13

1012.01

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[redacted]

Einleitung.

Die Anforderungen, welche an einen hochwertigen Treibstoff, vor allem einen Fliegertreibstoff gestellt werden müssen, sind vielseitiger Natur. Sie beziehen sich u.a. auf ein bestimmtes Siedeverhalten, Reinheit, Lager- und Kältebeständigkeit und [redacted] zur Erzielung höchster Leistungen auf eine gute Kompressionsfestigkeit, also auf hohe Oktanzahlen, einen günstigen Verlauf der Überladekurve und hohe Bleiempfindlichkeit des Treibstoffes.1)

Den höchsten Anforderungen genügen isoparaffinische Kohlenwasserstoffe, [redacted] umso höhere Kompressionsfestigkeit, je gedrängter der Aufbau ihrer Moleküle ist, vorzugsweise bei Anwesenheit eines oder mehrerer tertiärer, besser quartärer Kohlenstoffatome.

Hohe Oktanzahlen ergeben auch Aromaten, und zwar, ähnlich wie die Isoparaffine, weitgehend unabhängig vom Siedepunkt der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Die Aromaten neigen aber in erhöhtem Maße zur Rußbildung und sind bezüglich ihrer Klopffestigkeit temperaturempfindlicher, was der Entwicklung der Flugmotoren bis zu einem gewissen Grad hindernd im Wege steht.

Von den Naphthenen und Olefinen zeigen die niedrig, d.h. unterhalb 100° siedenden Kohlenwasserstoffe, eine für viele Zwecke befriedigende Klopffestigkeit. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind allerdings als Fliegertreibstoffe nicht erwünscht.

Besonders klopffreudig sind bekanntlich die bei Zimmertemperatur flüssigen Normalparaffine, und zwar in steigendem Maße mit Verlängerung ihrer Molekülkette.

Die zur Erzielung höchster Oktanzahlen notwendige Bleiempfindlichkeit ist am größten bei den Paraffinen, es folgen die Naphthene und dann die Aromaten. Das Verhalten der Olefine ist je nach ihrer Struktur verschieden. Aromaten mit gesättigten aliphatischen Seitenketten nähern sich in ihrem Verhalten dem der Paraffine.

Von den beiden klopffesten Kohlenwasserstofftypen, den Isoparaffinen und den Aromaten, werden die letzteren außer als Nebenprodukt des Kokereiprozesses bei der Hochdruckhydrierung der Kohle gewonnen. Für die Herstellung genügender Mengen der für den Ottomotor in erster Linie wertvollen verzweigten Isoparaffine 1a) fehlte in Deutschland bis vor kurzem die notwendige Rohstoffbasis.

Wichtige Grundstoffe für die Erzeugung hochwertiger Fliegertreibstoffe sind bekanntlich iso-Buten und iso-Butan. Das erstere kann durch Polymerisation 2) und darauffolgende Hydrierung, das letztere durch Alkylierung zum Beispiel mit n-Buten 3) zu dem als Fliegertreibstoff besonders begehrten Isookten umgesetzt werden. Bei den derzeit bekannten Verfahren zur Gewinnung flüssiger Treibstoffe auf Basis Kohle fallen iso-C_4-Kohlenwasserstoffe nur als untergeordnete Nebenprodukte an. Ihr Anteil an den gesamten Reaktionsprodukten ist bei dem Verfahren der Hochdruckhydrierung der Kohle nach Bergius - I.G.Farbenindustrie A.G. 4) - je nach der Arbeitsweise verschieden, bei der Normaldrucksynthese x)

---

x) Eine eingehende Untersuchung der bei der Normaldrucksynthese am Kobaltkatalysatoren anfallenden unterhalb 100° siedenden Kohlenwasserstoffe wurde von H. Koch und F. Willert durchgeführt. Unter den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurden in der C_4-Fraktion 7,5 % iso-Butan gefunden. In der C_5-C_7-Fraktion wurden durch Feinfraktionierung neben den vorherrschenden Normalparaffinen n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan verschiedene einfach verzweigte Kohlenwasserstoffe wie 2-Methylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, 2-Methylhexan, 3-Methylhexan nachgewiesen. Mehrfach verzweigte Paraffine waren nur in Spuren vorhanden. Über die Menge der bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden verzweigten Kohlenwasserstoffe gibt Koch an, daß in der Fraktion der Normalbenzine die Verzweigungsgrad (Molekülbruchteil der Verzweigungen) 0,15 der Heptane 0,30, der Octane 0,47, der Nonane 0,55 und der Dekane 0,40 beträgt. Die unterhalb 100° bei dieser Synthese in untersuchten Bereich anfallenden Kohlenwasserstoffe sind überwiegend ungesättigt, während gesättigte Kohlenwasserstoffe nur in Spuren, dann nur in verzweigten Ketten vorhanden sind.

[redacted]

nach Fischer-Tropsch[5] und der Mitteldrucksynthese nach Fischer-Pichler[6], Verfahren, die von der Ruhrchemie A.G. in den großtechnischen Maßstab übertragen worden sind, betragen sie etwa 0,5 bis 1 %.

Von Methoden zur Herstellung von Isokohlenwasserstoffen sind, abgesehen von einigen organisch-präparativen Methoden und der Polymerisation des Olefins, die katalytische Isomerisierung oder auch Spaltung von Normalparaffinen in Gegenwart von Aluminiumhalogeniden anzuführen[10]. Ferner kann das für die Herstellung motortechnisch wertvoller Treibstoffe wichtige Isobuten bekanntlich aus iso-Butylalkohol gewonnen werden, dessen Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an alkalisierten Zinkkontakten möglich ist. Das Hauptprodukt dieses Verfahrens ist jedoch Methanol, während auf iso-Butylalkohol etwa 20-30 Gew. % der flüssigen Reaktionsprodukte entfallen[11].

Ein Verfahren auf Grundlage von Kohle oder ihrer Vergasungsprodukte, bei welchem für die Herstellung von hochwertigen Fliegertreibstoffen geeignete Isoparaffine als Hauptprodukt direkt anfallen, war bisher nicht bekannt. Die folgenden Untersuchungen befassen sich mit dem Problem eines derartigen Verfahrens. Ihr Ergebnis ist eine neue Synthese, welcher der Name "Isosynthese" gegeben wurde. Sie benötigt, wie die Synthesen der Normalparaffine, als Ausgangsstoffe Kohlenoxyd und Wasserstoff, als Katalysator aber im Gegensatz zu den bekannten Synthesen aus Elementen der Eisengruppe des periodischen Systems bestimmte Oxyde, vornehmlich das Thoriumoxyd. Die notwendigen Temperaturen und Drucke liegen wesentlich höher als bei den bisherigen, auf Kohlenoxyd und Wasserstoff aufgebauten Kohlenwasserstoffsynthesen. Dementsprechend ist auch der Reaktionsablauf ein grundsätzlich anderer.

[redacted]

Experimenteller Teil.

I. Versuchsanordnung.

Die Anordnung für die Durchführung der Versuche bestand aus

1.) einem 1000 at Kompressor der Firma Andreas Hofer,

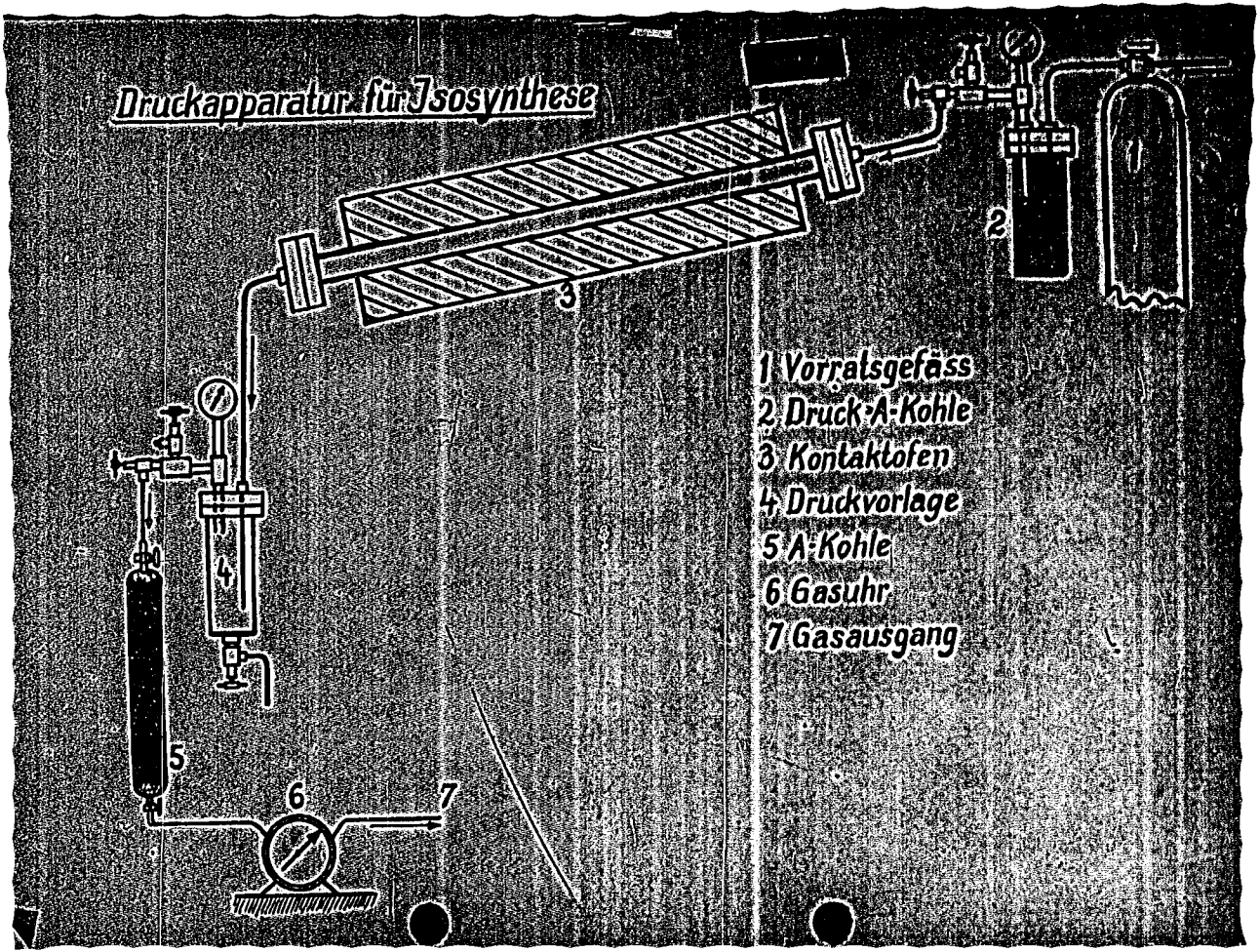
2.) einem Hochdruckspeichergefäß für Drucke bis 1000 at. Hierfür wurde ein Hochdruckrohr der Firma Krupp mit 275 mm lichter Weite und 3,5 m Länge verwendet, das beiderseits mit eingeschraubten Stopfen verschlossen wurde. Das Rohr wurde in der Institutswerkstatt zur Vermeidung der Bildung von Karbonylen mit einer Messingauskleidung versehen, die gleichzeitig die Abdichtung gegen die Stopfen übernahm,

3.) einer Batterie von 6 Stahlflaschen, die bei Drucken unterhalb 300 at zwischen das Hochdruckspeichergefäß und den Reaktionsapparat zur Erhöhung der Druckkonstanz geschaltet wurde,

4.) dem Reaktionsapparat. Es war ein in einem Metallblock, i.a. Aluminiumblock, ruhendes Druckrohr, das entweder mit Kupfer ausgekleidet war oder aus CO-beständigem Stahl bestand,

5.) einem Druckgefäß zur Kondensation des größten Teiles der flüssigen Reaktionsprodukte. Es wurde zur Vermeidung einer Verflüssigung der Kohlensäure auf einer Temperatur von etwas mehr als 31° C gehalten,

6.) einer Aktivkohle zur Herausnahme des Restes der flüssigen Reaktionsprodukte und des Gasols aus dem Endgas.


Druckapparatur für Isosynthese
1 Vorratsgefäss
2 Druck-A-Kohle
3 Kontaktofen
4 Druckvorlage
5 A-Kohle
6 Gasuhr
7 Gasausgang
1
2
3
4
5
6
7

[redacted]

Die Kleinversuche im Laboratorium wurden im allgemeinen mit Gasdurchsätzen von 10-20 Litern je Stunde (bezogen auf Atmosphärendruck) ausgeführt, Versuche in etwas größerem Maßstab mit Gasdurchsätzen bis etwa 500 Liter je Stunde. Die Menge des eintretenden Gases wurde durch Messung der expandierten Endgase und der aus der Veränderung der Stickstoffwerte von Anfangs- und Endgas sich ergebenden Kontraktionswerte bestimmt.

Von den anfallenden Reaktionsprodukten, die aus dem Endgas durch Kühlung bzw. mit A-Kohle entfernt wurden, wurde die Zusammensetzung der Gasolkohlenwasserstoffe stets durch Tieftemperaturdestillation und die der flüssigen Kohlenwasserstoffe durch Feindestillation (siehe analytischer Abschnitt), i.a. der hydrierten Produkte, untersucht. Von charakteristischen Versuchen wurden von den einzelnen Fraktionen der flüssigen Kohlenwasserstoffe Brechungsexponent, Dichte u.a.m. bestimmt. Die anfallenden Benzine wurden außerdem nach geeigneter Destillation und Einstellung des Dampfdruckes in rohem und hydriertem Zustand mit und ohne Zusatz von Bleitetraäthyl in einem I.G.-Prüfmotor nach der Motor-Methode auf ihre Klopffestigkeit untersucht.

[redacted]

II. Einiges Allgemeines über den Katalysator der Isosynthese.

Läßt man Wassergas, beispielsweise bei einem Druck von 30 at und 450° durch ein leeres, nicht legiertes Stahlrohr (lichte Weite 12 mm, erhitzte Länge 400 mm, Durchsatz 20 Liter je Stunde) streichen, dann werden Kohlenoxyd und Wasserstoff in der Hauptsache unter Bildung von Kohlenstoff, Kohlensäure und niederen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Methan, umgesetzt.

Tafel 1.

Umsetzung von Wassergas im leeren unlegierten Stahlrohr. (450°, 30 at)

	CO_2	aKW	O_2	CO	H_2	KW	CZ	N_2
Anfangsgas	0,8	0,0	0,2	44,1	46,9	1,0	1,1	7,0
Reaktionsgas nach 1 Tag	34,4	0,7	0,1	6,4	13,1	31,2	1,23	14,1
dto. nach 30 Tagen	32,8	0,5	0,2	9,1	23,3	22,6	1,25	11,8

Tafel 1 bringt Anfangs- und Endgaszusammensetzungen eines derartigen während 30 Tagen betriebenen Versuches. Sie zeigen, daß auch geringe Mengen an schweren Kohlenwasserstoffen und - wie sich aus der C-Zahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe ergibt - an Homologen des Methans gebildet wurden. Bei einer Ausbeutebestimmung wurden je Nbm Wassergas 8,5 g C_3-Kohlenwasserstoffe, 7,4 g C_4-Kohlenwasserstoffe und 2 g Benzin erhalten. Entsprechend der Verlegung des Rohres mit Kohlenstoff sinkt der Gasumsatz während längerer Betriebsdauer allmählich ab.

Eine Tieftemperaturdestillation der C_3-C_4-Fraktion ergab die in Abbildung 1 wiedergegebene Siedekurve I. Die

Destillationen wurden mit Hilfe von im Mülheimer Institut konstruierten Tieftemperaturkolonnen durchgeführt[12]. Beim Siedepunkt des Isobutans (-11,8°) zeigte sich kein charakteristischer Haltepunkt. Unter den bei -10 bis 0° übergehenden Anteilen befanden sich neben Normalbutan und Normalbuten geringfügige Mengen an Isobuten (dieses wurde aus den bei -10 bis 0° bzw. 0 bis +10° übergehenden Fraktionen mit 64 %iger Schwefelsäure herausgenommen[13a]) und auch mit Quecksilbernitratlösung nachgewiesen[13b]).

Bei Verwendung aktiver Katalysatoren der Eisengruppe des periodischen Systems, die bei 180 bis 300° gute Ausbeuten an unverzweigten Paraffinen liefern, entstehen bei höheren Temperaturen in der Hauptsache Kohlenstoff und Methan. Derartige Katalysatoren sind im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ungeeignet.

Werden Kohlenoxyd und Wasserstoff beispielsweise in einem mit Kupfer ausgekleideten Reaktionsrohr in Gegenwart eines Katalysators der Methanolsynthese umgesetzt, dann entstehen bei 400 bis 450° neben sauerstoffhaltigen Produkten geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen. Kurve II der Abbildung 1 bringt den Siedeverlauf einer an einem Kupfer-Zinkoxyd-Katalysator entstandenen C_3-C_4-Fraktion. Die Bildung nennenswerter Mengen an Isobutan wurde nicht beobachtet. Eine Bestimmung des Isobutens ergab 0,2 g je Nbm Synthesegas.

Kurve III entspricht der C_3-C_4-Fraktion eines Kohlenwasserstoffgemisches, das an einem durch Fällung hergestellten Aluminiumoxydkatalysator (Wassergas als Synthesegas, 150 at, 450°) entstanden ist. Das den bei -15 bis -5° übergehenden Anteilen entsprechende Kurvenstück deutet hier auf das Vorhandensein von Isobutan. Seine Menge, bezogen auf die übrigen Reaktionsprodukte, war aber auch bei diesem Katalysator klein.

Grundsätzlich andere Ergebnisse wurden bei Verwendung von Thoriumoxyd als Katalysator erhalten. Kurve IV der Abbildung zeigt, daß an diesem Katalysator das bei -11,8° sie-

dende Isobuten ein Hauptreaktionsprodukt der Synthese darstellt. Auf dieser neuen Erkenntnis des besonderen Verhaltens von Thoriumoxyd als Katalysator der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff, wurde die "Isosynthese" aufgebaut. Sie liefert neben iso-Butan auch verzweigte flüssige Kohlenwasserstoffe, jedoch (im Gegensatz zu den bisherigen auf Kohlenoxyd und Wasserstoff sich aufbauenden Synthesen) fast keine unverzweigten Produkte.

Voraussetzung für eine befriedigende Durchführung der Synthese war die Ausschaltung von Wandreaktionen, die zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Nicht ausgekleidete Rohre aus gewöhnlichem Eisen konnten entsprechend den Versuchen der Tafel 1 bei hohen Drucken weniger aus Gründen der Festigkeit als wegen der an ihrer Oberfläche auftretenden unerwünschten Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht verwendet werden. Indifferent verhielt sich bei hohen Drukken gegenüber dem Synthesegas u.a. V-2-A-Extra-Stahl. Zur Prüfung der Stähle auf ihre Eignung als Material für die Reaktionsrohre wurden von ihnen Späne hergestellt und über diese bei 250-300 at und 450° Synthesegas geleitet. Hochchromlegierte Stähle ergaben keinen Umsatz, während niedrig legierte Stähle Kohlenoxyd und Wasserstoff mehr oder minder weitgehend zu Kohlendioxyd und Methan sowie zu Eisenkarbonyl und zu Kohlenstoff umsetzten.

Befriedigende Ergebnisse wurden auch bei Verwendung von mit Kupfer ausgekleideten Eisenrohren erzielt, dagegen eignete sich bei hohen Drucken insbesondere oberhalb 150 at Aluminium nicht als Material für die Auskleidung. Dieses wird bei Durchführung der Synthese bei hohen Drucken, durch Sauerstoff enthaltende Reaktionsprodukte zerstört.

Für die Herstellung der Thoriumkatalysatoren und ebenso für jene der anderen untersuchten Katalysatoren wurden die verschiedensten Methoden erprobt. Besonders geeignet erwiesen sich Katalysatoren, die durch Fällung aus verdünnten Salzlösungen hergestellt worden sind. Durch Variation der Fällungsbedingungen konnten sehr verschiedenartige Katalysatoren erzeugt werden. Dies zeigte sich schon äußerlich, beispielsweise am Schüttgewicht, das beim thoriumoxyd je nach Art der Fällung und Verbehandlung zwischen 0,7 und 2,3 lag.

Die Thoriumnormalkontakte wurden aus der Lösung der Nitrate mit Soda gefällt und zwar durch schnelles Eingießen der siedenden Sodalösung in die siedende Nitratlösung. Man gelangt so beispielsweise bei Anwendung einer Konzentration entsprechend 240 g Thoriumnitrat auf 2 Liter Wasser + 2 Liter Sodalösung (geringer Überschuß an Natriumkarbonat) nach dem Waschen des Niederschlags bis auf Alkalifreiheit und Trocknen desselben bei 110° zu einem harten körnigen Kontakt mit einem Schüttgewicht 1,3. Verwendet man für die Fällung konzentrierte Lösungen, dann erhält man Kontakte mit geringeren Schüttgewichten, beispielsweise bei der dreifachen Konzentration einen Kontakt mit einem Schüttgewicht 0,76 und einem erdigen bis weichen Korn. Führt man bei Verwendung der für den Normalkontakt angegebenen Konzentration die Fällung sehr langsam, beispielsweise im Laufe 1 Stunde durch, dann erhält man besondere schwere Kontakte mit glasigem Bruch. Beim Fällen mit Natronlauge oder Ammoniak entstehen ähnliche Katalysatoren schon beim schnellen Fällen (Schüttgewicht 2,3). Das Schüttgewicht der Kontakte kann durch nachträgliches Sintern im Luftstrom erhöht werden. So konnte das Schüttgewicht des als Normalkontakt bezeichneten Katalysators durch Nachbehandeln im Luftstrom bei 300° von 1,3 auf 2,0 gebracht werden x). Das matte, harte Korn bleibt hierbei erhalten.

Da ein bei 110° getrockneter Kontakt während der Synthese schrumpft, ist es zweckmäßig, auch um eine möglichst große Kontaktmenge in einem bestimmten Kontaktraum unterzubringen, die Sinterung vor Inbetriebnahme des Kontaktes bzw. vor seiner Einfüllung in den Syntheseapparat durchzuführen. Bei 300° ist eine Schrumpfung des Thoriumoxyds eine Folge der Abgabe von Wasser und Kohlensäure. Bei höheren Temperaturen wird weiteres vom Oxyd festgehaltenes Wasser abgegeben, jedoch ohne daß es in Anbetracht des hohen Schmelzpunktes des Thoriumoxyds (3050°) zu einem weiteren Zusammensintern der festen Substanz käme 14). Demnut-

---

x) Aus wässrigen Thoriumlösungen fällen Alkalikarbonate unter Entwicklung von Kohlensäure basische Salze. Aus $ThO.CO_3 \cdot 2\,H_2O$ entsteht bei 240° $3\,ThO_2, ThO.CO_2, H_2O$. Dieses Salz geht bei 300° in $4\,ThO_2, H_2O$ und bei noch höheren Temperaturen, insbesondere oberhalb 400° in ThO_2 über.

[redacted]

sprechend konnte auch nicht festgestellt werden, daß eine Vorbehandlung bei höheren Temperaturen zu einer Aktivitätsverminderung des Thoriumoxyds führen würde. Im Gegenteil, ein bei 1000° mit Luft vorbehandeltes Thoriumpräparat zeigte besonders hohe Aktivität als Katalysator der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Da ein derartiger Katalysator jedoch zu etwas verstärkter Methanbildung neigte, wurde von einer derartigen Vorbehandlung abgesehen und im allgemeinen bei 300° vorbehandelt.

In Anbetracht der großen Bedeutung, die neben der chemischen Zusammensetzung der physikalischen Beschaffenheit der Katalysatoren zukommt, und zwar nicht nur für die Höhe des Umsatzes, sondern auch für die Art der Reaktionsprodukte, mußten vergleichende Versuche immer mit Kontakten gleicher Lebensgeschichte durchgeführt werden. Von Kontakten verschiedener chemischer Zusammensetzung wurden die verschiedensten Fällungsarten erprobt und jeweils die besten den Untersuchungen zugrunde gelegt.

