Heidinger prüfte das Synol als Lösungsmittel.

2. Patentanmeldungen

Trotzdem infolge der vielen Veröffentlichungen den Anmeldungen zur Synolsynthese große Hindernisse im Wege standen, haben wir versucht, noch einen möglichst umfangreichen Schutz zu erhalten. Wir haben bis jetzt die in folgenden aufgeführten Anmeldungen herausgebracht. Ein Teil dieser Anmeldungen wird "geheim" geführt.

Übersicht der eingereichten Anmeldungen

O. I. No.	Datum	Aktenzeichen	Inhalt
11 999	8.2.40	I.66 475	Kühlung des Reaktionsraumes durch Einspritzen von überhitztem Produkt (sofortige Verdampfung)
12 592	21.2.41	I.68 936	Extraktion der Produkte mit Methanol u. dgl. zur Verbesserung der Verarbeitung
12 656	19.3.41	I.69 189	Entsäuerung der Produkte mit festem Alkali vor dem Erhitzen
12 930	2.8.41	I.70 151	Kontaktreduktion durch starke Überschwemmung mit Wasserstoff
12 935	6.8.41	I.70 190	Verbesserung der Produkte durch Behandlung mit Alkali in der Hitze (Ester-Verseifung)
12 948	19.8.41	I.70 262	Rückführung von Produkt über den Katalysator während der Synthese
12 963	29.8.41	I.70 367	Abkühlung des Endgases durch direkte Kühlung mit Syntheseprodukt
12 964	29.8.41	I.70 365	Aufheizen der Frischgase vor dem Katalysatorraum durch Wärmeaustausch mit dem Endgas

O.Z.	Datum	Akten- zeichen	I n h a l t
12 895	1.7.41	I.70 064	Isolierung der Alkohole durch Bor-säureveresterung unter Kreislauf-führung der Bor-säure und des Ver-seifungswassers
12 989	15.9.41	I.70 455	CO ₂ -Auswaschung zwischen den Stufen mit Druckwasser, das nur durch Ent-spannung regeneriert wird
13 005	23.9.41	I.70 488	Umsetzung in mehreren Stufen mit nicht mehr als 15 % CO ₂ -Anfall/Sta-
13 010	24.9.41	I.70 505	Sammelanmeldung: Niedrige Synthese-temperaturen mit Eisen katalysa-toren, die mit viel Wasserstoff re-duziert sind und Arbeiten in mehre-ren Stufen
13 281	2.3.42	I.71 725	Begrenzung des Umsatzes pro Stufe bezogen auf Wärmeentwicklung
13 345 13 346			Durchführung der Synthese in wär-meabführenden Öfen und ohne zu-sätzliche Flüssigkeitsbenetzung un-terhalb 30 Atm. und mit zusätzlicher Flüssigkeitsbenetzung bei höheren Drucken

Neuanmeldung 492/41 Zusatz zu O.Z. 12 592 von Leuna ab am 25.8.41, Inhalt: Extraktion der Produkte mit Wasser und Salzlösungen.

Anhang: Für die Hartparaffinsynthese

12 177	30.5.40	I.67 099	Kobaltkatalysator auf Aluminiumoxyd, das vorher auf mindestens 850° erhitzt worden ist.
--------	---------	----------	---

Bezüglich der "Auslandsermeldungen" wurde festgestellt, daß während des Krieges keine Symolanmeldungen bekannt werden sollen. Es sollen deshalb die Anmeldungen nur auf Deutsch-land beschränkt bleiben und nicht bekannt gemacht werden. Es wird angenommen, daß man nach dem Kriege im europäischen Ausland mit der deutschen Priorität anmelden kann, wovon dann in weitestem Umfang Gebrauch gemacht werden soll.

3. Vertragliches

Die von uns entwickelte Arbeitsweise ist sowohl hinsicht-lich der Benzin als auch der Synolfahrweise in allen wichtigen Teilen frei von den Rechten anderer und berührt sich nur in einzelnen Punkten mit Anmeldungen der Ruhr-chemie. (Vgl. Schreiben der Patentabteilung vom 20.3. und 19.7.41).

Als Mitte 1941 größere Benzinprodukte in Deutschland ver-wirklicht werden sollten, wurde nach einer klärenden Aussprache innerhalb der I.G. zur Festlegung einer Marsch-route zwischen der Rechtsabteilung Ludwigshafen und der Ruhrchemie Föhlung genommen. Es wurden Vertragsentwürfe

aufgestellt und erörtert, wobei Lenne an der Durcharbeitung beteiligt war. Da die Abmachungen streng auf das Kohlenwasserstoffgebiet beschränkt werden sollten, man der Ruhrchemie gegenüber aber festlegen wollte, daß man alle Einzelheiten der Synthesynthese bereits vor Vertragsabschluss erarbeitet hatte und ihre Wichtigkeit erkannt hatte, sollten entsprechende Berichte und andere Unterlagen, die dies belegen konnten, hinterlegt werden. Entsprechende Entwürfe wurden von uns im Rohbau fertig gestellt.

Nachdem durch Wegfall eines speziellen Projektes der unmittelbare Anlaß für einen Vertragsabschluss mit der Ruhrchemie nicht mehr bestand, haben beide Parteien die Sache nicht weiter betrieben.

Synthese

Hartparaffin

Zeitlich vor der Synthesynthese war von uns eine spezielle Hartparaffinsynthese ausgearbeitet worden: mit einem besonderen Kobaltkatalysator (Co-2nO auf gequilltem Aluminiumoxyd) konnten bis 70 % Hartparaffin mit sehr hohem Tropfpunkt (900) bei guten Gasausbeuten erhalten werden. Eine Reproduktion des Kontaktes für Kleinversuche war möglich. Störungsquellen bei der Herstellung des Kontaktes waren erkannt und ausgeschaltet worden.

Mit Rücksicht auf das wesentlich größere Interesse des Syntheseproblems ist experimentell an der Hartparaffinsynthese keine Arbeit mehr geleistet worden. Das Gebiet hat jedoch von zwei Gesichtspunkten aus noch aktuelles Interesse.

a. Wollen ist noch immer überzeugt, das hochmolekulare Paraffinen Pöden und Pöden herzustellen zu können. Die bisher an Wollen bemusterten Paraffinproben mit Tropfpunkten bis etwa 1200 haben jedoch allerdings nicht genügt. In letzter Zeit ist wiederum versucht zu werden, sich mit der Frage, ob sich nicht aus den hochmolekularen Paraffinen noch entsprechend geeignete hochmolekulare für diese Zwecke isolieren lassen würden. Die Bearbeitung des Pöden sollte jedoch aus Mangel an Arbeitsstoffen nicht unternommen werden.

Speziell mit Schwierigkeiten, Hartparaffin aus der Fischer-Synthese heranzuschaffen, das dort durch Oxidation zu Emulgiernasen aufgearbeitet wird. Die Fischer-Synthese gehen nachher aber alle selbst an die Herstellung von solchen Emulgiernasen heran.

Es ist deshalb in Ludwigshafen der Plan gefaßt worden, wenn irgend möglich innerhalb der I.G. eine eigene Produktionsstätte für Hartparaffin zu schaffen. In diesem Falle ist unsere Arbeitsweise von größtem Interesse und die Vereinigung einer solchen Anlage mit der Synthesanlage Leuna ist das Gegebene.

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. Bützfisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Herold
" Dr. Langheinrich
" Dr. Wintzer/Dr. Reisinger/Dr. Broywisch
" Dr. Wenzel