Die Lebensdauer der Thoriumkatalysatoren war unter den Bedingungen der Isosynthese eine sehr große. Katalysatoren, bei welchen nach längerer Betriebsdauer infolge einer Bildung von Kohlenstoff ein Steigen des inneren Widerstandes beobachtet wurde, konnten durch eine Luftbehandlung bei Synthesetemperatur wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt werden. Das Thoriumoxyd läßt sich im Gegensatz zu anderen Oxyden, ~~beispielsweise zu Aluminiumoxyd~~, in Anbetracht der Tatsache, daß es beim Erhitzen auf Rotglut seine Aktivität beibehält, gut mit Luft regenerieren.

Die Thoriumkatalysatoren sind im Gegensatz zu den Katalysatoren der Eisengruppe des periodischen Systems unempfindlich gegen Schwefelverbindungen. Mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff vorbehandelte Kontakte gaben ebenso wie mit Ammonsulfid gefällte normalen Umsatz.

Das Verhältnis, in welchem die beiden Synthesegaskomponenten verbraucht werden, liegt bei geradem Gasdurchgang (kein Kreislauf) im allgemeinen bei etwa 1,2 CO:1 H_2.

[redacted]

Verwendet man ein bezüglich seiner Zusammensetzung dem Umsatz entsprechendes Wassergas, dann gelangt man bei hohem Gasumsatz zu höheren Ausbeuten als bei Verwendung von normalem Wassergas. Bei Verwendung kohlenoxydreicherer Gase wächst die Tendenz zur Bildung von Kohlenstoff, während bei Verwendung wasserstoffreicherer Gase diejenige zur Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen größer wird.

[redacted]

III. Versuche mit verschiedenen Einstoffkatalysatoren.

Tafel 2 bringt einen Überblick über die Verwendbarkeit verschiedener Metalloxyde (Einstoffkontakte) als Katalysatoren der Synthese von Kohlenwasserstoffen. Die der Tafel zugrunde liegenden Versuche wurden mit Wassergas bei 30 bzw. 150 bzw. 300 at und 450° durchgeführt. Die Menge des Katalysators betrug 25 ccm (30 cm Schichtlänge), die des durchgesetzten Gases entsprach 10 Liter Endgas je Stunde.

Die erste Spalte der Tafel bringt eine Angabe über die Art des angewandten Katalysators, die zweite den Kohlenoxyd-Wasserstoffumsatz, der bei Drucken von 30 bzw. 150 bzw. 300 at erzielt wurde, aus der 3. Spalte ist der Gehalt der Endgase an Kohlenwasserstoffen zu ersehen und aus der 4. die mittlere C-Zahl der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Es wird ferner zunächst qualitativ angegeben, ob flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet wurden oder nicht, und schließlich in Form einer kurzen Bemerkung das allgemeine Verhalten der Katalysatoren bei der Synthese.

Tafel 2.

Umsatz von Wassergas an verschiedenen oxydischen Katalysatoren bei 450° und Drucken von 30, 150 und 300 at (25 ccm Katalysator, 10 Liter Wassergas je Stunde).

An der Spitze steht das Thoriumoxyd, dessen Herstellungsweise bereits besprochen wurde. Es liefert entsprechend der verhältnismäßig hohen C-Zahl der gasförmigen Kohlenwasserstoffe (2,5 - 2,8) höhere gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe. Unter den Gasolkohlenwasserstoffen befinden sich große Mengen an iso-Butan.

Bei den bei 30 und 150 at mit Aluminiumoxydkatalysatoren durchgeführten Versuchen wurden die Kontakte durch Fällung des Hydroxyds aus Natriumaluminat mit Schwefelsäure bzw. Kohlendioxyd hergestellt. Die Kontakte erwiesen sich als sehr aktiv. Sie erzeugten aber (entsprechend der niedrigeren C-Zahl der Kohlenwasserstoffe von 1,4 - 1,5) in der Hauptsache Methan (und Kohlenstoff) neben geringeren Mengen

[redacted]

an Gasol- und flüssigen Produkten. Das Gasol enthielt bei 30 at nur Spuren und bei 150 at geringe Mengen an iso-C_4-Kohlenwasserstoffen. Der für den 300 at-Versuch verwendete Aluminiumoxydkontakt wurde entsprechend den Thoriumoxydkontakten aus verdünnter Aluminiumnitratlösung mit Soda gefällt und nach dem Waschen im Luftstrom bei 300° getrocknet. Dieser Kontakt erwies sich als wenig aktiv. Es entstand wesentlich weniger Methan als an den aus Aluminat hergestellten Kontakten, jedoch auch nur wenig flüssige und Gasol-Kohlenwasserstoffe (wenig iso-Butan).

Der Wolfram-Katalysator wurde aus Natriumwolframat durch Fällung mit Salpetersäure hergestellt. Er neigte stark zur Bildung von Methan und Kohlenstoff. Eine Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe wurde festgestellt.

Chrom wurde aus dem Nitrat mit Soda gefällt. Es zeigte geringe Aktivität und lieferte Spuren an öligen Produkten.

Titan und Beryllium erwiesen sich als inaktiv.

Zirkonoxyd und Ceroxyd wurden durch Fällung aus den Nitraten gewonnen. Sie liefern flüssige Kohlenwasserstoffe und iso-C_4-Kohlenwasserstoffe enthaltendes Gasol. Die Aktivität dieser Kontakte ist aber geringer als diejenige der Thoriumkatalysatoren. Ähnliches gilt für das Uran, das aus Uranylnitrat mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt worden ist.

Die Zinkkontakte wurden durch Fällung aus verdünnter Nitratlösung mit Soda hergestellt, und zwar im Falle des 300 at-Versuches durch Eingießen der Nitrat- in die Sodalösung (umgekehrte Fällung). Bei 30 at entstanden sehr wenig Kohlenwasserstoffe, bei 300 at etwas größere Mengen, jedoch in der Hauptsache Methan. An flüssigen Kohlenwasserstoffen wurden nur sehr geringe Mengen gebildet.

Mangan- und Magnesiumkontakte wurden ebenfalls durch Fällung aus den Nitraten hergestellt. Sie ergaben wenig gasförmige und Spuren an öligen Produkten.

An Lanthan entstanden keine Kohlenwasserstoffe.

[redacted]

Quantitative Angaben über die nach Tafel 2 für die Synthese von Kohlenwasserstoffen am besten geeigneten Einstoffkontakte enthält Tafel 3. Diese Versuche wurden bei einem Druck von 150 at und einer Temperatur von 450° durchgeführt.

Tafel 3.

Das Verhalten verschiedener Kontakte unter besonderer Berücksichtigung der iso-C_4-Kohlenwasserstoffe.

Katalysator	Vol % umgesetztes Gas	i-C_4 in g je Nobm Reinges	% i-C_4 der Gesamt C_4-Prakt.	Öl + Benzin g je Nobm Reinges
ThO_2	46	16	88	40
ZrO_2	32	9	82	-
CeO_2	10	1,3	81	-
Al_2O_3	53	2,8	59	5

Am Thoriumoxyd wurden 46 Vol.% des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches umgesetzt. Es entstanden je Nobm des angewandten Gemisches 16 g iso-Butan x). Von der gesamten C_4-Fraktion waren 88 % iso-C_4-Kohlenwasserstoffe. Weiterhin entstanden 40 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Etwas weniger aktiv, aber für die Synthese von iso-Kohlenwasserstoffen auch geeignet, erwies sich das Zirkonoxyd. An diesem Katalysator wurden 32 % des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches umgesetzt und 9 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe gebildet. Auch hier bestanden 82 % der C_4-Fraktion aus iso-Kohlenwasserstoffen. Als nächstes folgt Ceroxyd, das bereits einen wesentlich geringeren Umsatz brachte. Aus Natriumaluminat hergestelltes Aluminiumoxyd erwies sich, was den CO-H₂-Umsatz anbetrifft, als sehr aktiv, die Menge der gebildeten iso-C_4-Kohlenwasserstoffe war aber gering. Auch die Menge der

x) Die Menge der entstehenden iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, die analytisch durch Tieftemperaturdestillation verhältnismäßig schnell quantitativ erfaßt werden kann, bildete einen guten Hinweis für die allgemeine Eignung der Katalysatoren zur Bildung von verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

[redacted]

gebildeten flüssigen Produkte war bei Verwendung von Aluminiumoxyd als Katalysator nur klein.

[redacted]

IV. Thoriumoxyd - Einstoffkatalysatoren.

a) Einfluß der Reaktionstemperatur.

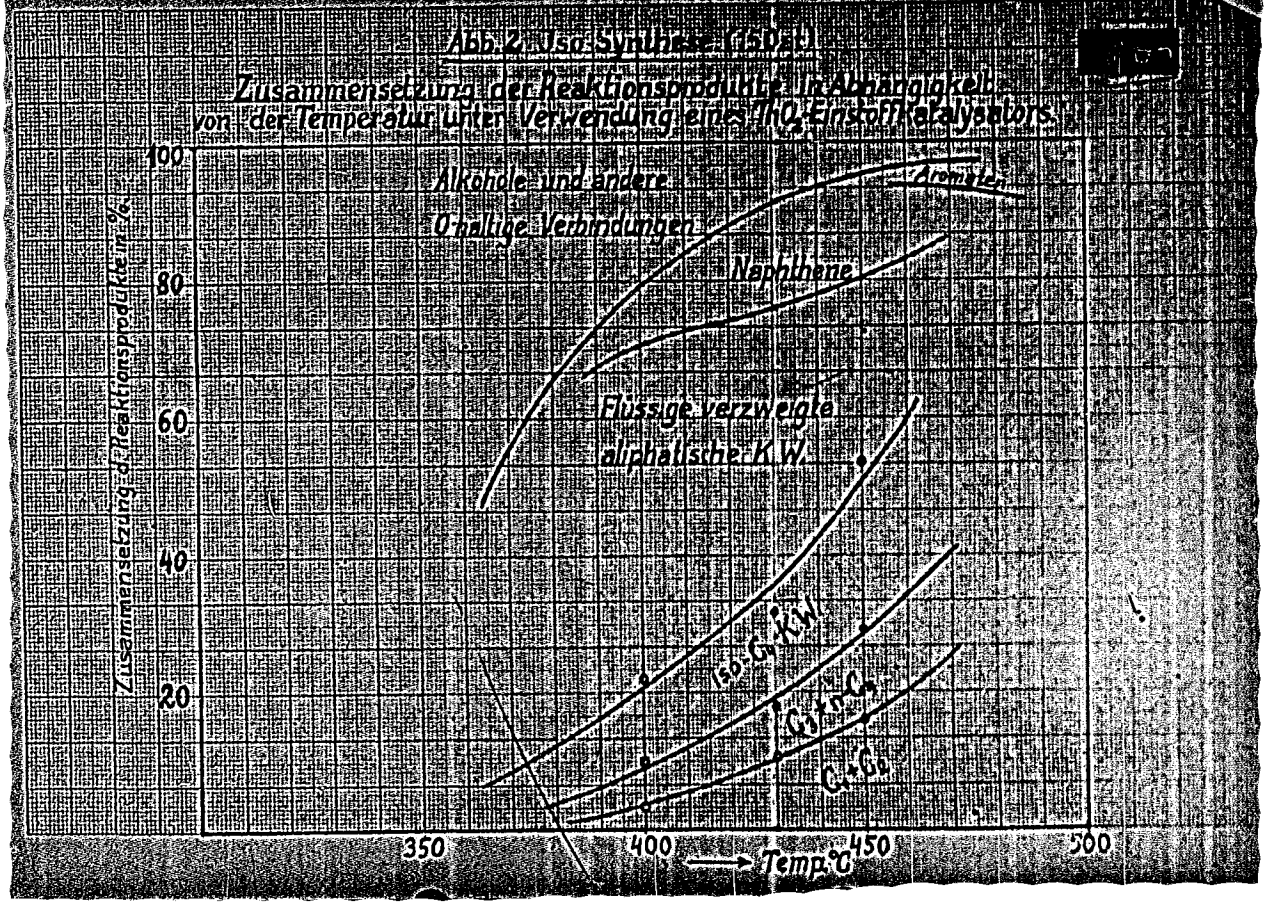
Abbildung 2 bringt ein schematisches Bild der Art der Reaktionsprodukte der Isosynthese bei Verwendung von Thoriumoxyd als Katalysator, bei einem Arbeitsdruck von 150 at und bei Verwendung von normalem Wassergas als Synthesegas. In Richtung der Abszisse sind Arbeitstemperaturen angegeben und in Richtung der Ordinate die durchschnittliche Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Prozenten.

Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß unterhalb des Gebietes der eigentlichen Isosynthese, also bei Temperaturen unterhalb 400°, insbesondere unterhalb von 375°, die Bildung von Alkoholen vorherrscht, während bei Temperaturen oberhalb von 475°, insbesondere oberhalb von 500°, diejenige von unerwünschten gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie von Methan, Äthan und Propan in den Vordergrund der Umsetzungen tritt. Zwischen diesen beiden Grenzen liegt das Temperaturgebiet der Isosynthese. Hier werden beispielsweise bei 450°, einer Temperatur, bei der nur wenig sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, 16 % zu Methan und wenig C_2-Kohlenwasserstoffen, 13 % zu C_3 und n-C_4-Kohlenwasserstoffen, in der Hauptsache Propan, 25 % zu iso-C_4-Kohlenwasserstoffen, in der Hauptsache iso-Butan und 46 % zu flüssigen Produkten, die zum größeren Teil aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen und zum kleineren aus Naphthenen und Aromaten bestehen, umgesetzt.

Tafel 4 bringt der Abbildung 2 entsprechende zahlenmäßige Unterlagen für Versuche bei 400 und 450°.

Abb. 2 Uso-Synthese (150 at)

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur unter Verwendung eines ThO₂-Eisenkatalysators.



[redacted]

Tafel 4.

Isosynthese an einem ThO_2-Einstoffkatalysator bei 400 bzw. 450° und 150 at.

Temp. °C	Ausbeute in g/Ncbm Reingas C_1	C_2	C_3	n-C_4	i-C_4	fl. Produkte x)
400	2,9	0,2	2,6	1,1	7,3	48,7
450	9,5	2,5	7,8	1,9	18,4	34,6

Im allgemeinen erwies sich eine in der Nähe von 450° liegende Temperatur für die Durchführung der Synthese am günstigsten. Die Temperaturgrenzen der Isosynthese werden vom Katalysator, vom Arbeitsdruck, und in gewissen Grenzen und von der Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum bestimmt.

b) Versuche bei verschiedenen Drucken.

Tafel 5 bringt Ausbeuten, die bei einer Temperatur von 450° und verschiedenen Drucken erhalten wurden. Der Gasdurchsatz entsprach je 28 g Thoriumoxyd 10 Liter Endgas. Die Ausbeuten beziehen sich auf 1 Ncbm $CO-H_2$-Gemisch.

Tafel 5.

Versuche mit Thoriumoxyd als Katalysator bei verschiedenen Drucken. (450°)

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

0 atü: Bei Atmosphärendruck wurde nur ein sehr geringer Umsatz des Synthesegases festgestellt. Er lag im allgemeinen unter 3 % des eingesetzten Kohlenoxyds bzw. Wasserstoffs. Die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe wurde nicht beobachtet.

x) Die Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte wird in einem besonderen Abschnitt behandelt.

6 stü: Es wurden rund 10 % des Kohlenoxyds und 8 % des Wasserstoffs umgesetzt und neben gasförmigen Kohlenwasserstoffen geringe Mengen an flüssigen Produkten gebildet.

30 stü: Unter Verwendung eines Wassergases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 49:41 enthielt, wurden 22 % des Kohlenoxyds und 21 % des Wasserstoffs umgesetzt. Es wurden je Nobm 15,4 g flüssige Produkte, 5,2 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 5,1 g C_3+ Normal-C_4-Kohlenwasserstoffe und 4,0 g C_1 + C_2-Kohlenwasserstoffe gebildet. Dimethyläther wurde unter den Reaktionsprodukten nicht gefunden. 92 % der C_4-Fraktion bestanden aus verzweigten Kohlenwasserstoffen. 70 % von diesen waren iso-Butan und 30 % iso-Buten. Die Gesamtausbeuten an flüssigen plus Gasolkohlenwasserstoffen betrugen 26,1 g.

75 stü: Es wurden 31 % des Kohlenoxyds und 24 % des Wasserstoffs umgesetzt und je Nobm 24,4 g flüssige Produkte gebildet.

150 stü: Der Kohlenoxydumsatz betrug 46 %, der des Wasserstoffs 39 %. Es entstanden 36,3 g flüssige Kohlenwasserstoffe, 5,0 g Alkohole, die sich bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen befanden und größtenteils aus iso-Butylalkohol bestanden, und 3,0 g Alkohole, die im Reaktionswasser waren und größtenteils aus Methanol bestanden, 16,4 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 8,3 g C_3+ n-C_4-Kohlenwasserstoffe und 10,2 g C_1+C_2-KW. 88 % der C_4-Fraktion waren verzweigt und 24 % der iso-C_4-Kohlenwasserstoffe ungesättigt. Die Gesamtausbeuten an flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen betrugen 69,0 g/Nobm.

300 stü: Von 300 stü-Versuchen sind in Tafel 5 drei angeführt. Der Kontakt des Versuches 6 wurde normal gefällt, d.h. er wurde durch Eingießen der siedenden Sodalösung in die siedende Thorium-Nitratlösung hergestellt. Der Kontakt des Versuches 7 wurde in der Kälte gefällt, und derjenige des Versuches 8 durch Eingießen der siedenden Thoriumnitratlösung in die siedende Sodalösung (verkehrte Fällung). In allen 3 Fällen waren die Ergebnisse ähnliche. Der Kohlen-

[redacted]

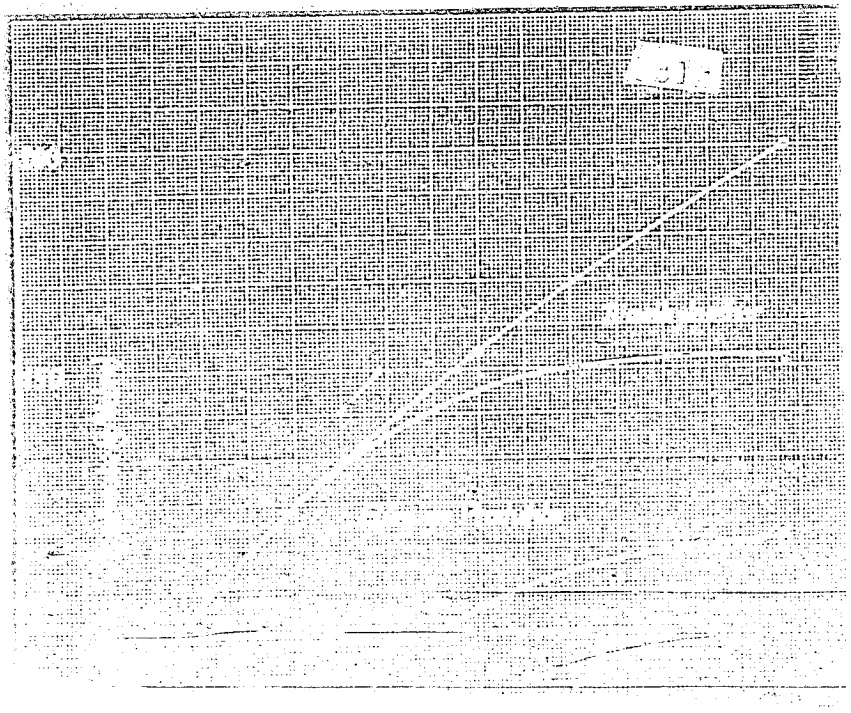
oxydumsatz lag bei 60 bis 65 %, der Wasserstoffumsatz bei 49 bis 57 %. An flüssigen Produkten wurden 59,7 bis 61,7 g erhalten, an iso-C_4-Kohlenwasserstoffen 21,5 bis 25,7 g, an C_3 und n-C_4-Kohlenwasserstoffen 13,2 bis 17,0 g und an C_1+C_2-Kohlenwasserstoffen 10,5 bis 13,1 g. 84-90 % der C_4-Fraktion waren verzweigt und (entsprechend dem erhöhten Druck) nur mehr 4-7 % der iso-C_4-Kohlenwasserstoffe ungesättigter Natur. Die Gesamtausbeuten an flüssigen Produkten + Gasolkohlenwasserstoffen betrugen 96,8 bis 102,4 g je Nbm. Von den flüssigen Produkten bestanden im allgemeinen 12 bis 15 g aus Alkoholen, von denen ein Teil im Öl (iso-Butylalkohol) und ein Teil im Reaktionswasser (Methanol) sich befanden.

Die Menge der Alkohole war von Kontakt zu Kontakt nicht immer dieselbe. Sie nahm im allgemeinen mit sinkender Aktivität, sinkendem Schüttgewicht und steigendem Alter zu/ (im übrigen - worauf bereits hingewiesen wurde - mit steigendem Druck und sinkender Temperatur).

<u>600 atü:</u> Es wurden 83 % des Kohlenoxyds und 70 % des Wasserstoffs umgesetzt und je Nbm 53,0 g flüssige Produkte, 45,0 iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 22,7 C_3+nC_4-Kohlenwasserstoffe und 27,9 g C_1+C_2-Kohlenwasserstoffe gebildet. Außerdem entstanden 5,1 g Dimethyläther ; 90 % der C_4-Fraktionen waren verzweigt. Die iso-C_4-Kohlenwasserstoffe bestanden zu 98 % aus iso-Buten. Die Gesamtausbeuten an flüssigen Produkten und Gasolkohlenwasserstoffen betrugen 120,7 g . Im Öl wurden 5,3 g und im Reaktionswasser 3,1 g Alkohole gefunden.

<u>1000 atü:</u> Die Ergebnisse unterscheiden sich wesentlich von jenen der bei niedrigeren Drucken durchgeführten Versuchen. Es wurden je Nbm rund 50 g Dimethyläther und 60-70 g C_1+C_2-Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Menge der entstandenen flüssigen Produkte betrug 39 g, des iso-Butans 33 g und der C_3+nC_4-Kohlenwasserstoffe 12 g.

Abbildung 3 bringt eine graphische Auswertung der bei den verschiedenen Drucken ausgeführten Versuche. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß bezüglich der Bildung der flüssigen Produkte und Gasolkohlenwasserstoffe bei



Drucken zwischen 300 und 600 at optimale Verhältnisse herrschen. Bei niedrigeren Drucken ist der Kohlenoxyd-Wasserstoffumsatz noch verhältnismäßig gering und bei höheren Drucken tritt die Bildung von Methan und Dimethyläther in den Vordergrund der Umsetzungen. Drucke von 1000 at und darüber sind bei Verwendung eines Thoriumoxyd-Einstoffkatalysators, auch unter anderen Temperaturverhältnissen als bei den Versuchen der Abbildung, zu hoch. Bei derartigen Drucken führen Temperaturen unter 450° in steigendem Maße zur Bildung von Dimethyläther (400°, 1000 at - 200 g je Nobm!), während Temperaturen oberhalb 450° zu verstärkter Methanbildung Veranlassung geben. Mit steigenden Drucken steigen die je Volumeinheit Synthesegas in einer Arbeitsstufe erzielten Ausbeuten, es rücken aber die Temperaturgrenzen zusammen, innerhalb welcher sich die Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen nicht mehr und die Bildung von Methan noch nicht störend bemerkbar machte.

Tafel 6 bringt die Gesamtausbeuten bei verschiedenen Drucken und die prozentuale Aufteilung der Reaktionsprodukte auf flüssige Produkte, iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, C_3 + nC_4-Kohlenwasserstoffe, C_1 + C_2-Kohlenwasserstoffe und Dimethyläther.

Tafel 6.

Ausbeuten bei verschiedenen Drucken in % der Gesamtreaktionsprodukte (450°).

Druck at	Gesamtausb. g/Nobm	Gew.% der Gesamtausbeute fl.Prod.	i-C_4	C_3+nC_4	C_1+C_2	Di.Æ.
30	30,1	52,5	17,3	16,9	13,3	0
150	79,2	56,0	20,7	10,4	12,9	0
300	109,1	56,5	20,6	12,4	10,5	-
600	153,7	34,5	29,3	14,7	18,2	3,3
1000	200	19,5	16,5	6,0	33,5	24,5

Die Gesamtausbeuten stiegen von 30,1 g je Nbm bei 30 at mit steigendem Druck ziemlich gleichmäßig auf 200 g bei 1000 at. Die prozentuale Aufteilung der Reaktionsprodukte war hingegen innerhalb eines verhältnismäßig weiten Druckbereiches eine ähnliche.

c) Einfluß von Druck und Reaktionsdauer.

Die Tatsache, daß mit steigendem Druck der Umsatz des Synthesegases und damit die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen ansteigen, könnte dahingehend gedeutet werden, daß die mit erhöhtem Druck verbundene erhöhte Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum in der Hauptsache für das Ansteigen des Umsatzes verantwortlich ist. Ob dies der Fall ist, oder ob hoher Druck als solcher für einen hohen Umsatz notwendig ist, sollte durch zwei Versuchsreihen geklärt werden, eine, bei welcher unter Verwendung eines Thoriumoxyd-Einstoffkatalysators bei gleichbleibendem Druck von 150 at die Aufenthaltsdauer des Gases, durch Herabsetzung des Durchsatzes im Verhältnis 1:2:4, variiert wurde und eine zweite, bei welcher die Aufenthaltszeiten bei gleichem Gasdurchsatz, durch Erhöhung des Arbeitsdruckes von 150 auf 300 bzw. 600 at, gesteigert wurden. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen sind in Tafel 7 zusammengestellt. Die Versuchsnummern 1, 2 und 3 beziehen sich auf die erste der angeführten Versuchsreihen, die Versuchsnummern 4,5 und 6 auf die zweite.

Tafel 7.

Versuche bei verschiedener Aufenthaltsdauer der Synthesegase im Reaktionsraum.

Nr.	Druck	Endgas Lit/Std.	Kontr. %	Anf.Gas Lit/Std.	durchschn.Aufenthaltsdauer	CO-Umsatz %
1	150	10	25	13,4	normal	46
2	150	5	28	6,95	1,96-fach	53
3	150	2,5	30	3,57	3,85-fach	58
4	150	10	29	14,1	normal	46
5	300	10	37	15,9	1,74-fach x)	65
6	600	10	51	20,4	2,87-fach x)	83

x) unter Berücksichtigung der Abweichungen des pv-Wertes bei hohen Drucken.

Durch Herabsetzung der Endgasmenge der ersten Versuchsreihe von 10 auf 5 bzw. 2,5 Ltr./Std. stiegen die Kontraktionswerte von 25 auf 28 bzw. 30 %. Die hieraus errechenbaren Anfangsmengen betrugen 13,4 bzw. 6,95 bzw. 3,57 Ltr./Std. Die aus dem Durchschnitt der stündlich durch den Kontaktraum streichenden Anfangs- und Endgasmengen sich ergebenden Aufenthaltszeiten verhalten sich wie 1:1,96:3,85. Die entsprechenden Kohlenoxydumsätze betrugen 46 bzw. 53 bzw. 58 %. Bei der zweiten Versuchsreihe, bei welcher zur Erhöhung der Aufenthaltsdauer der Druck gesteigert wurde, wurde in allen drei Fällen mit 10 Liter Endgas je Std. gearbeitet. Die Kontraktionen betrugen hier 29 bzw. 37 bzw. 51 %, die entsprechenden Anfangsmengen 14,1 bzw. 15,9 bzw. 20,4 Ltr./Std. Die Aufenthaltszeiten verhielten sich wie 1:1,7:2,8. Die Kohlenoxydumsätze betrugen 46 % bzw. 65 % bzw. 83 %.

Ein Vergleich der Versuche zeigt, daß bei konstantem Druck von 150 at der Umsatz durch Erhöhung der Aufenthaltsdauer in gewissen Grenzen erhöht werden konnte, daß aber bei höheren Drucken, beispielsweise bei 600 at, trotz kürzerer Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum (vgl. beispielsweise Versuch 3 und 6) der Kohlenoxydumsatz wesentlich größer war als bei niedrigeren Drucken. Gewichtsmäßig wurde bei 600 at acht mal mehr Kohlenoxyd umgesetzt als bei 150 at. Die bei Erhöhung des Synthesedruckes beobachtete Erhöhung des Gasumsatzes ist somit wesentlich größer als dies aus der Erhöhung der Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum hergeleitet werden kann.

Obwohl innerhalb eines weiten Druckbereiches die Art der Reaktionsprodukte eine ähnliche ist (vgl. Tafel 6), kann das zur Erzielung hoher $CO-H_2$-Umsätze notwendige Arbeiten bei hohen Synthesedrucken nicht durch ein Arbeiten bei niedrigen Drucken und entsprechend erhöhten Aufenthaltszeiten der Synthesegase im Kontaktraum ersetzt werden.

Dem entspricht auch die, wahrscheinlich auf Gleichgewichtsverhältnissen einer Primärreaktion begründete Tatsache, daß bei Atmosphärendruck auch bei noch so geringen Gasdurchsätzen (beispielsweise bei Herabsetzung des Gasdurchsatzes auf 1/30 des üblichen) fast kein $CO-H_2$-Umsatz beobachtet werden konnte.

[redacted]

d) Über die Durchführung der Synthese in Stufen und im Kreislauf.

Zunächst wurden 2 Synthesеöfen "einstufig" betrieben. Es wurde mit einem normalen ThO_2-Katalysator, bei einem Druck von 150 at und einer Temperatur von 450° gearbeitet. Das Synthesegas enthielt 43,1 % Kohlenoxyd und 48,6 % Wasserstoff. Die während einer längeren Betriebsperiode je Stunde und [illegible] g ThO_2 durchgesetzte Synthesegasmenge betrug bei Ofen I 11,4 Liter, bei Ofen II 13,7 Liter. Die beiden Synthesеöfen arbeiteten nicht vollständig gleich. Die Kontraktionen betrugen 28 bzw. 27 %, der CO-Umsatz 55 bzw. 50 %, das $CO:H_2$-Verbrauchsverhältnis 1,29:1 bzw. 1,20:1. Die Menge des neben den Kohlenwasserstoffen gebildeten Kohlendioxyds zu der des Reaktionswassers verhielt sich in Molen wie 3,42:1 bzw. 3,77:1. Ein Vergleich der beiden Versuche mit Versuch 1 der Tafel 7 zeigt, daß die bei den Versuchen der Tafel 8a verwendeten Katalysatoren etwas aktiver waren. Im übrigen waren die Verhältnisse dieselben.

Tafel 8a.

Stufenversuche (ThO_2-Katalysator; $CO:H_2$=43,1:48,6; 150 at; 450°):

Synthe-sеöfen	Anf.Gas Ltr./Std. je [illegible] ThO_2	Kontr. %	CO-Ums. %	$CO:H_2$ Verb.-Verh.	C/Kohw. CO_2	C/Kohw. H_2O	$CO_2:H_2O$ (Mole)
I	11,4	28	55	1,29:1	206	24,6	3,42:1
II	13,7	27	50	1,20:1	195	21,0	3,77:1
I+II	6,0	45	75	1,05:1	265	44,0	2,87:1

[redacted]

Tafel 8b.

Stufenversuche (ThO_2-Katalysator, $CO:H_2$=43,1:48,6; 150 at, 450°)

Synthese-ofen	Gesamt-K.W.-Ausbeute	Gew. % der Gesamtausbeute fl. Prod.	$i-C_4$	C_3+nC_4	C_1+C_2
I	72,9	45,2	25,8	14,5	14,5
II	67,9	49,8	27,8	11,2	11,2
I+II	111,3	35,6	32,4	14,8	17,2

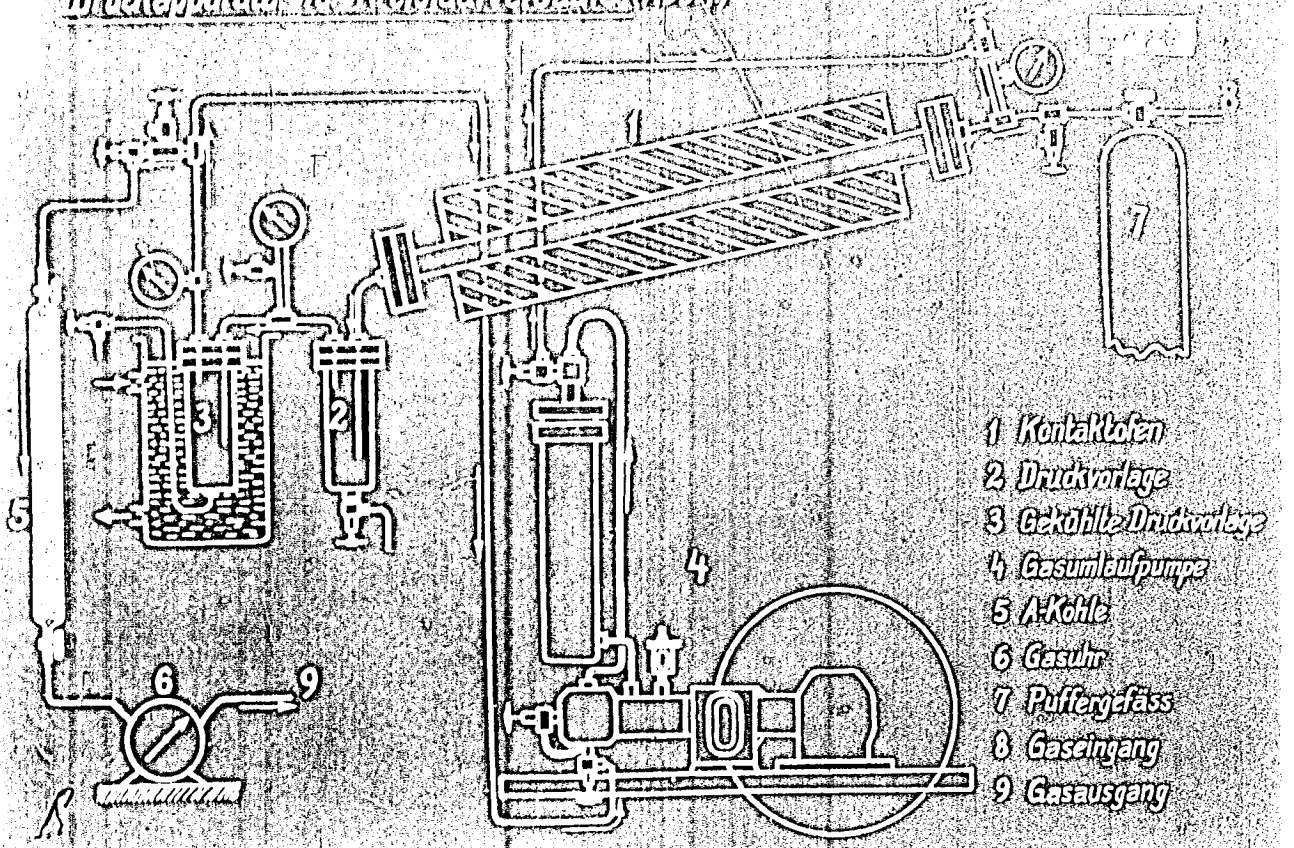
Bei dem dritten Versuch der Tafel 8a wurden die Syntheseöfen I und II hintereinander geschaltet. Da die in Ofen I eintretende Gasmenge nicht erhöht wurde, sank die insgesamt je 16 g ThO_2 durchgesetzte Synthesegasmenge auf die Hälfte und zwar auf 6,0 Liter je Stunde ab. Zwischen Ofen I und Ofen II wurden beim Synthesedruck von 150 at und bei einer Temperatur von -25° C die verflüssigbaren Erzeugnisse abgeschieden. Die insgesamt in Ofen I und II erzielte Kontraktion betrug nunmehr 45 % und der CO-Umsatz 75 %. Vergleicht man diesen "Zweistufenversuch" mit Versuch 2 der Tafel 7, bei welchem der Gasdurchsatz je Kontaktmenge ungefähr der gleiche war, dann ist festzustellen, daß bei dem Zweistufenversuch mit intermediärer Herausnahme von Reaktionsprodukten der Umsatz ein wesentlich höherer ist als bei dem Einstufenversuch mit gleicher durchschnittlicher Gasbelastung des Kontaktes. Entsprechend der Tatsache, daß das in die 2. Synthesestufe eintretende Gas CO und H_2 nicht mehr im Verhältnis 43,1:48,6 sondern im Verhältnis 24,7:40,9 enthält, also wasserstoffreicher ist, ist das CO/H_2 Verbrauchsverhältnis der Gesamtmischung nach der Wasserstoffseite und das Verhältnis der Bildung von Kohlendioxyd zu Wasser nach der Wasserseite verschoben.

Tafel 8b bringt die Kohlenwasserstoffausbeuten der beiden einstufigen und des zweistufigen Versuches der Tafel 8a. Die Gesamtausbeuten betragen 72,9 bzw. 67,9 bzw. 111,3 g, der Anteil der flüssigen Kohlenwasserstoffe in Gew.% 45,2 bzw. 49,8 bzw. 55,6 %, derjenige der iso-C_4-Kohlenwasserstoffe 25,8 bzw. 27,8 bzw. 32,4 %. Entsprechend dem erhöhten Wasserstoffverbrauch des zweistufigen Verfahrens war bei diesem auch der Anteil der anfallenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe etwas größer als bei der einstufigen Arbeitsweise. Vergleicht man die Ergebnisse der Tafel 8b mit jenen der Tafel 6, dann erkennt man, daß bei der zweistufigen Durchführung der Synthese bei 180 at ungefähr dieselben Gesamtausbeuten erreicht werden, wie bei dem einstufigen Verfahren bei 300 at, bei ungefähr gleicher durchschnittlicher Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum. Hierbei wurde allerdings bei 300 at je Zeiteinheit und Einheit der Kontaktmenge gewichtsmäßig die doppelte Synthesegasmenge durchgesetzt als bei 150 at.

Bei einem weiteren bei 150 at durchgeführten Zweistufenversuch, bei welchem ein CO-reicheres Synthesegas (48,6 % CO und 41,7 % H_2) Verwendung fand und in den zwei Stufen nicht bei der gleichen Temperatur (1. Stufe: 430° C, 2. Stufe: 470° C) gearbeitet wurde, wodurch der Umsatz gleichmäßiger auf beide Öfen verteilt werden konnte, wurden insgesamt 125,7 g Kohlenwasserstoffe (37,6 % fl. Produkte, 26,8 % iso-C_4-KW) erhalten.

Neben den "Stufenversuchen" wurden auch sogenannte "Kreislaufversuche" durchgeführt, bei welchen die Synthesegase entsprechend der in Abb. 4 gebrachten schematischen Zeichnung oftmals über denselben Kontakt geleitet wurden unter jedesmaliger Herausnahme der flüssigen Reaktionsprodukte und eines Teiles des Gasols durch Kühlung des umlaufenden Gases auf ca. -25° C. Vor dem Synthesеofen strömte dem Kreislauf stets frisches Synthesegas zu und hinter der Kondensationsanlage wurde ein Teilstrom als Endgas abgenommen. Die Menge des abströmenden Gases entsprach der bei Normalversuchen gebräuchlichen Menge von rund 10 Liter je 25 g ThO_2 und Stunde. Das Umsetzungsverhältnis, d.h. die

Druckapparatur für Kreislaufversuche (Abb. 4)



[redacted]

Menge des frisch zuströmenden Synthesegases zur Menge des im Kreislauf strömenden Gases betrug 1:6. Die Tafeln 9a und 9b bringen Ergebnisse eines derartigen bei 30 at durchgeführten Versuches, sowie eines Vergleichsversuches, bei welchem in gleichen Kontaktapparat ohne Umpumpen des Synthesegases gearbeitet wurde. Bei geradem Durchgang des Gases betrug die Kontraktion 20,5 %, der CO-Umsatz 40 % und das $CO-H_2$-Verbrauchsverhältnis 1,14:1. Beim Kreislaufverfahren betrug die Kontraktion 29 %, der CO-Umsatz 32,4 % und das $CO-H_2$-Verbrauchsverhältnis 0,67:1, d.h. beim Kreislaufverfahren ist der CO-Verbrauch geringer und der H_2-Verbrauch und der Verflüssigungsgrad größer als bei der normalen Durchführung der Synthese in 1/ Stufe. Dem entsprach der größere Anfall an Reaktionswasser beim Kreislaufverfahren, bei dem 1 Mol H_2O je 0,44 Mole CO_2 entstanden gegenüber 1 Mol H_2O je 3,74 Mole CO_2 bei der Synthese ohne Kreislauf. Die Gesamtausbeuten an Kohlenwasserstoffen (siehe Tafel 9b) sind ohne und mit Umpumpen in etwa dieselben, der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen ist aber bei dem Kreislaufversuch ein höherer.

Tafel 9a.

Kreislaufversuch (ThO_2-Katalysator. $CO:H_2$=1:3;149.0;=30 at; 475°).

Umpumpen	auf. Gas Ltr/Std. Mg ThO_2	Kontr. %	CO Umsatz %	$CO:H_2$ Verbr. Verf.	g/Nchm CO_2	g/Nchm H_2O	$CO_2:H_2O$ (in Molen)
ohne	11,4	20,5	40	1,14:1	162	17,8	3,74:1
mit	12,4	29	32,4	0,67:1	73	67,4	0,44:1

Tafel 9b.

Kreislaufversuch (ThO_2-Katalysator. $CO:H_2$=1:3;149.1;=30 at; 475°).

Umpumpen	Gesamt-KW-Ausbeute	Gew. % der Gesamtausbeute fl. Prod.	C_1-C_3	$C_3:C_4$	C_1+C_2
ohne	51,9	22	18,3	25,1	34,6
mit	52,6	35,8	26,2	19,2	18,0

[redacted]

Während somit die Stufenversuche mit Zwischenherausnahme von Reaktionsprodukten die Möglichkeit einer weitgehenden CO-Aufarbeitung bei mäßigen Drucken bieten, gibt das Kreislaufverfahren die Möglichkeit in die Hand, das Aufarbeitungsverhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff in verhältnismäßig weiten Grenzen zu variieren.

F Versuche mit Mehrstoffkatalysatoren.

Den Versuchen mit Mehrstoffkatalysatoren lagen vornehmlich zwei Gesichtspunkte zu Grunde. Einerseits sollte untersucht werden, welche Zusätze geeignet sind, die katalytischen Fähigkeiten des Thoriums in gewünschter Richtung, nämlich in Richtung einer erhöhten Bildung verzweigter Kohlenwasserstoffe, weiter zu verbessern und andererseits sollte versucht werden, das Thoriumoxyd, an dessen Wirksamkeit keiner der übrigen untersuchten Einstoffkontakte heranreicht, durch geeignete Kombinationskontakte teilweise oder auch ganz zu ersetzen.

Für die Verbesserung der Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen bei der Synthese an Thoriumkatalysatoren kam beispielsweise ein Zusatz von Alkali infrage, von dem schon sehr kleine Mengen bei der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren einen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der Umsetzungen haben. Sie hemmen bei dieser Synthese die Hydrierung der intermediär entstehenden CH_2-Radikale und damit die Bildung von nicht erwünschtem Methan und von niederen Homologen desselben und begünstigten die Polymerisation zu langen Ketten. Im Rahmen der Synthese von Alkoholen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff drängt ein Zusatz von Alkali zum Kontakt in ähnlicher Weise die Bildung von Methanol zu Gunsten einer Bildung von höheren Alkoholen, insbesondere von iso-Butylalkohol, zurück.

Untersuchenswert erschien ferner die Wirkung eines Zusatzes von Phosphorsäure, die bekanntlich unter bestimmten Bedingungen in der Lage ist, ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Propen oder n-Buten zu höheren verzweigten Koh-

lenwasserstoffen, vorzugsweise zu ihren Dimeren, umzusetzen.

Im Zusammenhang mit der Möglichkeit, daß die Kohlenwasserstoffe der Isosynthese über intermediär entstehende Alkohole und Dimethyläther gebildet werden, wobei das Thoriumoxyd sowohl die Bildung der sauerstoffhaltigen Verbindungen wie auch ihre Entwässerung und die Weiterumsetzung der entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu gesättigten Produkten mit gleicher oder höherer Kohlenstoffzahl bewerkstelligt, wurden dem Thoriumoxyd einerseits Stoffe zugesetzt, welche die Alkoholbildung begünstigen, und andererseits solche, welche die Fähigkeit des Thoriumoxyds, aus Alkoholen Wasser abzuspalten, verstärken könnten, und schließlich wurden Kontakte erprobt, welche durch Kombination von alkoholbildenden und wasserabspaltend wirkenden Katalysatoren (beispielsweise Zinkoxyd-Aluminiumoxyd) hergestellt wurden.

Es wurde ferner die Wirkung eines Zusatzes verschiedenster anderer Stoffe auf das Verhalten der Katalysatoren der Isosynthese untersucht, so der Zusatz von Cer zum Thorium und der Ersatz des Thoriums durch aufgeschlossenen und wieder gefällten Monazitsand, der Zusatz von Kupfer, der Zusatz kleiner und kleinster Mengen von Eisen, der Zusatz von Erdalkalien, wie Magnesium, ferner Mangan u.v.m.

Manche der angeführten Zusätze brachten negative Ergebnisse, andere keine wesentlichen Veränderungen des Ablaufs der Umsetzungen, wieder andere aber brachten eine in mancher Beziehung besonders günstige Beeinflussung des Reaktionsverlaufes.

Im folgenden wird das Verhalten einer Reihe von Kombinationskontakten besprochen, und zwar:

1.) Thoriumoxyd + Alkali
2.) Thoriumoxyd + Phosphorsäure
3.) Thoriumoxyd + Aluminiumoxyd
4.) Thoriumoxyd + Aluminiumoxyd + Alkali
5.) Thoriumoxyd + Zinkoxyd
6.) Zinkoxyd + Aluminiumoxyd
7.) Thoriumoxyd + Zinkoxyd + Aluminiumoxyd
8.) Aluminiumoxyd + Chromoxyd

9.) Thoriumoxyd + Chromoxyd
10.) Thoriumoxyd + Eisen
11.) Thoriumoxyd + Kupfer
12.) Thoriumoxyd + Aluminiumoxyd + Kieselgur

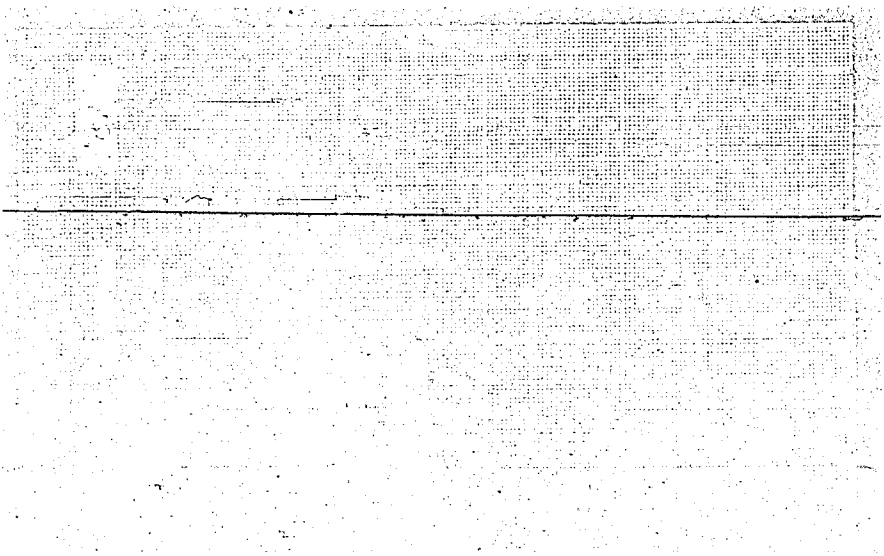
1.) Thoriumoxyd + Alkali.

Das Thorium wurde aus einer verdünnten Lösung des Nitrats mit Soda gefällt und der Niederschlag nach dem Filtrieren auf einer Nutsche bis zur Alkalifreiheit gewaschen (Normalkontakt). Das so erhaltene Thoriumkarbonat wurde in einer Schale mit Wasser aufgeschlemmt und unter Rühren mit bestimmten Mengen von im Wasser gelöstem Kaliumkarbonat versetzt, hierauf zur Trocknung eingedampft und dann bei 110° getrocknet.

Es wurden zunächst Vergleichsversuche bei Drucken von 30 at und verschiedenen Temperaturen mit Kontakten ohne Alkali und solchen mit Kaliumkarbonatgehalten von 0,5 %, 1 %, 5 % und 25 % durchgeführt. Der Gasdurchsatz betrug in allen Fällen 10 Liter Endgas je Stunde und 28 g [redacted].

Abb. 5 bringt den Einfluß des Alkaligehaltes auf den Umsatz des Synthesegases bei 450, 475 und 500°. Die drei Kurven zeigen, daß steigender Alkalizusatz die Aktivität der ThO_2-Kontakte lähmt. Diese Wirkung macht sich bei niederen Temperaturen stärker bemerkbar als bei hohen. So fiel der Gasumsatz, bei Steigerung des Alkaligehaltes von 1 auf 5 %, bei 450° von 13 auf fast 0 % und bei 475° von 20 auf 3 %, bei 500° hingegen nur von 28 auf 22 %. Entsprechend fiel auch die Ausbeute an Reaktionsprodukten und zwar die an niedrig siedenden und gasförmigen Kohlenwasserstoffen schneller als die an höheren Kohlenwasserstoffen.

Bei Zugabe [redacted] von Alkali kann die Synthese (wegen der Herabsetzung der Aktivität des Thoriumkontaktes) bei verhältnismäßig hohen Temperaturen durchgeführt werden, ohne daß unter diesen Bedingungen eine weitgehende Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Methan eintritt. Man kann dann in einem Temperaturgebiet arbeiten, in welchem die Synthese vorwiegend zu cyclischen Kohlen-



wasserstoffen führt. So wurden mit einem Thoriumoxydkatalysator, der 1 % Kaliumkarbonat enthielt, bei einem Druck von 30 at und 500° flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten, die zu 42 % aus Naphthenen und 8 % aus Aromaten, vorzugsweise Toluol, bestanden. Außerdem wurden 3 % Phenole festgestellt.

Tafel 10 bringt einen Versuch (Versuch 2), bei welchem unter für die Isosynthese günstigen Druck- und Temperaturbedingungen mit einem Thoriumkatalysator gearbeitet wurde, der eine geringe Menge an Alkali, die den Umsatz noch nicht merklich herabsetzte (0,6 % K_2CO_3 bez. auf ThO_2), enthielt. Versuch 1 ist ein Vergleichsversuch mit einem alkalifreien Thoriumkatalysator.

Der CO-Umsatz betrug in beiden Fällen 62 %. Die Menge der flüssigen Kohlenwasserstoffe stieg durch Zusatz des Alkalis von 42 auf 65 g, die der höheren Alkohole (größtenteils iso-Butylalkohol) von 9 auf 21 g/Nchm. Gleichzeitig fiel die Ausbeute an niederen Kohlenwasserstoffen (C_1 - C_4) und an Methanol.

Tafel 10.

Synthese an einem schwach alkalisierten ThO_2-Katalysator ($0,6$ % K_2CO_3, 300 at, 450°, 10 Std. Red./20 g ThO_2).

K_2CO_3 %	CO-Ums. %	Ausbeute in g/Nchm CO-H_2-Gemisch fl.KW	Alkohole im Öl	Alkohole im H_2O	i-C_4	n-C_4	C_3	C_2	C_1
0	62	42	9	11	23	3	11	4	11
0,6	62	65	21	5	12	1	8	1	6

Während größere Alkalimengen hemmend auf die Aktivität des Thoriumkatalysators wirken, bringen geringe Alkalimengen eine Begünstigung der Bildung höhermolekularer Verbindungen.

[redacted]

2.) Thoriumoxyd + Phosphorsäure.

Thorium und Phosphorsäure in Form von Thoriumphosphat sind als Katalysator einer Kohlenwasserstoffsynthese völlig inaktiv. Ein durch Fällung mit Soda hergestellter, bei 300° getrockneter und gepulverter Thoriumoxydkatalysator, der nachträglich mit Phosphorsäure (100 g ThO_2 mit 27 ccm 89 %iger H_3PO_4 in der Kälte angepastet und dann bei 250° im Trockenschrank gesintert) imprägniert wurde, zeigte sich hingegen für eine Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen brauchbar.

Tafel 11 zeigt Anfangs- und Endgasanalysen von zwei bei 400° und 150 at mit der gleichen ThO_2-Menge durchgeführten Versuchen. Bei Versuch 1 wurde ein mit Phosphorsäure imprägnierter ThO_2-Katalysator und bei Versuch 2 zum Vergleich ein ThO_2-Normalkatalysator verwendet.

Tafel 11.

Untersuchungen über den Einfluß eines Zusatzes von Phosphorsäure auf das katalytische Verhalten eines ThO_2-Katalysators Anfangs- und Endgasanalysen (400°, 150 at).

	CO_2	sKW	O_2	CO	H_2	KW	CZ	N_2
Anf.Gas	3,0	0,0	0,2	48,0	41,6	-	-	7,2
Endg. 1	11,6	1,3	0,2	40,4	35,1	2,5	1,3	8,9
Endg. 2	14,1	1,0	0,0	38,1	36,3	0,7	2,0	9,8

Bei Versuch 1 betrug die Kontraktion 19 % und wurden je Nbm neben 8,5 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffen 17,4 g flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, während bei Versuch 2 bei einer Kontraktion von 27 % 7,3 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe und 48,7 g flüssige Kohlenwasserstoffe entstanden. Die Endgasanalyse des Versuchs 1 zeigt bei gegenüber Versuch 2 etwas verringertem Umsatz verstärkte Tendenz zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit niederer C-Zahl (2,5 % KW mit C-Zahl 1,3 gegen 0,7 % KW mit C-Zahl 2,0).

Der Zusatz von Phosphorsäure zum ThO_2-Kontakt brachte im Rahmen der Isosynthese eine Verringerung des $CO-H_2$-Umsatzes und der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitig verstärkter Methanbildung.

3.) Thoriumoxyd + Aluminiumoxyd.

Es wurden drei grundlegend verschiedene Arten von Versuchen durchgeführt:

a) Die ThO_2-Al_2O_3-Katalysatoren wurden durch gemeinsame Fällung hergestellt.

b) Der Al_2O_3-Katalysator wurde für sich hergestellt und hinter dem ThO_2-Katalysator geschaltet.

c) Thorium und Aluminium wurden getrennt gefällt und die frisch gewaschenen noch feuchten Niederschläge innig gemischt und getrocknet.

a) Durch gemeinsame Fällung hergestellte Mischkatalysatoren

Es wurden Versuche mit 0, 5, 10, 20 und 40 % Al_2O_3 bez. auf ThO_2 durchgeführt.

Die Herstellung eines Katalysators mit beispielsweise 20 % Al_2O_3 gestaltete sich folgendermaßen: 240 g Thoriumnitrat und 169 g Aluminiumnitrat wurden in 2 Liter destilliertem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und dazu eine siedende Lösung von 167 g Soda in 2 Liter Wasser langsam gegossen. Nach der Fällung wurde nochmals kurz zum Sieden erhitzt, filtriert und 15 mal mit je 400 ccm siedendem destilliertem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde bei 110° getrocknet und anschließend bei 300° im Luftstrom vorbehandelt.

Der Gasdurchsatz betrug, wie bei den Al_2O_3-freien Katalysatoren, 10 Liter Reaktionsgas je Stunde und 28 g Thoriumoxyd. Das Aluminiumoxyd wurde somit zusätzlich angewandt.

Die Tafeln 12 - 14 bringen Ergebnisse folgender Versuche:

Tafel 12: Versuche mit Katalysatoren, welche 0 bzw. 10 bzw. 20 % Al_2O_3 bez. auf ThO_2 enthalten, bei einem Synthesedruck von 300 at und einer Synthesetemperatur von 450°.

Tafel 13: Der Tafel 12 entsprechende, jedoch bei einer Temperatur von 475° durchgeführte Versuche.

Tafel 14: Versuche bei 300 at und 425 bzw. 450 bzw. 475° mit Katalysatoren, die neben Thoriumoxyd 40 % Al_2O_3 enthielten.

Das Ergebnis der Versuche der Tafel 12 ist das folgende:

Steigender Al_2O_3-Zusatz beeinflußt den Kohlenoxydumsatz nicht wesentlich, er erhöht aber den Wasserstoffverbrauch. Damit zusammenhängend steigen mit steigendem Al_2O_3-Zusatz die Ausbeuten an Methan und an C_4-Kohlenwasserstoffen auf Kosten der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen und an in diesen gelösten Alkoholen. Mit steigendem Al_2O_3-Zusatz sinkt ferner die Menge der anfallenden C_2- und C_3-Kohlenwasserstoffe ab, während die Mengen der im Reaktionswasser gelösten Alkohole, die größtenteils aus Methanol bestehen, in etwa dieselben bleiben. Unabhängig vom Al_2O_3-Gehalt der Katalysatoren blieb auch der Gehalt der C_4-Fraktion an iso-Kohlenwasserstoffen. Das zahlenmäßige Ergebnis der Versuchsreihe war im wesentlichen das folgende: An einem Al_2O_3-freien ThO_2-Normalkatalysator wurden je Nm³ CO-H_2-Gemisch (1:1) 42,2 g flüssige Kohlenwasserstoffe, 8,6 g Alkohole im Öl (größtenteils iso-Butylalkohol), 22,7 iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 10,9 g C_3-Kohlenwasserstoffe und 11,1 g Methan erhalten, während unter sonst gleichen Bedingungen an einem entsprechenden Katalysator mit 20 % Al_2O_3 nur 21,0 g flüssige Kohlenwasserstoffe und 1,2 g Alkohole im Öl, jedoch 47,2 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 4,8 g C_3-Kohlenwasserstoffe und 26,9 g Methan entstanden sind.

[redacted]

Die bei 475° durchgeführten, im übrigen der Tafel 12 entsprechenden Versuche bringt Tafel 13. Auch hier stieg mit steigendem Al_2O_3-Zusatz die Menge der entstandenen iso-C_4-Kohlenwasserstoffe und auch das Methans bei gleichzeitigem Absinken der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen. Die Menge der in den flüssigen Kohlenwasserstoffen gelösten Alkohole ist bei 475° geringer als bei 450°. Die Maximalausbeute an iso-C_4-Kohlenwasserstoffen betrug bei Zusatz von 20 % Al_2O_3 54,8 g je Nbm $CO-H_2$-Gemisch (1:1). 92 % hiervon waren iso-Buten und 8 % iso-Buten. Entsprechend dem erhöhten Anfall an gasförmigen Reaktionsprodukten erreichte das $CO-H_2$-Verbrauchsverhältnis, das bei 450° annähernd 1,2:1 betrug, den Wert 1:1.

Tafel 14 bringt eine Versuchsreihe, bei welcher ThO_2-Kontakte mit 40 % Al_2O_3 Verwendung fanden. (Diese Kontakte wurden im Vergleich zu jenen der Tafeln 12 und 13 aus etwas verdünnteren Lösungen gefällt). Die in der Tafel zusammengestellten Ausbeutebestimmungen wurden bei Temperaturen von 425, 450 und 475° durchgeführt. Mit steigender Temperatur stieg wieder die Menge der entstandenen gasförmigen Produkte, insbesondere der iso-C_4-Kohlenwasserstoffe und fiel die Menge der anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Besonders bemerkenswert ist die mit Sinken der Temperatur beobachtete Zunahme des Gehaltes der Reaktionsprodukte an ungesättigten Verbindungen. Die iso-C_4-Fraktion enthielt bei 475° 6 %, bei 450° 18 % und bei 425° 46 % iso-Buten.

Im übrigen brachte die Erhöhung des Al_2O_3-Gehaltes der Katalysatoren von 20 auf 40 % keine weitere Erhöhung der Ausbeuten an iso-C_4-Kohlenwasserstoffen. Die bezüglich dieser Kohlenwasserstoffe optimalen Ergebnisse wurden mit dem 20 % Al_2O_3 enthaltenden Katalysator erreicht.

Eine letzte, mit gemeinsam gefällten $ThO_2-Al_2O_3$-Katalysatoren durchgeführte Versuchsreihe bringt Tafel 15. Hier

[redacted]

wurde mit Katalysatoren gearbeitet, die bezüglich Thoriumoxyd 20 % Al_2O_3 enthielten, bei 450° und bei Drucken von 300, 600 und 1000 at.

Mit steigendem Arbeitsdruck stieg der Kohlenoxydumsatz von 64 auf 85 %, die Menge der entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffe von 21 auf 27 g je Nobm CO-H_2-Gemisch und diejenigen der im Wasser enthaltenen Alkohole von 11,8 auf 17,5 g. In der öligen Phase befanden sich nur geringfügige Mengen an Alkoholen. Das Hauptreaktionsprodukt war iso-Butan. Von den Kohlenwasserstoffen der iso-C_4-Fraktion wurden bei 300 at 47,2 g, bei 600 at 58,7 g und bei 1000 at 54,5 g je Nobm erhalten. Nebenher entstanden bei 600 at 7,2 g und bei 1000 at 22,1 g Dimethyläther. Die bezüglich der Kohlenwasserstoffbildung optimalen Druckbedingungen lagen somit im Bereiche von 300-600 at.

b) Thoriumoxyd und Aluminiumoxyd in zwei getrennten, hintereinander geschalteten Schichten.

Bei den unter a) zusammengestellten Versuchen wurde gefunden, daß steigende Al_2O_3-Gehalte der ThO_2-Katalysatoren steigende iso-C_4-KW-Ausbeuten bringen. Es sollte untersucht werden, ob dies auch der Fall ist, wenn das Aluminiumoxyd in einer getrennten, direkt hinter das Thoriumoxyd geschalteten Schicht zur Anwendung gelangt. Beide Kontakte wurden durch Fällung mit Soda hergestellt. Die Arbeitsdrucke betrugen (wie bei den Versuchen der Tafeln 11-14) 300 at, die Arbeitstemperaturen 450°, die Menge des Aluminiumoxyds bez. auf ThO_2 29 %.

Das Ergebnis eines derartigen Versuches bringt Tafel 16. Vergleicht man diesen Versuch mit jenen der Tafeln 12-14, dann ergibt sich, daß die Wirkung von Aluminiumoxyd, das hinter den Thoriumoxydkatalysator geschaltet wird, sich wesentlich von derjenigen unterscheidet, die Aluminiumoxyd als Bestandteil eines ThO_2-Al_2O_3-Zweistoffkatalysators zeitigt. Die Ergebnisse des Zweischichtenversuches entsprechen mehr jenen der Al_2O_3-freien ThO_2-Katalysatoren als jenen der Mischkatalysatoren. Dies gilt besonders für die Bildung der flüssigen Kohlenwasserstoffe und des iso-Butans, allerdings nicht für die Alkohole (die im nachgeschalteten Aluminiumoxyd zum Teil weiter umgesetzt

werden) und nicht für das in Gegenwart von Aluminiumoxyd zusätzlich gebildete Methan.

c) Versuche mit durch getrennte Fällung hergestellten Mischkontakten.

Bei diesen Versuchen wurde das Thorium aus der Nitratlösung mit Soda gefällt, während das Aluminiumoxyd aus einer Aluminatlösung über eine Fällung mit Schwefelsäure gewonnen wurde. Die beiden Niederschläge wurden nach dem Waschen in bestimmten Mengenverhältnissen vereint, innig gemischt und dann getrocknet. Die Herstellung eines Thoriumoxydkontaktes mit 20 % Aluminiumoxyd gestaltete sich beispielsweise folgendermaßen:

240 g Thoriumnitrat, gelöst in 2 Liter destilliertem Wasser, wurden zum Sieden erhitzt und mit 95 g Soda, ebenfalls gelöst in 2 Liter Wasser, in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Filtrieren 15 mal mit 400ccm siedendem Wasser gewaschen. Getrennt hiervon wurden 169 g Aluminiumnitrat in 1 Liter Wasser gelöst und in der Siedehitze mit 77 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser versetzt, wobei das zunächst ausgefallene Aluminiumhydroxyd bis auf eine geringfügige Trübung in Lösung ging. Die Lösung des Natriumaluminats wurde in der Siedehitze mit 17,2 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 350 ccm destilliertem Wasser versetzt und hierbei das Aluminiumhydroxyd wieder ausgefällt. Der Aluminiumniederschlag wurde durch 12 maliges Aufschlämmen und Dekantieren mit je 1 Liter Wasser gewaschen, hierauf auf der Nutsche abgesaugt und weitere 3 mal mit je 400 ccm siedendem Wasser gewaschen. Der Thorium- und der Aluminiumniederschlag wurden mit heißem Wasser aufgeschlämmt, miteinander verrührt und auf dem Wasserbad unter ständigem Rühren eingedampft. Dann wurde bei 110° und anschließend im Luftstrom bei 300° getrocknet.

Tafel 17 zeigt, daß ein derartiger Kontakt bei 450-475° und 300 at besonders hohe Ausbeuten an iso-Butan und

nur geringe Alkoholmengen liefert. Während bei 400° noch 9 g Alkohole und 40 g Dimethyläther neben 19 g flüssigen Kohlenwasserstoffen und 17 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffen gebildet wurden, entstanden bei 475° nur mehr geringfügige Mengen an Alkohol (0,5 g/Nobm) und kein Dimethyläther, aber 69 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe und 25,9 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Die Gesamtausbeuten an flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen betrugen bei diesem Versuch 112,7 g/Nobm CO-H_2-Gemisch (die Zusammensetzung des Reaktionsgases dieses Versuches war die folgende: 37,7 % CO_2, 0,7 % aKW, 0,1 % O_2, 18,2 % CO, 17,3 % H_2, 12,1 % KW (C-Zahl 2,4) und 14,9 % N_2).

Ein mit dem gleichen Kontakt bei 600 at durchgeführter Versuch ergab bei 82 %igem Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserstoff je Nobm angewandten CO-H_2-Gemisches 56,4 g flüssige Kohlenwasserstoffe und 61,3 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe neben 6,6 g n-C_4-, 5,5 g C_3-, 5,4 g C_2-Kohlenwasserstoffen und 17,4 g Methan und geringen Mengen an Alkoholen.

d) Zusammenfassung der Versuche mit verschieden hergestellten ThO_2-Al_2O_3-Katalysatoren.

Im Gegensatz zu reinem Aluminiumoxyd (siehe Abschnitt "Einstoffkatalysatoren"), das für die Synthese von iso-Kohlenwasserstoffen sich nur sehr wenig eignet, kommt dem Aluminiumoxyd als Zusatz zum Thoriumoxyd, besonders wenn auf maximale iso-Butanausbeuten hingearbeitet wird, besondere Bedeutung zu. Versuche, bei welchen dem Thoriumoxyd 20 % Aluminiumoxyd zugesetzt worden sind, brachten die besten Ergebnisse. Es war nicht notwendig, Thorium und Aluminium gemeinsam zu fällen, die besten Ergebnisse (höchste iso-C_4-Ausbeuten) wurden mit Kontakten erzielt, bei welchen Thorium und Aluminium getrennt gefällt und erst nach der Auswaschung innig gemischt wurden. Die günstige Wirkung des Al_2O_3-Zusatzes zeigte sich nicht, wenn Thoriumoxyd und Aluminiumoxyd in hintereinander geschalteten Schichten zur Anwendung gelangten.

[redacted]

Eine zusammenfassende Gegenüberstellung der wichtigsten Ergebnisse der mit auf verschiedene Weise hergestellten ThO_2-Al_2O_3-Katalysatoren durchgeführten Versuche bringt Tafel 18.

Tafel 18.

Zusammenfassende Gegenüberstellung der ThO_2-Al_2O_3-Versuche (300 at).

Kontakt		Temp. °C	fl.KW. +Gasol g/Ncbm	i-C_4 g/Ncbm	fl.KW. g/Ncbm	Alk. g/Ncbm
ThO_2 - ohne Al_2O_3		450	79,0	22,7	42,2	19,3
" " "		475	92,2	27,3	39,6	9,6
ThO_2+20%Al_2O_3	gem.gef.	450	79,1	47,7	21,0	13,0
" " " " "		475	93,7	54,8	17,6	4,0
ThO_2+20%Al_2O_3	getr.gef.	450	112,2	60,5	34,1	3,3
" " " " "		475	112,7	69,0	25,9	0,5
ThO_2+29%Al_2O_3	Schichten	450	100,7	27,0	48,0	4,9

4.) Thoriumoxyd + Aluminiumoxyd + Alkali.

Beobachtungen, die bei Verwendung von ThO_2-Al_2O_3-Katalysatoren gemacht wurden, bei denen das Aluminiumoxyd nach der Fällung nicht völlig von Alkali befreit worden war, ließen eine genaue Untersuchung der Wirkungsweise von ThO_2-Al_2O_3-Alkali-Katalysatoren wünschenswert erscheinen. Das Alkali wurde bei diesen Versuchen im allgemeinen nicht dem frisch gefällten Thorium, sondern wie oben aus Aluminat getrennt hergestellten und zunächst durch Waschen von Alkali völlig befreiten Al-Niederschlag zugesetzt.

Tafel 19 bringt Versuche mit 1 % und mit 3 % Kaliumkarbonat bez. auf das Aluminiumoxyd und zum Vergleich einen

Versuch mit einem alkalifreien ThO_2-Al_2O_3-Katalysator (3 % K_2CO_3 bez. Al_2O_3 entspricht einer Menge von 0,6 % bez. auf ThO_2, wie sie bei dem Versuch 2 der Tafel 10 angewandt wurde). Der CO-Umsatz betrug 73 % bei 0 % K_2CO_3, 72 % bei 1 % K_2CO_3 und 78 % bei 3 % K_2CO_3. Die Menge der entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffe war bei Zusatz von 0 und von 1 % K_2CO_3 bei diesen Versuchen ungefähr die gleiche. Bei stärkerer Alkalisierung des Aluminiumoxyds fiel sie ab (von 34,1 bzw. 34,9 g auf 25,4 g je Nbm). Alkohole wurden in allen Fällen nur in geringfügigen Mengen gebildet. Bei Zusatz von 3 % Alkali waren unter den Reaktionsprodukten praktisch keine Alkohole mehr festzustellen. Auch entstanden keine C_3-Kohlenwasserstoffe. Die Bildung der iso-C_4-Kohlenwasserstoffe wird in Gegenwart des Alkalis begünstigt. Ihre Menge steigt von 60,5 g bei 0 % K_2CO_3 auf 67,4 g bei 1 % K_2CO_3 bzw. auf 84,6 g je Nbm bei 3 % K_2CO_3.

Die Reaktion wird in Gegenwart der Alkali enthaltenden ThO_2-Al_2O_3-Kontakte besonders ausgeprägt in Richtung einer Bildung von iso-C_4-Kohlenwasserstoffen gelenkt. Nebenher entstanden noch größere Mengen (30-50 % der flüssigen Reaktionsprodukte) an iso-Pentan (2 Methyl-butan), so daß bei Versuch 3 je Nbm CO-H_2-Gemisch annähernd 100 g iso-C_4- und iso-C_5-Kohlenwasserstoffe gebildet wurden.

Tafel 20 bringt eine Zusammenstellung, aus der die Wirkungsweise der 3 Komponenten Thoriumoxyd-, Aluminiumoxyd-Alkali hervorgeht. Das Aluminiumoxyd wurde (siehe Kapitel Thoriumoxyd-Aluminiumoxyd) in allen Fällen aus Aluminat getrennt gefällt. Das Synthesegas enthielt 49 % Kohlenoxyd und 41 % Wasserstoff.

Aluminiumoxyd und ähnlich auch alkalisiertes Aluminiumoxyd geben für sich (Versuch 1 und 2) unbefriedigenden Umsatz (der Gasdurchsatz entsprach in allen Fällen 10 Liter Endgas je 15 ccm Kontaktraum und Stunde). Es wurden bei diesen Versuchen 24 bzw. 25 % Kohlenoxydumsatz, 14 bzw. 24 g/Nbm flüssige Kohlenwasserstoffe und 10 bzw. 2 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe erhalten. Alkali als Zusatz zum Thoriumoxyd bringt eine erhöhte Bildung flüssiger auf Kosten der

[redacted]

gasförmigen Reaktionsprodukte (Versuch 4). Aluminiumoxyd als Zusatz zum Thoriumoxyd (Versuch 5) wirkt sich entgegengesetzt aus, es bringt eine Verminderung der Ausbeuten an flüssigen Produkten und eine Erhöhung der Ausbeuten an iso-Butan und auch an Methan. Zusatz von alkalisiertem Aluminiumhydroxyd zum frisch gefällten Thoriumniederschlag (Versuch 6) bringt besonders hohe iso-C_4-Ausbeuten (85 g/Nobm), während ein Vergleichsversuch (7), bei welchem dieselbe Alkalimenge vor Zugabe des Aluminiumhydroxyds dem frisch gewaschenen Thoriumniederschlag zugesetzt wurde, wieder eine Erhöhung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen auf Kosten der gasförmigen bringt.

Tafel 20.

Die katalytische Wirkung von ThO_2, Al_2O_3 und Alkali (450°, 300 at).

Nr.	Katalysator	CO-Ums. %	Ausbeuten in g je Nobm CO-H_2-Gem. fl.KW	Alk.im Öl	H_2O	i-C_4	n-C_4	C_3	C_2	C_1
1	Al_2O_3 (aus Alaunat)	24	14	0,7	-	10	6	4	0	9
2	Al_2O_3+3% K_2CO_3	25	24	<1	<1	2	1	0	8	14
3	ThO_2	62	42	9	11	23	3	11	4	11
4	ThO_2+0,6% K_2CO_3	62	65	21	5	12	1	8	1	6
5	ThO_2+20% Al_2O_3	73	34	1	2	61	9	9	10	15
6	ThO_2+(20% Al_2O_3+3% K_2CO_3, bez. auf Al_2O_3)	78	25	0	0	85	10	0	7	22
7	ThO_2+0,6% K_2CO_3 (bez. auf ThO_2) +20% Al_2O_3	70	42	2	4	51	7	18	6	12

5.) Thoriumoxyd + Zinkoxyd.

Die ThO_2-ZnO-Kontakte wurden im allgemeinen durch gemeinsame Fällung mit Soda hergestellt. Die Art der Fällung, insbesondere ob die Soda- in die Nitratlösung (normale Fäl-

lung) oder die Nitrat- in die Sodalösung (verkehrte Fällung) gegossen wird, ist für die Wirksamkeit dieser Katalysatoren von Bedeutung. Die verkehrte Fällungsart führte zu besonders hohen Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Der Gasdurchsatz betrug auch bei den ThO_2-ZnO-Katalysatoren 10 Liter Endgas je 28 g Thoriumoxyd. Bei ThO_2-freien Katalysatoren wurde die Menge von 10 Liter Endgas/Std. auf das Kontaktvolumen von 15 ccm bezogen.

Tafel 21 enthält eine Zusammenstellung von Versuchen, die mit ThO_2-ZnO-Katalysatoren durchgeführt worden sind. An der Spitze steht ein durch verkehrte Fällung gewonnener reiner ZnO-Kontakt. Er liefert bei 300 at und 450° weder flüssige Kohlenwasserstoffe noch nennenswerte Mengen an iso-C_4-Kohlenwasserstoffen, sondern fast ausschließlich Alkohole und Methan.

Der letzte Versuch der Tafel, bei dem Thoriumoxyd und Zinkoxyd im Verhältnis 3:1 angewendet wurden, brachten die höchsten Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen, nämlich 78,7 g je Kbm neben 19,3 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffen. Die Herstellung des bei diesem Versuch verwendeten Katalysators geschah folgendermaßen:

120 g Thoriumnitrat ($Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$) und 74 g Zinknitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$) wurden in 2 Liter destilliertem Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Dann wurden 86 g Natriumkarbonat, gelöst in 1 Liter destilliertem Wasser, in der Siedehitze unter Rühren zulaufen gelassen. Nach dem Abnutschen wurde 15 mal mit 400 ccm Wasser gewaschen und dann bei 110° getrocknet. Das Schüttgewicht des Katalysators betrug bei 2-4 mm Korngröße 0,75 und nach der Trocknung im Luftstrom bei 300° 1,15.

Mit einem zweiten, nach den gleichen Vorschriften hergestellten Katalysator wurden bei 73 %igem CO- und 69 %igem H_2-Umsatz 67,7 g flüssige Kohlenwasserstoffe, 9,1 g Alkohole im Öl, 3,3 g Alkohole im Wasser, 24,0 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 2,6 g n-C_4-Kohlenwasserstoffe, 16,3 g C_3-Kohlenwasserstoffe, 7,1 g C_2-Kohlenwasserstoffe und 14,0 g Methan erhalten.

Mit einem Kontakt, der aus einer verdünnteren Lösung hergestellt worden ist, beispielsweise durch Lösen der 86 g Soda in 2 Liter, anstelle von 1 Liter Wasser, wurden bei 77 %igem CO- und 73 %igem H_2-Umsatz 45,3 g flüssige Kohlenwasserstoffe, 7,3 g Alkohole im Öl, 4,3 g Alkohole im Wasser, 33,5 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 25,7 g C_3-Kohlenwasserstoffe, 13,4 g C_2-Kohlenwasserstoffe und 14,0 g Methan erhalten. Aus verdünnteren Lösungen gefällte Kontakte geben mehr gasförmige, aus konzentrierteren mehr flüssige Kohlenwasserstoffe.

Bezüglich der Konstanz der Aktivität hat sich gezeigt, daß diese um so größer ist, je mehr flüssige Kohlenwasserstoffe bei der Synthese gebildet werden.

Die Versuche 2-8 der Tafel 21 geben Hinweise für den Einfluß der Fällungsart, des CO-H_2-Gehaltes des Synthesegases, der Reaktionstemperatur und des Druckes.

Die höchsten Ausbeuten an flüssigen + iso-C_4-Kohlenwasserstoffen (100 g) brachte der bereits erwähnte durch verkehrte Fällung hergestellte Kontakt bei einem Druck von 300 at und bei einer Temperatur von 450°. Der hohe ThO_2-Gehalt des Kontaktes ist zur Vermeidung einer bevorzugten Alkoholbildung notwendig.

Bemerkenswert erscheint an den Zinkoxyd enthaltenden Thoriumkatalysatoren neben der erhöhten Tendenz zur Bildung flüssiger Reaktionsprodukte die Tatsache, daß diese Katalysatoren keinerlei Neigung zur Kohlenstoffbildung zeigten. Ihre Farbe blieb auch nach längerem Betrieb weiß bis hellgrau.

6.) Zinkoxyd + Aluminiumoxyd.

Unter den Einstoffkatalysatoren erwies sich das Thoriumoxyd als wirksamster Katalysator für die Synthese verzweigter Kohlenwasserstoffe (siehe Tafel 2 und 3). Aluminiumoxyd und Zinkoxyd, als Einstoffkatalysatoren, waren für die Isosynthese ungeeignet. Diese beiden Oxyde waren aber geeignet als Zusatz zum Thoriumoxyd dessen Wirksamkeit zu

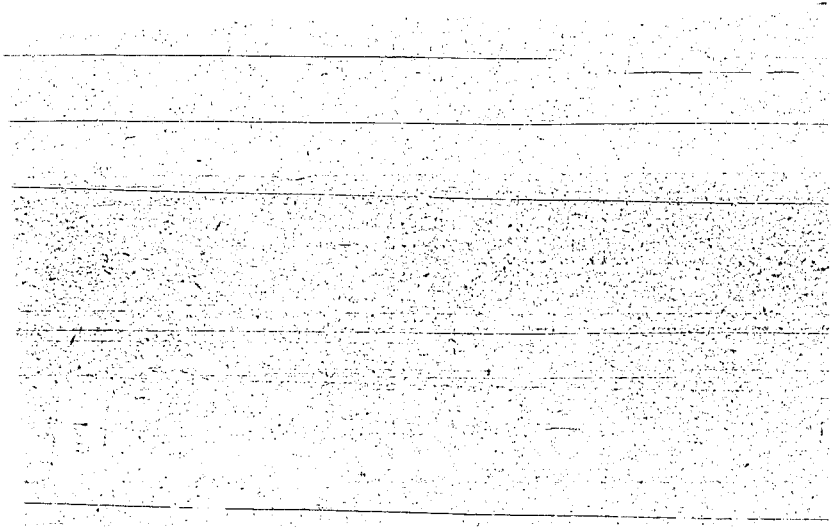
steigern und zwar im ersten Falle in Richtung einer erhöhten Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, namentlich von iso-Butan, und im zweiten Falle in Richtung einer erhöhten Bildung flüssiger Produkte.

Auf der Suche nach einer Möglichkeit zur Ersetzung des Thoriums wurde gefunden, daß ein Zweistoffkontakt, bestehend aus Aluminiumoxyd und Zinkoxyd, in der Lage ist, die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen und auch von iso-Butan zu katalysieren. Die Herstellung eines Zinkoxyd-Aluminiumoxydkatalysators, der beispielsweise Zinkoxyd und Aluminiumoxyd im Verhältnis 1 Mol:1 Mol enthielt, geschah folgendermaßen:

187,5 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ + 74,5 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ wurden in 2 Liter Wasser zum Sieden erhitzt und in die ebenfalls siedende Lösung von 117 g Na_2CO_3 in 2 Liter Wasser unter Umrühren (mit Rührwerk) eingegossen. Nach der Fällung wurde nochmals zum Sieden erhitzt, abgenutscht und auf der Nutsche 13 mal mit je 400 ccm siedendem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde zunächst bei 110° getrocknet und dann 3 Stunden im Luftstrom bei 300° nachbehandelt. Die Auswaage betrug rd. 48 g, das Schüttgewicht bei 2-4 mm Korngröße 0,84.

Der stündliche Gasdurchsatz, der bei den Versuchen mit ThO_2 enthaltenden Katalysatoren stets auf das Thoriumoxyd bezogen wurde und im allgemeinen 10 Liter Endgas je 28 g ThO_2 und Stunde betrug, wurde bei den ThO_2-freien Katalysatoren auf das Kontaktvolumen bezogen. Er betrug dann 10 Liter Endgas je 15 ccm Kontakt und Stunde.

In Tafel 22 sind 5 Versuche mit ZnO-Al_2O_3-Katalysatoren zusammengestellt und zwar 3 Versuche, die bei 150 at mit einem Synthesegas mit 49 % Co und 41 % H_2 und zwei, die bei 300 at mit einem Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 41:49 enthielten, durchgeführt wurden. Hohe Drucke führen zu hohen CO-H_2-Umsätzen. Wie die Versuche 4 und 5 zeigen, ist zur Vermeidung einer bevorzugten Bildung von Alkoholen aber notwendig, mit Kontakten mit hohem Al_2O_3-Gehalt zu arbeiten. Im übrigen ist, ähnlich wie bei den ThO_2-Kontakten, bei niedrigen Temperaturen die Tendenz



zur Bildung von Alkoholen größer als bei höheren (Versuche 1 und 2).

Guten Umsatz brachte Versuch 5, bei welchem mit einem Kontakt, der 44 % ZnO und 56 % Al_2O_3 enthielt, bei 300 at und 450° 34,5 g flüssige Kohlenwasserstoffe, 24,0 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe, 8,5 g Restgasol, 9,4 g C_2-Kohlenwasserstoffe und 19,2 g Methan je Nobm CO-H_2-Gemisch erhalten wurden. Ähnlich wie bei Versuchen mit ThO_2-Katalysatoren wurde auch hier die Bildung von Dimethyläther nachgewiesen.

Die Ausbeuten der Versuche 4 und 5 könnten bei Verwendung eines Synthesegases, das die beiden Komponenten im Verbrauchsverhältnis enthält, noch etwas erhöht werden. Die ZnO-Al_2O_3-Katalysatoren brachten somit Ausbeuten in g/Nobm, die jenen, welche an ThO_2-Einstoffkatalysatoren erhalten wurden, nahe kamen.

Bezüglich der Raum-Zeitausbeuten erweisen sich die ThO_2-enthaltenden Katalysatoren jedoch wesentlich überlegen. So wurden an einem ThO_2-Al_2O_3 (5:1)-Katalysator je 1000 ccm Kontaktvolumen und Stunde 600 Liter Synthesegas durchgesetzt bzw. 380 Liter Kohlenoxyd und Wasserstoff umgesetzt und 30 g flüssige Kohlenwasserstoffe + Gasol gebildet, während an dem ZnO-Al_2O_3-Katalysator (Tafel 22 Versuch 5) je 1000 ccm Kontaktvolumen und Stunde 340 Liter Synthesegas durchgesetzt, 173 Liter Kohlenoxyd und Wasserstoff umgesetzt und 11,6 g flüssige Kohlenwasserstoffe und Gasol gebildet wurden.

Ein Vergleich der Versuche 2 und 3 (150 at) zeigt, daß eine Herabsetzung des stündlichen Gasdurchsatzes auf die Hälfte zu einer Erhöhung der Ausbeuten führt. Eine derartige Verfahrensweise führt aber zu einer weiteren Herabsetzung der Raum-Zeitausbeute.

In Anlehnung an die ThO_2-Al_2O_3-Versuche wurden auch ZnO-Al_2O_3-Kontakte durch getrennte Füllung der Komponenten und Mischung der frisch gefüllten und gewaschenen Nieder-

schläge hergestellt. Das Schüttgewicht eines derartigen Kontaktes war aber klein. Ein Kontakt, der aus 1 Mol ZnO und 1 Mol Al_2O_3 besteht, hatte bei einer derartigen Herstellungsweise (beide Komponenten mit Soda gefällt) ein Schüttgewicht von 0,32 (anstelle von 0,84). Bei Verwendung derartiger Katalysatoren würde die Raum-Zeitausbeute wesentlich absinken.

Gelangten Zinkoxyd und Aluminiumoxyd nicht als Mischkontakt, sondern in zwei hintereinander geschalteten Schichten zur Verwendung, wobei das Aluminiumoxyd hinter das Zinkoxyd geschaltet wurde, dann war die Wirkung einer derartigen Kontaktkombination (ähnlich wie bei den ThO_2-Al_2O_3-Katalysatoren) eine völlig andere. Es entstanden dann ähnlich wie bei einem reinen ZnO-Kontakt von den Kohlenwasserstoffen in der Hauptsache nur Methan.

7.) Thoriumoxyd + Zinkoxyd + Aluminiumoxyd.

Thorium und Zink werden aus den Nitraten, das Aluminium aus Aluminat gefällt. Die drei Komponenten werden in verschiedenen Mengenverhältnissen angewandt. Es wurde bei einem Druck von 300 at und einer Synthesetemperatur von 450° gearbeitet.

Ein Katalysator, der ThO_2, ZnO und Al_2O_3 im Verhältnis 2:1:0,4 enthielt, brachte je Nbm CO-H_2 Gemisch (Synthesegas mit 51 % CO und 39 % H_2) folgende Ausbeuten:

59,2 g flüssige Kohlenwasserstoffe
31,7 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe
4,6 g n-C_4-Kohlenwasserstoffe
15,4 g C_3-Kohlenwasserstoffe
10,0 g C_2-Kohlenwasserstoffe
8,4 g C_1-Kohlenwasserstoffe
6,6 g Alkohole in Öl
3,3 g Alkohole in Wasser

Die Ergebnisse sind den an Al_2O_3-freien ThO_2-ZnO-Katalysatoren erzielten ähnlich. Im Vergleich zu dem ZnO-freien Katalysator ist die erhöhte Tendenz zur Bildung von Alkoholen bemerkenswert.

8.) Aluminiumoxyd + Chromoxyd.

Ein Aluminiumoxyd-Chromoxydkatalysator wurde bei 30 at und Temperaturen bis 500° auf seine Wirksamkeit untersucht. Die Temperatur konnte wegen der verhältnismäßig geringen Aktivität und dementsprechend auch verhältnismäßig geringen Neigung des Katalysators zur Kohlenstoffbildung bis 500° gesteigert werden. Die absoluten Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen waren bei diesem Versuch klein. Sie betrugen 5-10 g je cbm Synthesegas. Trotzdem erscheint ein mit einem derartigen Katalysator ausgeführter Versuch erwähnenswert. Er lieferte nämlich an flüssigen Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich Aromaten (im Gegensatz zu den flüssigen Reaktionsprodukten, die an anderen Katalysatoren erhalten wurden, und deren Zusammensetzung im analytischen Teil dieser Arbeit eingehend behandelt wird).

Der Brechungsexponent des am Al_2O_3-Cr_2O_3-Kontakt erhaltenen Gesamtproduktes lag bei n_D^{20} = 1,48 - 1,50. Abbildung 6 bringt eine Siedeanalyse der an diesem Kontakt erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe. Die Siedekurve der flüssigen Reaktionsprodukte zeigt die Haltepunkte des Benzols, Toluols, Xylols und andeutungsweise auch des Mesithylens. Die einzelnen Fraktionen hatten folgende Brechungsexponenten: Fraktion bis 79° n_D^{20} = 1,4090, Fraktion 79-83° n_D^{20} = 1,4795, Fraktion 83-109° n_D^{20} = 1,4619, Fraktion 109-113° n_D^{20} = 1,4929, Fraktion 113-137° n_D^{20} = 1,489, Fraktion 137-147° n_D^{20} = 1,4960, Fraktion über 147° n_D^{20} = 1,4994.

Der verwendete Kontakt enthielt neben Aluminiumoxyd 10 % Chromoxyd. Ähnliche Ergebnisse wurden aber auch mit verschiedenen anderen Katalysatoren, beispielsweise auch auf Grundlage Aluminiumoxyd-Molybdänoxyd erhalten.

9.) Thoriumoxyd + Chromoxyd.

Es wurde auch die Kombination Thoriumoxyd-Chromoxyd untersucht. Der Kontakt wurde durch gemeinsame Fällung mit Soda aus den Nitraten und darauffolgende Trocknung bei 300° hergestellt. Es wurde bei 300 at und 450° gearbeitet. Das Anfangsgas enthielt 51,6 % Kohlenoxyd und 39,1 % Wasserstoff.

Je Nobm $CO-H_2$-Gemisch wurden bei 69 %igem CO- und 64 %igem H_2-Umsatz erhalten:

46,8 g flüssige Kohlenwasserstoffe
34,2 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe
3,0 g n-C_4-Kohlenwasserstoffe
18,3 g C_3-Kohlenwasserstoffe
11,2 g C_2-Kohlenwasserstoffe
11,9 g C_1-Kohlenwasserstoffe
6,8 g Alkohole in Öl
2,0 g Alkohole in Wasser.

Im Vergleich zu chromfreien ThO_2-Katalysatoren waren die Isobutanausbeuten höher, im Vergleich zu $ThO_2-Al_2O_3$-Katalysatoren waren dieselben aber wesentlich niedriger. Im Vergleich zu diesen ist bei dem chromhaltigen Kontakt die Tendenz zur Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit verhältnismäßig hohem Alkoholgehalt (12,6 %) größer.

10.) Thorium + Eisen.

Wie aus dem Abschnitt II der vorliegenden Arbeit "Einiges Allgemeines über den Katalysator der Isosynthese" hervorgeht, ist Eisen als Katalysator dieser Synthese ungeeignet. Bei niedrigen Temperaturen katalysiert es die Bildung im wesentlichen geradkettiger Kohlenwasserstoffe, während es unter den Temperatur- und Druckbedingungen der Isosynthese im wesentlichen eine Bildung von Methan und Kohlenstoff verursacht.

Im folgenden wurde untersucht, wie sich geringe Fe-Zusätze zum Thoriumoxyd auswirken. Thorium und Eisen wurden zu diesem Zweck gemeinsam mit Soda gefällt und im übrigen der Katalysator wie ein normaler ThO_2-Katalysator hergestellt.

Tafel 18 bringt Versuche mit ThO_2 + 0 bzw. 0,25 und 1,25 % Eisen. Mit von 0 auf 1,25 % steigendem Eisengehalt sinken die Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen von 42,2 auf 18,5 g/Nobm $CO + H_2$ und diejenigen der Alkohole von

19,3 auf 9,6 g. Die Menge an C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffen bleibt dieselbe, während die Menge an C_1 + C_2-Kohlenwasserstoffen (in der Hauptsache Methan) von 15,3 über 20,7 auf 68,0 g ansteigt.

Auch ein kleiner Eisengehalt des Katalysators ist somit für die Umsetzungen schädlich. U.a. ist daher zweckmäßig, dafür Sorge zu tragen, daß Eisencarbonyle, die sich bei den Temperaturbedingungen der Isosynthese am Katalysator zersetzen, nicht mit dem Synthesegas in den Kontakträum getragen werden.

11.) Thoriumoxyd + Kupfer.

Die Wirkung von Kupfer wurde aus verschiedenen Gründen untersucht, zunächst, weil es als Material für die Auskleidung der Reaktionsrohre Verwendung fand, weiterhin, weil es bei der Kohlenwasserstoffsynthese an Eisenkatalysatoren die Aktivität dieses Katalysators günstig beeinflußt und auch bei der Methanolsynthese in der Lage ist, eine wichtige Rolle zu spielen, und schließlich, weil daran gedacht wurde, ein Kupferzusatz würde auf ungesättigte Primärprodukte hydrierend und damit stabilisierend einwirken.

Die Kupferauskleidung der Reaktionsrohre verhält sich bei der Synthese, wie bereits im Kapitel »Einiges Allgemeines über den Katalysator der Isosynthese« dargelegt wurde, inaktiv.

Versuche, bei welchen dem Thoriumoxyd 1/4 % Kupfer zugesetzt wurden und die bei 75 at und Temperaturen von 450 und 475° betrieben wurden, brachten keine wesentlich anderen Ergebnisse, wie Versuche mit kupferfreiem Katalysator. Versuche mit Katalysatoren, die Thoriumoxyd und Kupfer im Verhältnis 1:1 enthielten (30 at, 450 und 475°), brachten Kohlenwasserstoffgemische mit niedriger C-Zahl, ferner erhöhte Neigung zur Bildung von wässrigen Reaktionsprodukten und von Kohlenstoff.

12.) Thoriumoxyd + Aluminiumoxyd + Kieselgur.

ThO_2-Al_2O_3-Katalysatoren verhielten sich, wie in dem entsprechenden Kapitel dargelegt wurde, besonders günstig. Die Wirkungsweise von Kieselgur wurde daher in Kombination mit Thoriumoxyd + Aluminiumoxyd geprüft. Die Versuche wurden

bei 300 at durchgeführt. Der Katalysator enthielt, bez. auf das angewandte Thoriumoxyd, 20 % Aluminiumoxyd und 10 % Kieselgur. Er wurde durch getrennte Fällung von Thorium und Aluminium und Einbringung des Kieselgur in das noch feuchte Gemisch der Niederschläge hergestellt. Der Kieselgur enthaltende Kontakt zeigte außerordentlich starke Neigung zur Bildung von Methan. Bei der für kieselgurfreie Katalysatoren üblichen Reaktionstemperatur von 450° konnte aus diesem Grunde nicht gearbeitet werden. Bei 425° betrug bei einem Durchsatz von 10 Liter Endgas je 38 g Thoriumoxyd der CO-Umsatz 56 %, der H_2-Umsatz 57 % (Anfangsgas mit 51 % CO und 39 % H_2).

Es wurden je 1 cbm CO-H_2-Gemisch erhalten:

24,6 g flüssige Kohlenwasserstoffe
17,6 g iso-C_4-Kohlenwasserstoffe
8,6 g n-C_4-Kohlenwasserstoffe
5,4 g C_3-Kohlenwasserstoffe
6,4 g C_2-Kohlenwasserstoffe
42,7 g C_1-Kohlenwasserstoffe
0,3 g Alkohole im Öl
3,0 g Alkohole im Wasser

Die Versuchsergebnisse zeigen neben der auch noch bei 425° besonders hohen Methanbildung eine im Vergleich zu kieselgurfreien Katalysatoren außerordentliche Bildung von n-C_4-Kohlenwasserstoffen (1/3 der Gesamt-C_4-KW).

Umsetzungen mit Dimethyläther.

Mehrfach wurde darauf hingewiesen, daß bei der Isosynthese als Nebenprodukt Dimethyläther entsteht. Bei Drucken unterhalb 300 at wurden im allgemeinen nur geringe Mengen gefunden. Bei höheren Drucken jedoch wuchs seine Menge schnell an, um unter Umständen bei 1000 at als ein Hauptprodukt der Synthese aufzutreten. Durch Temperaturerhöhung oder bei Verwendung besonders aktiver Katalysatoren konnte die Dimethyläther bildung zurückgedrängt werden. Es entstanden dann größere Mengen an Kohlenwasserstoffen.

Da die Vermutung auftrat, der Dimethyläther könnte ein Zwischenprodukt der Synthese darstellen, wurde untersucht, was für Produkte beim Überleiten von Dimethyläther über Thoriumoxyd und andere im Rahmen der Isosynthese angewandte Katalysatoren entstehen.

Zunächst wurden Dimethyläther und Stickstoff im Verhältnis 1:5 bei Atmosphärendruck und verschiedenen Temperaturen über den Thorium-Normalkatalysator geleitet. Bei 450° (Tafel 14 Versuch 1) wurden 80 % des Dimethyläthers umgesetzt. 23 % des umgesetzten Kohlenstoffs fielen als Kohlenoxyd an, 15 % als Methan, nebst geringen Mengen an Homologen desselben (C-Zahl 1,15) und 17,5 % als Methanol. Der Rest von 42,5 % wurde nicht erfaßt. Er bestand aus Kohlenstoff und Polymerisationsprodukten, die am Katalysator verblieben. iso-C_4-Kohlenwasserstoffe wurden nicht gefunden.

Bei Versuch 2 der Tafel 14 wurde das Dimethyläther-Stickstoff-Gemisch wieder bei 450°, jedoch bei einem Druck von 30 at über den ThO_2-Katalysator geleitet. Bei einem über 21 Std. sich erstreckenden Dauerversuch wurden insgesamt 73 % des Dimethyläthers umgesetzt, hiervon auf Grund einer Kohlenstoffbilanz 1,9 % zu Kohlendioxyd, 45,8 % Kohlenoxyd, 9,5 % zu Methan und Homologen (C-Zahl 1,5), 3,8 % zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen und 4,1 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen. Methanol entstand nicht. Die Differenz zwischen den umgesetzten und den das Reaktionsrohr verlassenden Produkten betrug 34,9 %. Bei einem durch 21 Std. betriebenen Versuch wurden insgesamt 300 ccm iso-C_4-Kohlen-

1

[redacted]

wasserstoffe gebildet.

Eine Beobachtung des Reaktionsverlaufes nach verschiedenen Zeiten ergab, daß die katalytische Wirkung des ThO_2-Katalysators bei diesen Umsetzungen schnell nachließ. Der Dimethylätherumsatz betrug nach einer Versuchsdauer von

2 Std. ..... 87 %
21 Std. ..... 61 %
27 Std. ..... 48 %
44 Std. ..... 33 %

Die während des durch 21 Stunden durchgeführten Versuches 2 der Tafel 24 gebildeten 300 ccm iso-C_4-Kohlenwasserstoffe wurden während der ersten Versuchsstunden gebildet. Später konnte weder iso-Buten (durch Destillation) noch iso-Buten (gelber Niederschlag mit Quecksilbernitrat) nachgewiesen werden. Auch die C-Zahl der Kohlenwasserstoffe sank mit der Versuchsdauer ab.

Anders verliefen die Umsetzungen, wenn anstelle von Stickstoff Wasserstoff als Trägergas (der Wasserstoff bzw. bei den vorhergehenden Versuchen der Stickstoff wurde beim Durchleiten durch flüssigen Dimethyläther unter Druck bei bestimmten Temperaturen mit Dimethyläther gesättigt) verwendet wurde. Hier betrug der Dimethylätherumsatz bei einem bei 450° und 30 at durchgeführten Versuch (Versuch 3 der Tafel 24) nach

2 Std. ..... 88 %
22 Std. ..... 90 %
48 Std. ..... 79 %
96 Std. ..... 86 %

In Gegenwart von Wasserstoff behielt somit der Thoriumkatalysator seine Wirksamkeit.

Im Durchschnitt eines während 29,5 Stunden durchgeführten quantitativen Versuches betrug der Dimethylätherumsatz 80,4 % und bei einem entsprechenden bei 150 at durchgeführten Versuch (Versuch 4) im Durchschnitt von 25 Stunden 91,8 %. Bei 30 at wurden 11,5 % des umgesetzten Kohlenstoffes zu iso-C_4-Kohlenwasserstoffen umgesetzt und 33 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen, bei 150 at 24,4 % zu iso-C_4-Kohlen-

wasserstoffen und 17,5 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen. Der sogen. Verlust (C-Bildung) betrug bei diesen Versuchen nurmehr 4,8 bzw. 5,3 %. Die Menge der anfallenden iso-Kohlenwasserstoffe blieb bei diesen Versuchen während der ganzen Versuchsdauer konstant.

Ähnlich wie die Versuche mit Kohlenoxyd und Wasserstoff als Ausgangsstoffe, wurden auch die Umsetzungen von Dimethyläther und Wasserstoff an verschiedenen Katalysatoren untersucht. Die Ergebnisse waren ähnliche. An Zirkonoxyd wurden bei 150 at und 450° 19,3 % des Dimethyläthers zu iso-C_4-Kohlenwasserstoffen umgesetzt, an Ceroxyd 6,5 %, während beispielsweise Zinkoxyd oder Aluminiumoxyd keine iso-C_4-Kohlenwasserstoffe lieferten.

Wurde anstelle von Dimethyläther Äthyläther im Gemisch mit Wasserstoff über einem ThO_2-Katalysator umgesetzt (Versuch 5), dann entstanden C_2-, C_3- und auch flüssige Kohlenwasserstoffe, aber weder iso-Butan noch iso-Buten.

Während somit Dimethyläther in Gegenwart eines Überschusses an Wasserstoff bei der katalytischen Zersetzung unter Druck zu Produkten umgesetzt wurde, die auch im Rahmen der Isosynthese erhalten worden sind, ist dies bei der Zersetzung des Äthyläthers nicht der Fall.

der C$_3$-C$_4$-Fraktionen durchgeführt. Die hierbei anfallenden Mengen an C$_3$- und C$_4$-Kohlenwasserstoffen sind im "Experimenteller Teil" stets in g je Nm³ CO-H$_2$-Gemisch angeführt.

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe, wie auch das Reaktionswasser wurden bei jeder Ausbeutebestimmung auf ihren Gehalt an sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen untersucht. Da es sich bei den Versuchen gezeigt hat, daß, wei weitgehend der Verlauf der Reaktion flüssiger Zusammensetzung des Gemisches, die Zusammensetzung der flüssigen Kohlenwasserstoffe in nicht allen Versuchen gemessen bestimmt, konnte darauf verzichtet werden, in den einzelnen Teilfindestillationen der letzten Versuchsreihen derartige Bestimmungen wurden jeweils bei besonders charakteristischen Versuchen ausgeführt. Diese mußten dann zur Erzeugung der notwendigen Mengen an flüssigem Reaktionsprodukt in entsprechend vergrößertem Maßstab durchgeführt werden. Die Zusammensetzung der flüssigen Reaktionsprodukte wird im vorliegenden Abschnitt an ganz einigen Beispielen besprochen.

[redacted]

I. Allgemeines

1.) Gasanalyse.

Die einzelnen Gase wurden nicht im Orsatapparat, sondern mit getrennten Pipetten bestimmt. War kein Dimethyläther vorhanden, dann wurden nach Herausnahme der Kohlensäure die sog. schweren Kohlenwasserstoffe im allgemeinen mit rauchender Schwefelsäure entfernt. Diese Methode bringt, wenn stets gleiche Reaktionsbedingungen, insbesondere gleiche Einwirkungszeiten angewandt wurden, brauchbare Vergleichswerte, wobei man die Tatsache in Kauf nimmt, dass nicht nur ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe aus den Gasen entfernt werden, sondern daß bei Anwesenheit verzweigter Kohlenwasserstoffe auch beispielsweise Alkylierungsreaktionen stattfinden. Sollten die Gasanalysenwerte irgendwelchen Berechnungen zugrunde gelegt werden, dann wurden die Olefine mit Quecksilbernitratlösung, u.U. nach vorheriger Herausnahme des Isobutens mit 64 %iger Schwefelsäure, bestimmt. Sauerstoff und Kohlenoxyd wurden in üblicher Weise mit Pyrogallollösung bzw. mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung aus den Gasen entfernt. Der Wasserstoff wurde über Kupferoxyd (als Sauerstoffspender) bei 230° verbrannt, die Kohlenwasserstoffe in einem zweiten Ofen im Gemisch mit Sauerstoff bei heller Rotglut über Kupferoxyd-Bimsstein als Katalysator. Aus Kontraktion bei der Verbrennung und entstandener Kohlensäuremengen wurden die Mengen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und ihre durchschnittliche C-Zahl bestimmt. Der Stickstoff entspricht dem Restgas nach völliger Entfernung des von der Verbrennung herrührenden Sauerstoffs. Für die Bestimmung der bei der Synthese eingetretenen Kontraktion der Gase wurden stets von Anfangs- und Endgas noch besondere Stickstoffbestimmungen durchgeführt, bei denen nach Entfernung der Kohlensäure das Gesamtgas mit Sauerstoff verbrannt wurde. Für die Bilanzen, für deren Aufstellung genaue Kontraktionswerte unerläßlich sind, wurden die Ergebnisse dieser "Stickstoffeinbestimmungen" zugrunde gelegt und die Gesamtanalysen auf diese Stickstoffwerte umgerechnet.

2.) Bestimmung des Dimethyläthers.

Bei einer Reihe von Versuchen enthielt das Endgas Dimethyläther (Kp -24,9°). Dieser geht bei der Gasanalyse, wenn keine besonderen Maßnahmen ergriffen werden, zum Teil in die Kalilauge, zum Teil in die Schwefelsäure und täuscht hier falsche CO-

und s.KW-Werte vor. Dimethyläther ist verhältnismässig leicht löslich in Wasser (1 Liter H_2O löst in einer Dimethyläthersphäre bei 18° 37 Liter Äther); wenn aber nur wenig Dimethyläther im Gas ist, dann stellt sich zwischen Gasphase und Lösung ein Gleichgewicht ein, das dazu führt, daß die für die Absorption benutzten und mit Wasser oder gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Pipetten zur Erreichung der nötigen Genauigkeit immer frisch gefüllt werden müssen. Wesentlich besser nimmt kons. H_2SO_4 den Äther auf[15] (das 600-fache ihres Volums), ihre Verwendung scheidet jedoch aus, wenn gleichzeitig Olefine und verzweigte Kohlenwasserstoffe bestimmt werden müssen.

Es wurde folgendermassen verfahren: Waren grössere Mengen an Dimethyläther vorhanden, dann wurde das Kohlendioxyd unter Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit mit Hilfe von Natronkalk aus dem Gas entfernt und hierauf der Dimethyläther mit Pipetten, die mit Kochsalzlösung gefüllt waren, dem Vorlauf Dimethyläthergemisch (einige Zehntel Vol.% und weniger) entzogen, dann geschah diese getrennt von der übrigen Analyse. Die getrennte Dimethyläthertestimmung geschah folgendermassen: Eine grössere Gasmenge wurde direkt nach der Reaktionsofen durch eine mit konz. Schwefelsäure [illegible] Kühlerwaschflasche und anschliessend durch [illegible] geleitet. Nach Beendigung der Gasentnahme [illegible] Äther enthaltende Schwefelsäure [illegible] Achten Volum gegossen, der mit [illegible] war, die [illegible] mit [illegible] Dreihalskolben mit [illegible] Kühler (Länge [illegible] 5 cm) [illegible] verdünnte [illegible] der Apparatur [illegible] zugetropft [illegible] Äther [illegible] Dämpfe bei [illegible] und der [illegible] Kühler [illegible]

[illegible]

Eine dritte Methode, die in Zusammenhang mit Ausbeutebestimmungen angewandt wurde, bestand darin, daß der Dimethyläther gemeinsam mit den Gasolkohlenwasserstoffen hinter dem Synthesofen, nach Herausnahme des Kohlendioxyds mit Natronkalk, ausgefroren wurde, und aus den Vorlagen bei dem darauf folgenden Verdampfen unter Verzicht auf die Zwischenschaltung eines Gasometers über einen Natronkalkturm, zur Entfernung der letzten CO_2-Mengen, direkt in das Destillierkölbchen der Tieftemperaturkolonne einkondensiert wurde. Bei der darauf folgenden Feindestillation wurden die Dimethyläther enthaltenden Fraktionen in evakuierten, geeichten und mit Manometern versehenen Kolben aufgefangen. Zur Kontrolle wurde der Dimethyläthergehalt der einzelnen Fraktionen noch gasanalytisch durch Absorption mit Kochsalzlösung bestimmt. Der größte Teil des Dimethyläthers ging in der Nähe seines Siedepunktes über und wurde in einer zwischen C_3 und Isobutan liegenden Zwischenfraktion aufgefangen.

3.) Untersuchung des Gasols.

Für die Untersuchung der als "Gasol" bezeichneten C_3-C_4-K-K-Fraktionen wurden bei jeder Ausbeutebestimmung 2-2o Ltr der von der Kondensation in den Druckvorlagen (siehe Versuchsanordnung) stammenden und der aus den aktiven Kohlen durch "Abblasen" erhaltenen Kohlenwasserstoffe (nach Entfernung von etwa vorhandener Kohlensäure mit Kalilauge und von Wasserdampf mit Chlorcalcium) in das mit Kohlensäure-Aceton gekühlte und gewogene Kölbchen einer Tieftemperaturkolonne einkondensiert. Um die letzten Reste überdestillieren zu können, wurde etwas n-Pentan zugesetzt. Die Kolonne 16) bestand aus einer 1 m langen Glasspirale (6 m Rohrlänge) mit gut versilbertem und evakuiertem Isoliermantelraum. Die Destillationsgeschwindigkeit betrug im allgemeinen 25 ccm Gas je Minute und während des Übergangs von einem Haltepunkt zum anderen die Hälfte. Die Fraktion bis -27° wurde als C_3-Fraktion bezeichnet (C_1- und C_2-Kohlenwasserstoffe verlieren beim Einkondensieren und Aufheizen als "Vorlauf" den Kopf der Kolonne und wurden durch normale Gasanalyse und C-Zahlbestimmung untersucht). Die Fraktion -27 bis -7° ist die iso-Butan-Fraktion, die Fraktion -7 bis +1o° die Rest-C_4-Fraktion. Von den drei Fraktionen wurden die C-Zahl und der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen bestimmt. Letzteres geschah in der C_3-Fraktion mit Hg-Nitrat-Lösung 17), während in der iso-Butan-

Fraktion und in der Rest-C_4-Fraktion zunächst das iso-Buten mit 64%iger Schwefelsäure und der Rest der Olefine mit Hg-Nitrat bestimmt wurden. Charakteristisch für den qualitativen Nachweis von iso-Buten ist bekanntlich auch der bei der Umsetzung mit Hg-Nitrat entstehende gelbe Niederschlag.

Nach der Destillation wurde das Kölbchen zurückgewogen. Es enthielt ausser dem zugesetzten n-Pentan C_5-Kohlenwasserstoffe des Reaktionsproduktes, die besonders bestimmt wurden.

4.) Destillation der flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Die wegen des meist hohen Isopentangehalts stets in Kühlschränken aufbewahrten flüssigen Kohlenwasserstoffe wurden zunächst an einer grösseren Füllkörperkolonne mit evakuiertem Isoliermantel durch Destillation bis 20°C vom gelösten Gasöl befreit. Für die Feindestillation wurde von dem stabilisierten Produkt eine Teilprobe von meist einigen Litern in einem Drehautoklav in Gegenwart eines vorher reduzierten Ni-Fällungskatalysators bei H_2-Drucken von 500 at und Temperaturen von 100-150° hydriert.x Hierbei wurde auf eine Identifizierung der einzelnen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zugunsten einer besseren Trennwirkung verzichtet. Anschliessend wurde das gesättigte Produkt, falls noch wasserlösliche Alkohole anwesend waren, mehrmals mit Eiswasser und in manchen Fällen zur Entfernung der restlichen Alkohole auch mit konz. Salzsäure gewaschen, dann mit Chlorcalcium und schliesslich mit Natrium getrocknet.

Für die Destillation der flüssigen Produkte standen im allgemeinen drei Kolonnen zur Verfügung:

a) Eine Füllkörperkolonne aus Glas mit evakuiertem und versilbertem Isoliermantel und einer lichten Weite des Füllkörperrohres von 35 mm und einer Länge desselben von 1,6 m. Das Verhältnis von Rücklauf zur Abnahme betrug etwa 40:1, bei einer Abnahme von einem Tropfen je 2 Sekunden. Die Kolonne wurde für Einsätze von 2 bis 5 Ltr. verwendet.

---

x Wurden nach der Hydrierung die flüssigen Kohlenwasserstoffe unter Wasserstoffdruck erkalten gelassen, dann wurde die Beobachtung gemacht, daß die flüssigen Produkte stets kleine Mengen an Nickelkarbonyl gelöst enthalten, die nur sehr schwer quantitativ abzutrennen sind und die beispielsweise bei der Untersuchung der Klopffestigkeit des Benzins störend wirken können. Kleinste Mengen von im technischen Wasserstoff vorhandenen Kohlenoxyd waren der Anlaß zu der Bildung des Carbonyls. Sie konnte vermieden werden, wenn man den Wasserstoff nach beendigter Hydrierung bei etwa 100° durch entsprechende Kühlvorlagen abströmen und das flüssige Produkt ohne Wasserstoffdruck erkalten ließ.

5) Eine Kolonne mit einem 30 cm langen rotierenden Band, wie sie bereits von Koch, Hilberath und Weinrotter 18) beschrieben worden ist. Hier betrug der Einsatz an flüssigen Kohlenwasserstoffen 10 bis 50 ccm. Diese Kolonne wurde im allgemeinen für eine zweite Fraktionierung von Teilfraktionen größerer Destillationen verwendet.

6) Eine Kolonne wie unter 2., nur mit einem 1 m langen rotierenden Band. Die Trennwirkung betrug bei fast vollständigem Rücklauf 36 theoretische Böden. Hier wurde alle 40 Sekunden ein Tropfen abgenommen bei einem Rücklaufverhältnis von 40 : 1. Der Einsatz betrug 30 - 500 ccm.

5.) Bestimmung der ungesättigten flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Die Erzeugnisse der Isosynthese enthielten je nach den Synthesebedingungen weniger als 10 bis mehr als 60 % ungesättigte Bestandteile. Für ihren Nachweis wurden vom Gesamtprodukt wie auch von einzelnen Fraktionen, für deren Herstellung besondere Feindestillationen nicht hydrierter Produkte durchgeführt wurden, die Jodzahlen bestimmt. Als Bestimmungsmethode wurde die Jodmodifikation von Kaufmann und Grosse-Oetringhaus 19) angewandt. Sie hat sich wie Koch und Hilberath 20) bei vergleichenden Untersuchungen feststellten, wegen ihrer geringen Neigung zu Substitutionsfehlern bei verzweigten Kohlenwasserstoffen besonders im Rahmen der Untersuchung von Mineralölprodukten bewährt.

6.) Bestimmung der Aromaten.

Für die Bestimmung der Aromaten wurde von einer Verwendung von Schwefelsäure abgesehen, um Fehler, die durch Alkylierungs- und andere Reaktionen auftreten, zu vermeiden.

Der Aromatengehalt wurde nach v. Grosse und Voskuhl 21) bestimmt. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß die spez. Dispersion $n_F - n_C/d$ · 10000 bei Aromaten 190 und bei Naphthenen und Paraffinen im Benzinbereich unabhängig von ihrer Konstitution rund 99 beträgt. Der Olefingehalt muß berücksichtigt werden. Es ergibt sich die folgende Beziehung:

$$\text{Gew.\% Arom.} = \frac{\Delta\,\text{Gemisch} - (0{,}16 \cdot \text{Bromzahl}) - 99}{\Delta\,\text{Arom.} - 99} \cdot 100$$

Hierbei bedeutet Δ Gemisch die oben gekennzeichnete Dispersion des untersuchten Gemisches und Δ Aromaten die Dispersion des im Rahmen der untersuchten Fraktion in Frage kommenden aromatischen Kohlenwasserstoffes.

Für die Untersuchung auf Aromaten wurde das Rohprodukt der Isosynthese mit Hilfe einer Glasspiralkolonne[21a]) (Länge der Spirale 1 m, des Rohres 6 m) folgendermassen zerlegt:

1. bis 65°,
2. 65 - 95° (Benzolfraktion),
3. 95 -125° (Toluolfraktion),
4. 125 -150° (Xylolfraktion),
5. 150 -175° (C_9-C_{10}) und
6. 175 -200° (C_{10}-C_{11}).

Die zugehörigen Δ Aromatenwerte sind bekannt und liegen zwischen 190,2 bei Benzol und 171 bei der C_{10}-C_{11}-Fraktion. Die Dispersionen der einzelnen Fraktionen wurden mit dem Abbéréfraktometer bestimmt.

Bei einzelnen Versuchen (siehe exp.Teil: Al_2O_3-Cr_2O_3-Katalysator, 500°) bestanden die gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Hauptsache aus Aromaten. In diesen Fällen konnten die im dem Benzinbereich siedenden Anteile durch Destillation getrennt und direkt identifiziert werden.

Ein in relativ grösseren Mengen vorkommender aromatischer Kohlenwasserstoff war bei zahlreichen Versuchen das bei 165° siedende Hexamethylbenzol. Es wurde durch Umkristallisieren aus Benzol bzw. Alkohol in reiner Form gewonnen, und durch Mischschmelzen

8. Bestimmung von Säuren, Estern, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Phenolen.

Säuren und Ester waren unter den Produkten der Isosynthese nur in sehr geringen Mengen nachzuweisen. Alkohole und zwar Methanol und Isobutylalkohol treten u.U., wenn auch nicht unter den für die Kohlenwasserstoffbildung optimalen Bedingungen der Synthese, in grösseren Mengen auf. Phenole wurden nur in einem Fall (an einem alkalisierten Kontakt bei 500°) erhalten.

Von den Reaktionsprodukten wurden zunächst in üblicher Weise Säure- und Esterzahlen bestimmt. Die Untersuchung auf Alkohole geschah durch Bestimmung der Acetylierungszahl [22], unter Zugrundelegung eines erfahrungsgemäss angenommenen mittleren Molekulargewichtes der Alkohole. Quantitative Bestimmungen der Zusammensetzung der Alkohole erfolgten durch Extraktion der infrage kommenden wasserlöslichen Alkohole und Feinfraktionierung der wässrigen Lösungen in einer speziellen Kolonne mit rotierendem Band, nach Anreicherung der unter 100° siedenden Anteile durch Vordestillation. Die Kolonne unterschied sich von der auf S. 59 unter 2. beschriebenen durch den Kopf, der an gestattete, das azeotrope Gemisch, das nach dem Kondensieren zwei Phasen bildet, im gleichen Verhältnis abzunehmen wie es dampfförmig vorhanden war. In gleicher Weise wurden auch die im Reaktionswasser enthaltenen Alkohole bestimmt. (Isobutylalkohol bildet mit Wasser ein binäres azeotropes Gemisch bei 89,9°).

Auf die Anwesenheit von Aldehyden wurde mit ammoniakalischer Silberlösung geprüft. Die Reaktion war nur bei Versuchen, bei denen gleichzeitig grössere Mengen an Alkoholen entstanden, positiv. Von den Ketonen war das Aceton in geringen Mengen vorhanden. Es wurde als Phenylhydrazon durch Fällung mit [illegible] Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in [illegible] gefällt, der Niederschlag in einem Gemisch [illegible] mit destilliertem Wasser gewaschen [illegible] und getrocknet.

[illegible] wurden durch [illegible] erfolgten [illegible] mit [illegible] durchgeführt.

9.) Bestimmung der Klopffestigkeit des Benzins.

Für die Bestimmung der Oktanzahlen nach der Motormethode wurde der I.G.-Prüfmotor[23] verwendet.

10.) Untersuchung hochsiedender Ölfraktionen auf ihr Verhalten als Schmierstoffe.

In manchen Fällen enthielten die flüssigen Reaktionsprodukte auch kleine Mengen an viskosen Ölen. Sie wurden, nach Abtrennung der leichter siedenden Anteile durch Vacuumdestillation, im Vogel-Ossag-Viskosimeter bei 20 und 50° untersucht.

II. Spezielle Ergebnisse.

Am Hand eines in vergrößertem Laboratoriumsmaßstab durchgeführten Versuches werden die analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes, insbesondere der flüssigen Erzeugnisse behandelt und die Ergebnisse mit jenen von unter anderen Bedingungen durchgeführten Versuchen verglichen und schließlich Fragen der Aufarbeitung des Synthesepodukts unter Berücksichtigung ihrer materischen Eigenschaften besprochen.

1.) Ein Dauerversuch.

Als Beispiel wird ein Versuch gebracht, der mit einem ThO_2-Al_2O_3-Katalysator bei 300 at und verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurde. Der Katalysator enthielt 20 % Aluminiumoxyd bez. auf Thoriumoxyd, er wurde entsprechend den in Tafel 15 des "Experimentellen Teiles" gebrauchten Versuchen durch getrennte Fällung von Thorium und Aluminium hergestellt. Es wurden 684 g Kontakt in einem Reaktionsrohr mit 165 cm Schichtlänge verwendet und mit einer Endgasmenge von 205 Litern je Stunde gearbeitet.

Tafel 25 und Abb. 7 bringen ein Bild des Versuchsverlaufes und zwar sind in der Tafel neben Temperaturen und Kontraktionswerten eine Reihe von Anfangs- und Endgasanalysen zusammengestellt, während die Abbildung den Versuchsverlauf mit der Zeit an Hand von Kontraktionswerten graphisch wiedergibt.

Es wurde zunächst bei einer Temperatur von 425° gearbeitet, die in dem das Reaktionsrohr umgebenden Aluminiumblock gemessen wurde. (Diese Temperatur entsprach bei den Kleinversuchen des "Experimentellen Teiles" wegen der unterschiedlichen Verhältnisse bezgl. der Abführung der Reaktionswärme einer Tem-

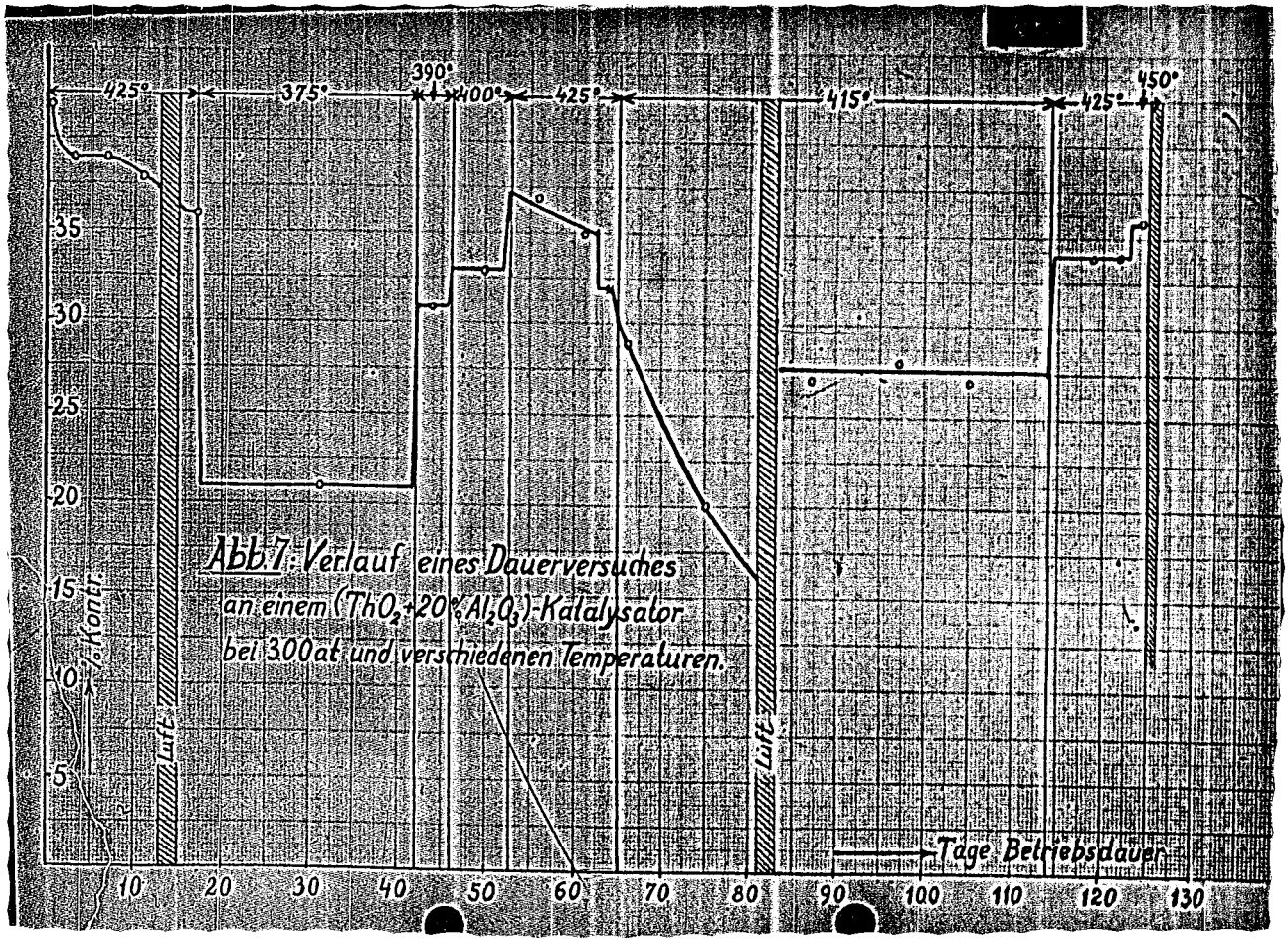


Abb. 7: Verlauf eines Dauerversuches an einem (ThO_2+20% Al_2O_3)-Katalysator bei 300 at und verschiedenen Temperaturen.

peratur von 45o — 475°). Die erste Versuchsperiode dauerte 13 Tage. Sie ist gekennzeichnet durch eine hohe Aktivität des Katalysators. Die Kontraktionen lagen zwischen 42 und 38 %, die entsprechenden CO-Umsätze betrugen 82 - 7o % und die H_2-Umsätze 74 bis 65 %. In dieser Periode wurden verhältnismäßig viel gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Endgasanalysen zeigten 5,o bis 3,8 % s.KW und 7,2 bis 5,8 % gesättigte Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen, die zwischen 1,6 und 1,9 lagen. Die gesamten flüssigen Reaktionsprodukte wurden erfasst und zur näheren Untersuchung einer Feindestillation (siehe Abschnitt "Aufarbeitung der flüssigen Reaktionsprodukte") unterworfen. Am 3. Betriebstag wurde eine quantitative Ausbeutebestimmung durchgeführt. Sie ergab 69 g iso-C_4-K.W. (siehe Abschnitt "Aufarbeitung des Gasols"), 2o g flüssige Kohlenwasserstoffe neben 17 g Restgasol und 2,5 g im Reaktionswasser gelöste Alkohole (kein Dimethyläther) je Nm³ angewandtes CO-H_2-Gemisch.

Am 14. Betriebstag wurde, da ein Anzeigen des Widerstandes, den der Kontakt dem durchströmenden Gas bot, festgestellt wurde, eine Luftbehandlung eingeschaltet. Diese wurde durch 24 Stunden mit 1oo Liter Luft je Stunde bei der Synthesetemperatur von 425° (bis zum Verschwinden von CO_2 in der dem Reaktionsraum verlassenden Luft) durchgeführt. Nach der Behandlung war der beobachtete Widerstand beseitigt. Im wurde anschließend noch bei 425° gearbeitet. Der Kohlenoxydumsatz war ungefähr der gleiche wie vor der Luftbehandlung (7o %), die Neigung zur Bildung niedrigsiedender gasförmiger Kohlenwasserstoffe war aber beträchtlich zurückgegangen und entsprechend auch der H_2-Verbrauch von 65 auf 5o %.

[illegible]

Die Tendenz zur Bildung gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe war sehr gering, neben 1 % sog. s.KW waren im Endgas 0,6 % gesättigte KW. Es wurden auf Grund einer am 31. Tag durchgeführten Ausbeutebestimmung 10 g iso-C_4-KW, 12 g flüssige KW neben 31 g Restgasol, 37 g Alkoholen (größtenteils Methanol) und 66 g Dimethyläther erhalten. Am 42. Tag wurde die Temperatur wieder erhöht, zunächst auf 390° (Kontraktion 31 %, Dimethyläthergehalt des Endgases 2,7 %) dann auf 400° (Kontraktion 33 %, 2,4 % Dimethyläther) und schließlich auf 420°, was ungefähr derselbe Umsatz wieder erreicht wurde, den die Endgasanalysen 40 Tage vorher, vor Erhöhung der Temperatur, aufgezeigt hatten.

Am 63. bis 65. Tag wurde bei gleichbleibender Temperatur die stündlich durchgesetzte Endgasmenge von 203 auf 300 Liter erhöht. Bei diesem um fast 50 % erhöhten Durchsatz war die Zusammensetzung von Aufgas- und Endgas (in %) gemäß

	CO₂	s.KW	O₂	CO	H₂	KW	C-1	N₂
Aufgas	2,0	—	0,0	41,0	55,0	—	—	1,4
Endgas	11,1	2,9	0,1	35,8	26,8	4,4	1,9	10,9

[illegible]

114. Tag beibehalten, dann wurde sie auf 425° erhöht. Am 122. Tag wurde wieder eine Ausbeutebestimmung durchgeführt. Sie ergab bei 51,%igem CO- und 48 %igem H_2-Umsatz je Nbm angewandtes $CO-H_2$-Gemisch 2o,3 g flüssige Kohlenwasserstoffe, 37,1 g iso-C_4-KW, 4,7 g n-C_4, 5,2 g C_3-, 2,9 g C_2-KW, 19,5 g Methan, 5,6 g Dimethyläther, 8,6 g Alkohole im Reaktionswasser und o,2 g Alkohole im Öl.

Die in den folgenden Abschnitten durchgeführte Besprechung der Untersuchung des Gasols und der flüssigen Kohlenwasserstoffe bezieht sich auf die bei 425° während der ersten 13 Betriebstage erhaltenen Produkte (Vers. 25o a) und die vom 18. bis 42. Tag bei 375° erhaltenen Produkte. Abbildung 8 bringt für diese beiden Versuchsabschnitte Gesamtbilanzen (bez. auf angewandtes $CO-H_2$-Gemisch und einmalige Umsetzung des Synthesegases).

2.) Aufarbeitung des Gasols.

Als Beispiele für die Gasoluntersuchung werden im folgenden zwei Tieftemperaturdestillationen gebracht, und zwar eine, die am 3. Betriebstag des im vorhergehenden Abschnitt besprochenen Dauerversuches (Synthesetemperatur 425°) und eine die am 31. Betriebstag (Synthesetemperatur 375°) durchgeführt wurde.

Gasolbestimmung 1 (Tieftemperaturdest. Abb. 9)

Synthesedruck:	3oo at
Synthesetemp.:	425°
Betriebstage:	3

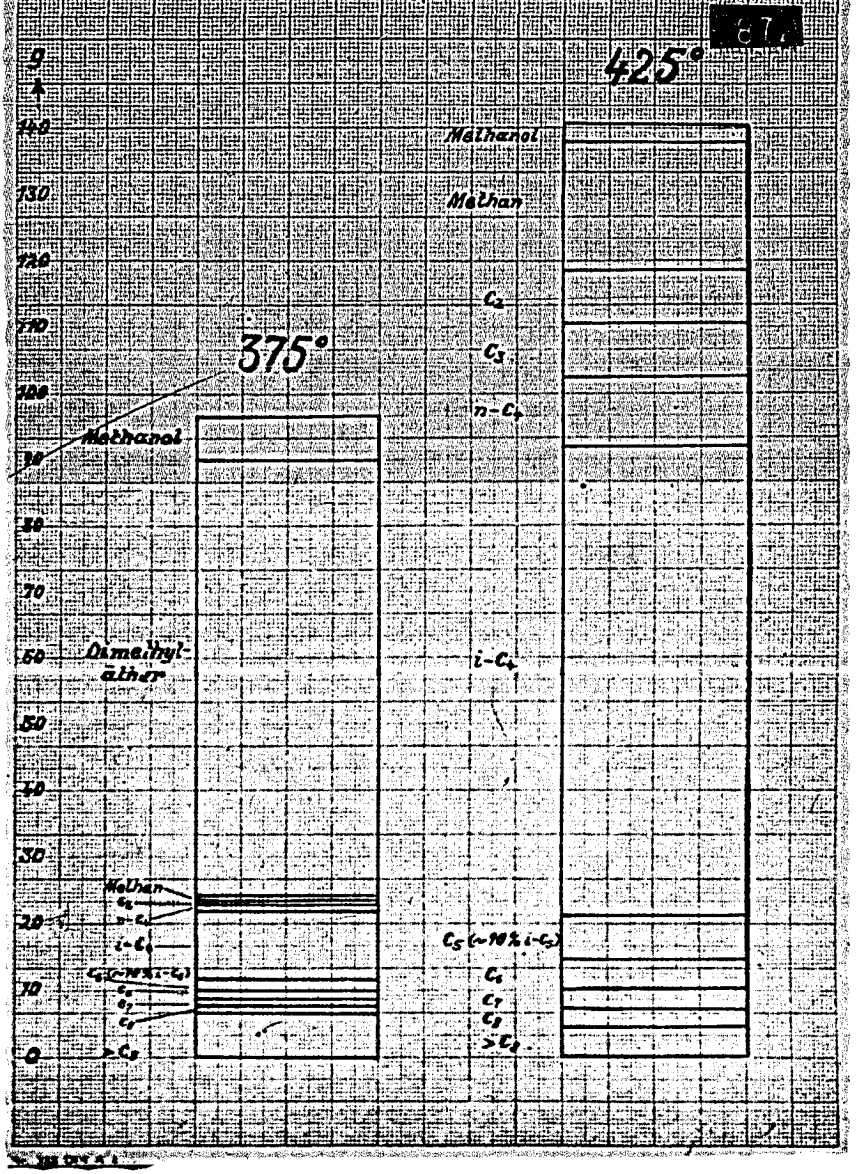
angewandte Synthese-Gasmenge:	633 Ltr.
Gesamtendgas:	386 "

Endgas hinter A-Kohle
+ Vorlauf d. Destillation enthalten: 14loo ccm CH_4
4oo ccm C_2H_4
23ao ccm C_2H_6

Einkondensiert wurden: 176lo ccm

hiervon: C_3-Fraktion 179o ccm (19,8% C_3H_6 + 8o.2% C_3H_8)
iso C_4-Fraktion 1412o ccm
{i-Buten (64%ige H_2SO_4)
1o,2 %
n-Butene ($Hg(NO_3)_2$)
3,2 %

Abb. 8 Zusammensetzung von Reaktionsprodukten des Versuchs 250 in g/Nm³ CO – H₂ – Gemisch.



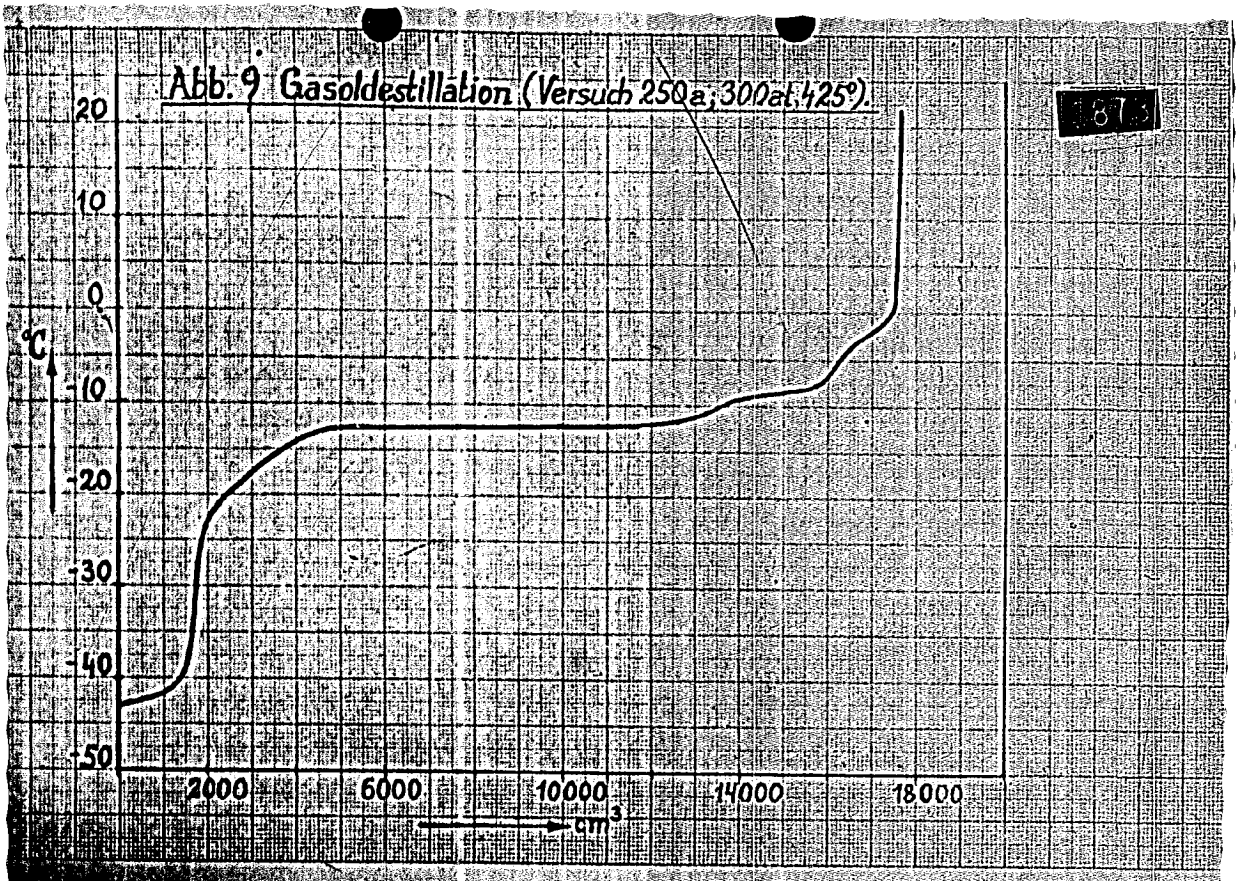


Abb. 9 Gasoldestillation (Versuch 250a; 300at; 425°).

i-Butan (Rest) 86,6 %)

Rest-C_4-Fraktion 1700 ccm

(i-Butan (64%ige H_2SO_4) 10,2%
n-Butene ($Hg(NO_3)_2$) 15,6%
n-Butan (Rest) 74,2 %)

Es wurden somit bei der Destillation (Abb.9) insgesamt erhalten: 0,36 Ltr. Propen, 1,3 Ltr. Propan, 1,60 Ltr. i-Buten, 12,10 Ltr. i-Butan, 0,71 Ltr. n-Butene und 1,41 Ltr. n-Butan.

Umgerechnet auf 1 Nobm CO-H_2-Gemisch wurden erhalten:

Dimethyläther	0,0 g
Methan	19,5 g
Äthylen	1,0 g
Äthan	6,2 g
Propen	1,3 g
Propan	5,5 g
i-Buten	7,8 g
i-Butan	60,7 g
n-Butene	3,3 g
n-Butan	6,7 g

Nebenher wurden 20,0 g flüssige Kohlenwasserstoffe und 2,5 g Alkohole erhalten. (Die Zusammensetzung der flüssigen Kohlenwasserstoffe wird im nächsten Abschnitt behandelt).

Gesamtübersicht 2 (Zierfontemperaturdest. Abb. 10)

Synthesedruck: 300 at
Synthesetemp.: 375°
Betriebstage: 31

Insgesamte Synthese-Gasmenge: 317,14 Nbm
Gesamtumsatz: 409,14 Nbm

Der Anfall betrug: 3,8 Vol.% Dimethyläther/Nebenprodukte (CO-Umsatz)

Anfall hinter 1-Kühler (Verlauf der Destillation, enthalten)

4800 ccm Methan
1700 ccm Äthylen
700 ccm Äthan

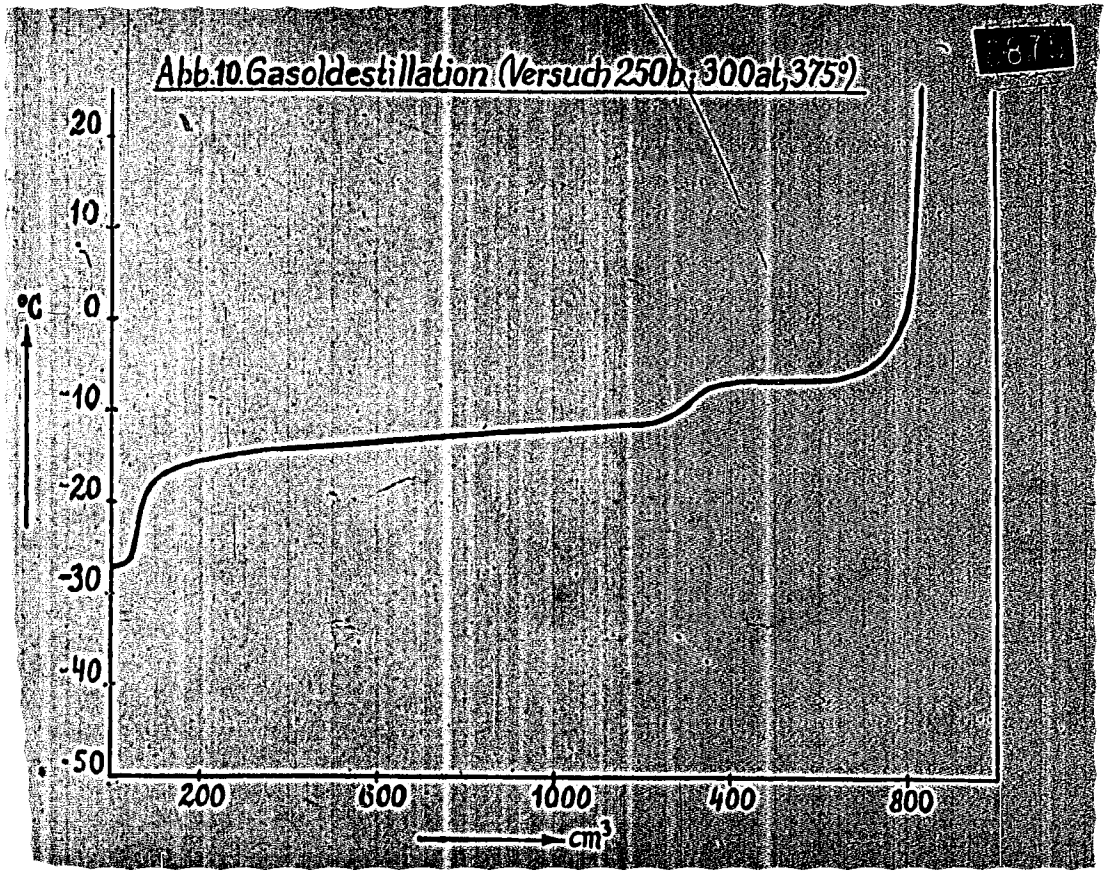


Abb.10. Gasoldestillation (Versuch 250b, 300at, 375°)
°C
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
200
600
1000
400
800
cm³

Kondensiert wurden (nach Auswaschen des Dimethyläthers mit konz. Kochsalzlösung u. Kalilauge) 1820 ccm

hiervon: C_3-Fraktion 0 ccm

i-C_4-Fraktion 1470 ccm (i-Buten (64%ige H_2SO_4) 43,6 %
n-Buten: ($Hg(NO_3)_2$) 9,4 %
i-Buten (Rest) 47,0 %)

Rest-C_4-Fraktion 350 ccm (i-Buten (64%ige H_2SO_4) 75,1 %
n-Butene ($Hg(NO_3)_2$) 6,2 %
n-Butan (Rest) 18,7 %

Es wurden somit bei der Destillation erhalten:

0,87 Ltr. i-Buten; 0,73 Ltr. i-Buten; 0,17 Ltr. n-Butene; 0,06 Ltr. n-Buten.

Umgerechnet auf 1 Mol. CO-H_2-Gemisch wurden erhalten:

Dimethyläther	65,7 g
Methan	0,7 g
Äthylen	0,5 g
Äthan	0,3 g
Propen	0,0 g
Propan	0,0 g
i-Buten	5,2 g
i-Butan	4,5 g
n-Butene	1,0 g
n-Butan	0,3 g

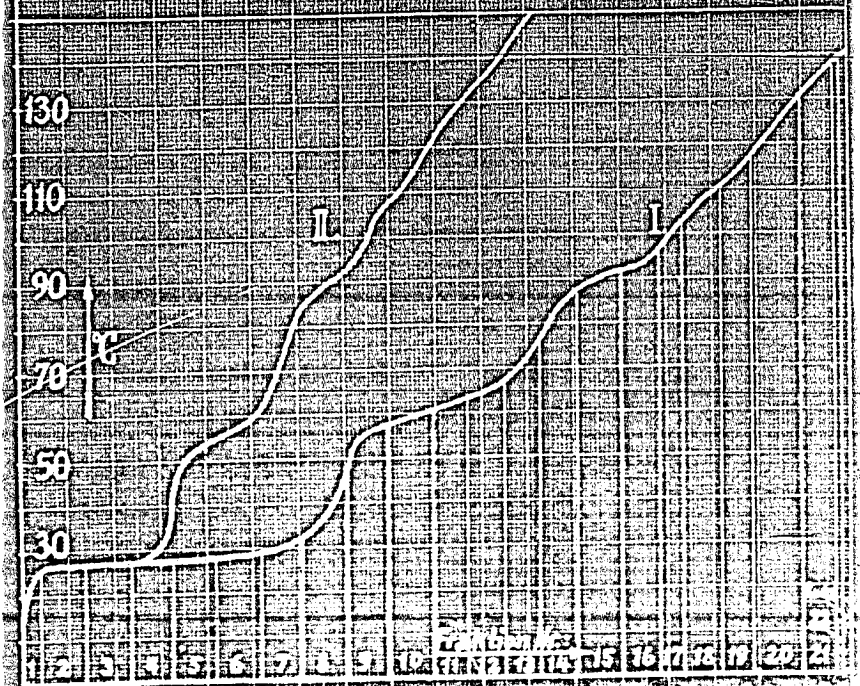
Nebenher sind auf Grund der Ausbeutebestimmung je Mol 11,6 g flüssige Kohlenwasserstoffe (deren Zusammensetzung im nächsten Abschnitt besprochen wird) und 6,7 g Alkohole entstanden.

7.

7.) Untersuchung der flüssigen Kohlenwasserstoffe.

Die Siedekurve I der Abb.11 bezieht sich auf das beim Versuch 250, bei 300 at und 425° (siehe Abb.7) erhaltene flüssige Reaktionsprodukt. Es wurde vor der Destillation mit Wasser gewaschen, an einem Nickelkatalysator hydriert und mit Natrium getrocknet. Die Kohlenwasserstoffe wurden zunächst mit der in allgemeinem Teil beschriebenen Füllkörperkolonne in eine Reihe von Fraktionen zerlegt, deren physikalische Daten in Tafel 26 zusammengestellt sind.

Abb. 11



Kurve I Kühlwasser [illegible]

Kurve I [illegible]

Die Fraktionen 1-3 (1. Stufe der Siedekurve, ca. 32 % der flüssigen Kohlenwasserstoffe) bestehen zum überwiegenden Teil aus 2-Methylbutan (Isopentan, Kp=27,95°, n_D^{20} = 1,355, D_4^{20} = 0,61996).

Die zweite Stufe der Siedekurve liegt bei 60°. In diesem [illegible] sieden mehrere Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit im Reaktionsprodukt möglich erscheint, und zwar:

2,3-Dimethylbutan (Kp=58,0°, n_D^{20} = 1,37490, D_4^{20} = 0,662)

2-Methylpentan (Kp=60,2[illegible]°, n_D^{20} = 1,3714, D_4^{20} = 0,[illegible])

[illegible] (Kp=[illegible]°, n_D^{20} = 1,37[illegible], D_4^{20} = 0,66[illegible])

[illegible] bei etwa 90° [illegible] eine Reihe Kohlenwasserstoffe [illegible] Fraktion [illegible] (Tab. 27)

Tabelle 27

[illegible]

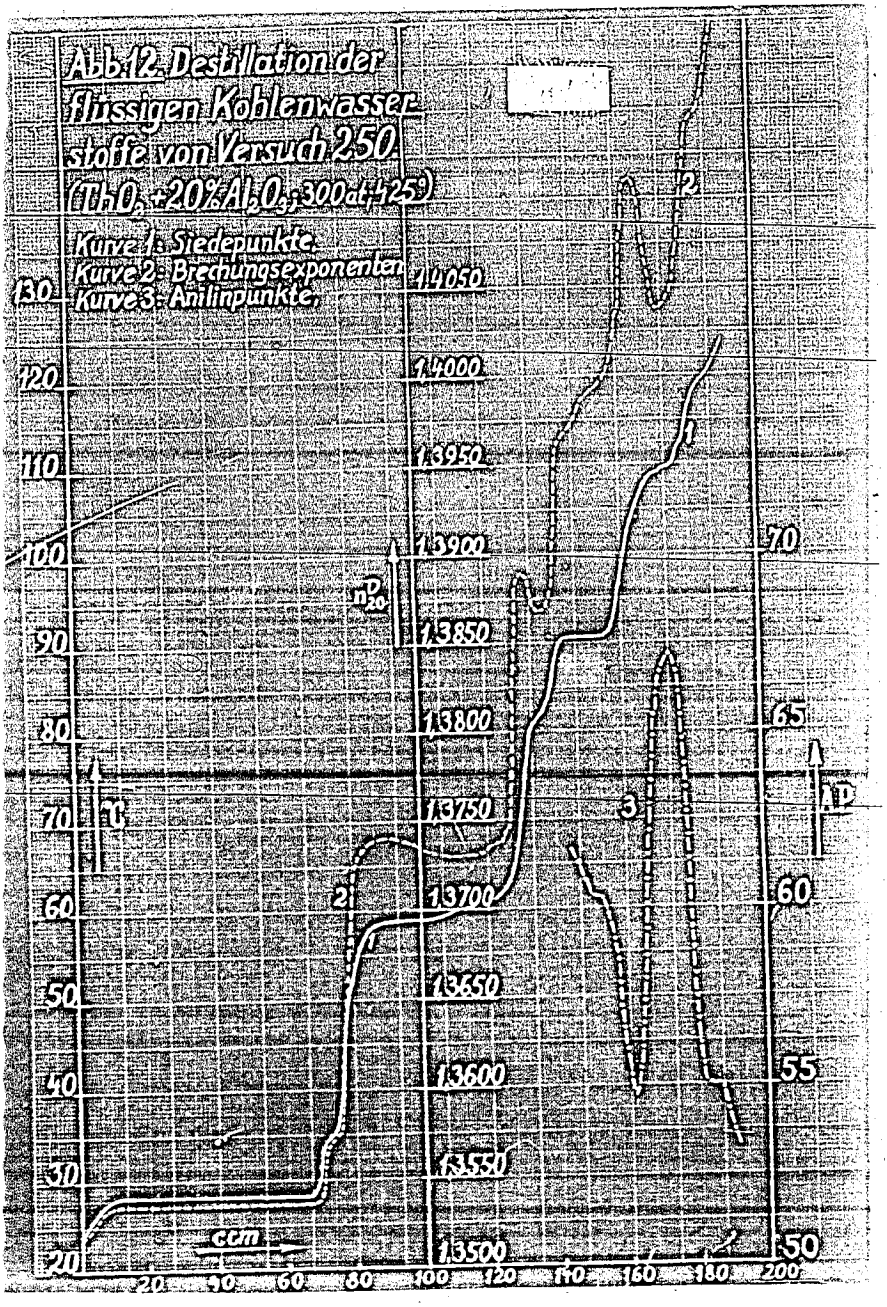
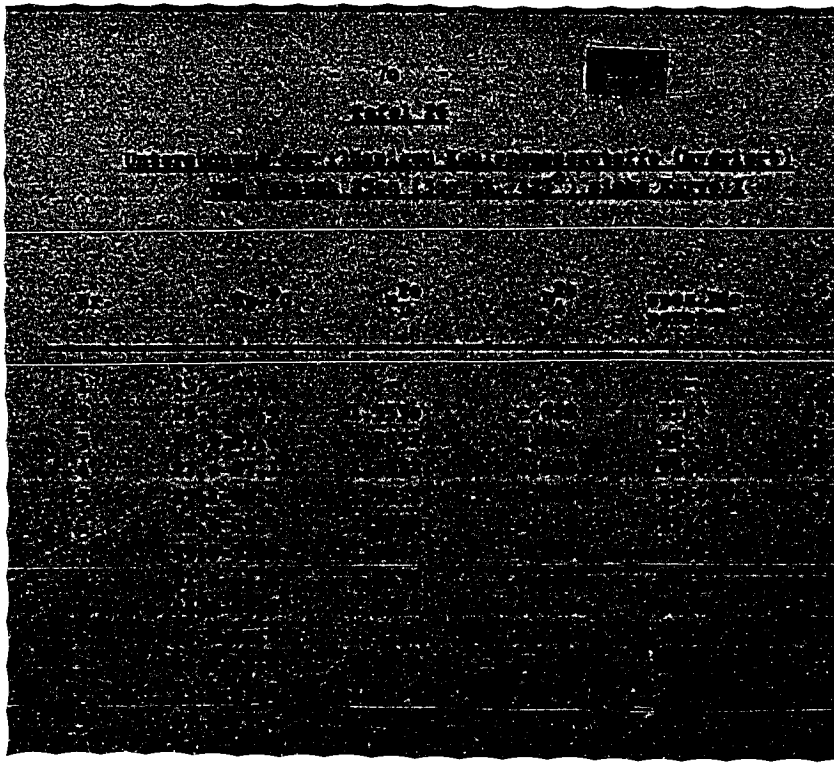


Abb. 12. Destillation der flüssigen Kohlenwasserstoffe von Versuch 250
(ThO_2 + 20% Al_2O_3; 300 at; 425°)
Kurve 1: Siedepunkte
Kurve 2: Brechungsexponenten
Kurve 3: Anilinpunkte
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
°C
1,4050
1,4000
1,3950
1,3900
1,3850
1,3800
1,3750
1,3700
1,3650
1,3600
1,3550
1,3500
n_D^{20}
70
65
60
55
50
AP
1
2
3
ccm
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

Таблица 23

[redacted]

[illegible]	Время, мин	Расход, м³/ч	[illegible]	[illegible]	CO_2, %	[illegible]	O_2, %	CO, %	H_2, %	[illegible], %	C_2	[illegible], %
[illegible]			Δ		2,8	—	0,0	50,8	38,2	—	—	8,2
[illegible]	425	42	Ш	0	40,2	5,0	0,1	16,0	17,4	7,2	4,7	14,1
[illegible]			Δ		2,5	—	0,1	50,6	38,7	—	—	8,1
[illegible]	425	39	Ш	0	33,0	4,5	0,1	21,8	19,3	5,9	1,9	15,2
[illegible]			Δ		2,5	—	0,0	52,1	37,4	—	—	8,1
[illegible]	425	39	Ш	0	33,3	4,9	0,1	22,4	17,2	6,2	1,8	15,2
[illegible]			Δ		2,4	—	0,1	51,3	38,5	—	—	7,7
[illegible]	425	38	Ш	0	30,9	5,0	0,2	24,8	22,0	5,8	1,6	12,5
[illegible]			Δ		2,2	—	0,1	51,1	39,2	—	—	7,4
[illegible]	45	36	Ш	0	31,4	5,6	0,3	25,0	24,7	2,9	2,5	11,5
[illegible]			Δ		2,4	—	0,0	50,3	40,0	—	—	7,1
[illegible]	[illegible]	[illegible]	Ш	5,0	14,5	1,0	0,0	[illegible]	[illegible]	0,6	—	[illegible]
[illegible]			Δ		1,8	—	0,0	50,5	40,7	—	—	7,0
[illegible]	[illegible]	31	Ш	2,7	18,5	2,0	0,0	33,6	29,7	1,0	2,3	10,1
[illegible]			Δ		1,6	—	0,0	51,0	40,4	—	—	7,0
[illegible]	410	33	Ш	2,4	22,2	2,7	0,0	32,7	27,9	1,4	2,1	10,3
[illegible]			Δ		2,0	—	0,0	51,7	39,0	—	—	7,3
[illegible]	45	37	Ш	0,2	28,8	5,8	0,1	25,8	25,0	4,7	2,1	11,3
[illegible]			Δ		1,9	0,0	0,0	51,0	39,8	—	—	7,3
[illegible]	45	32	Ш	0,2	26,3	3,4	0,0	28,9	24,5	5,2	1,8	11,3
[illegible]			Δ		2,0	—	0,0	51,4	39,2	—	—	7,4
[illegible]	45	29	Ш		18,7	—	0,0	30,5	29,7	2,7	1,7	10,4
[illegible]			Δ		1,6	0,0	0,0	50,6	40,2	—	—	7,7
[illegible]	410	29	Ш		24,3	—	0,2	41,6	32,4	1,3	2,1	9,4
[illegible]			Δ		1,7	—	0,1	51,9	38,3	—	—	8,0
[illegible]	415	27	Ш	0,7	18,4	2,6	0,1	37,1	30,3	1,2	1,0	11,0
[illegible]			Δ		1,5		0,0	51,5	39,1	—	—	7,9
[illegible]	415	29	Ш		19,8		0,0	37,6	30,6	2,6	2,5	11,9
[illegible]			Δ		1,6	—	0,1	51,5	39,5	—	—	7,9
[illegible]	415	27	Ш		17,1	—	0,0	40,0	30,3	1,7	2,6	10,3
[illegible]			Δ		1,2	0,0	0,0	51,5	37,4	—	—	7,1
[illegible]	415	30	Ш		19,4	3,6	0,2	35,5	28,3	2,0	2,1	10,8
[illegible]			Δ		1,4	—	0,2	50,6	40,8	—	—	7,0
[illegible]	415	31	Ш		15,7	1,9	0,1	34,0	29,8	3,1	2,5	10,6



wurde der Brechungsexponent bestimmt (Kurve 2). Bei den übrigen Produkten wurden außerdem die Anilinpunkte festgestellt (Kurve 3).

0,[illegible] [illegible] (mit Ab) 12 Bestdem 24,0 Vol.% (Produkt [illegible] 2) [illegible]

0,[illegible] [illegible] die Bildung von 2,6-Dimethylanilin (C) [illegible] 0,[illegible] [illegible] 0,494) [illegible] [illegible] 2,6 [illegible] (C [illegible] A [illegible] (C [illegible] 33) [illegible] (12 Vol.%) [illegible] (C [illegible] 0,[illegible] [illegible] (20 Vol.%) [illegible] [illegible] (C [illegible] 0,[illegible] [illegible] 4,[illegible] [illegible] 2,[illegible]) [illegible]

[redacted]

Tabelle 20

Untersuchung der Polarisationen des Benzin-Wasser-Gemisches

$20 \cdot 0,1000 \cdot 41 = 45,2$

(Fa. [illegible] 33,71 Gew.-Hundertstel %)

Nr.	Sp. °C	n_D^{20}	d_4^{20}	A.P.	[illegible]	[illegible]
1	57,2-60,3	1,3734	0,6610	-	6,2	-
2	60,3-60,4	1,3731	0,6588	-	20,2	-
3	60,4-60,4	1,3730	0,6558	-	3,2	-
4	60,4-60,5	1,3728	0,6552	-	10,9	-
5	60,5-61,0	1,3724	0,6563	-	3,3	-
6	61,0-63,0	1,3745	0,6598	-	4,2	-
7	63,0-63,6	1,3742	0,6631	-	9,3	-
8	63,6-69,0	1,3800	0,6804	63,5	15,3	20
9	69,0-71,8	1,3933	0,7028	68,3	[illegible]	[illegible]
10	71,8-80,8	1,3900	0,6940	64,0	17,2	33
11	80,8-81,1	1,3898	0,6885	75,2	11,4	[illegible]
12	81,4-90,3	1,3891	0,6910	69,2	[illegible]	[illegible]
13	90,3-90,4	1,3934	-	68,2	[illegible]	40

[redacted]

4. Kohlenwasserstoffe

Im Siedebereich 70 – 160° (Siedetemperatur) besitzt eine gröbere Fraktion Kohlenwasserstoffen, deren quantitative Trennung durch Destillation Schwierigkeiten verursacht (siehe Tabelle 7).

Die Destillation wurde zwischen 151 bis 80 – [illegible] durchgeführt und bei einem 91° einen Kochpunkt, diesen Kochpunkt [illegible] eine Verfeinerung der Brechungsexponentkurve. Die Kochpunkte dieser in Bereich von 90 – 100° vom einen 6) und 99 [illegible].

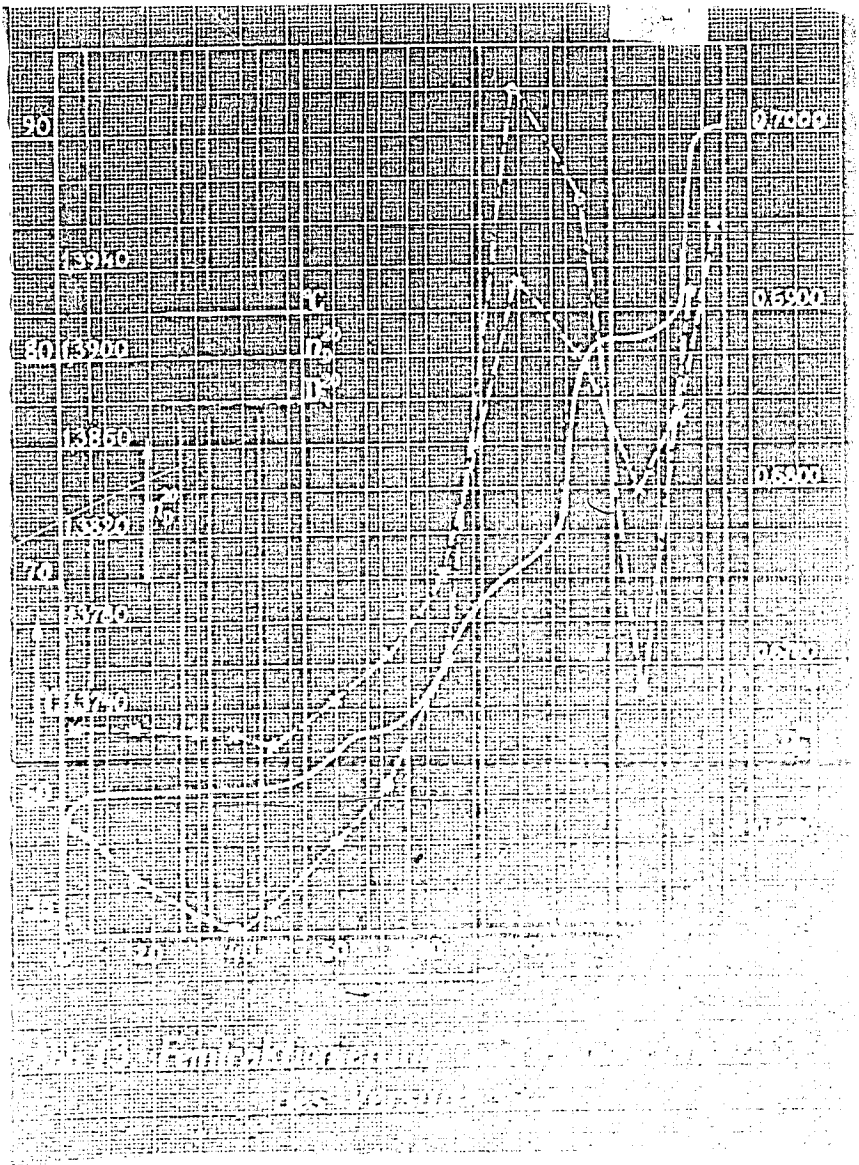
Die Feinfraktionierung entsprechend Abb.15 und die [illegible] für die Fraktionen 13, 16 und 17 der Abb.11, deren Ergebnisse die Abb.14 und [illegible] bringen, geben ein genaueres Bild [illegible] der Fraktion. Die Frage, ob das bei 78,5° siedende 2-Methylpentan unter den Reaktionsprodukten vorhanden ist, muß nicht wie bei 2,2-Dimethylbutan durch Feinfraktionierung größerer Produktmengen entschieden werden. Jedenfalls treten unter den niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen (Abb.14) Quantitäten zahlreicher, wenn überhaupt, dann nur in untergeordneten Mengen auf.

Von dem bei 80,6° siedenden Kohlenwasserstoff, 2,4-Dimethylpentan und 2,2,3-Trimethylbutan, scheidet nach Grund von Brechungsexponent und Siedepunkt [illegible] aus. Dem Hauptanteil bei, 6,7 % der einzigen Produkte.

Tabelle 7

Brechungsexponent, Siedepunkt und Menge der Fraktionen 100 Bereich (vom Vorlauf 25° bis 100° C) (Fraktionen Nr. 13, 16, 17 siehe Destillationsschema 1)

Fr.	[illegible]	[illegible]	20° n_D	4° d_4	Anz. %	[illegible] Reaktion
1	[illegible]	[illegible]	1,3811	0,7771	–	–
2	[illegible]	[illegible]	1,3941	0,6941	67,7	8
3	[illegible]	[illegible]	1,3977	0,7071	61,9	33
4	[illegible]	[illegible]	1,3983	0,7087	61,2	38
5	[illegible]	[illegible]	1,3972	0,7119	59,8	45
6	[illegible]	[illegible]	1,3971	0,7121	57,4	54
7	[illegible]	[illegible]	1,3910	0,7223	55,8	58
8	[illegible]	[illegible]	1,3939	0,7228	55,1	62
9	[illegible]	[illegible]	1,3967	0,7492	45,8	81
10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,7617	–	7



Anzeichen für das Vorhandensein des bei 86,0° siedenden 3,3-Dimethylpentans sind nicht vorhanden. Auf 2,3-Dimethylpentan (89,7°), 2-Methylhexan (89,7°), 3-Methylhexan (91,8°) und die Dimethylcyclopentane (87,5, 91,5 und 91,8°) entfallen zusammen auf Grund der Destillation der Produkte (Abb.12) 8% und auf Grund derjenigen von Abb.14 10%. Der Anteil der Dimethylcyclopentane machte darin, berechnet aus den Anilinpunkten, 2,5% bzw. 3,9% der gesamten flüssigen Kohlenwasserstoffe aus. n-Heptan (Sp. = 98,4°) wurde nicht nachgewiesen. Wenn es vorhanden ist, dann nur in sehr geringen Mengen; dagegen dürfte das Gesamtprodukt etwa 2 Vol.% an Methylcyclohexan (Sp. = 100,8°) enthalten. Auf Grund des Anilinpunktes enthält die Fraktion 9 der Abb. 14 (100-106°) 61% Naphthene. Der hohe Naphthengehalt dieser Fraktion macht sich in der Brechungsexponentkurve der Abb. 14 durch ein ausgeprägtes Maximum bemerkbar. In Abb. 14 tritt ein derartiges Maximum nicht in Erscheinung, da hier die Brechungsexponenten größerer Fraktionen gemeinsam bestimmt worden sind, während bei der Destillation entsprechend Abb.12 diese für jeden abgenommenen Kubikzentimeter getrennt geschah.

Der Naphthengehalt nimmt im allgemeinen mit steigender Siedetemperatur der Reaktionsprodukte der Hydrosynthese zu, nämlich von 0 [illegible] der unteren Fraktionen der Abb.12 bis zur 6. bzw. 7. Fraktion der Abb.14. Insgesamt [illegible] von 114 [illegible] destillierten Kohlenwasserstoffen der Abb.12 [illegible] und [illegible] der Abb. 14 [illegible] 57 ccm auf Naphthene.

[illegible] 110° liegen, die Kurve der Brechungsexponenten [illegible] die Kurve der Anilinpunkte [illegible] Gehalt an Naphthenen [illegible] Kohlenwasserstoffen [illegible] Abb.12 [illegible] 2-Methyl-[illegible] (89,7°) [illegible] 3-Methylhexan (91,8°) [illegible] 3,3-Dimethylpentan (86,0°) [illegible] 2,3-Dimethylpentan (89,7°) [illegible] 2-Methylhexan (89,7°) [illegible] 3-Methylhexan (91,8°) [illegible] 1,1-Dimethylcyclopentan (87,5°) [illegible] 1,2-Dimethylcyclopentan (91,5°) [illegible] 1,3-Dimethylcyclopentan (91,8°) [illegible] n-Heptan (Sp. = 98,4°) [illegible] Methylcyclohexan (Sp. = 100,8°) [illegible] Naphthene [illegible] 61% [illegible] Naphthene [illegible] 17 [illegible]

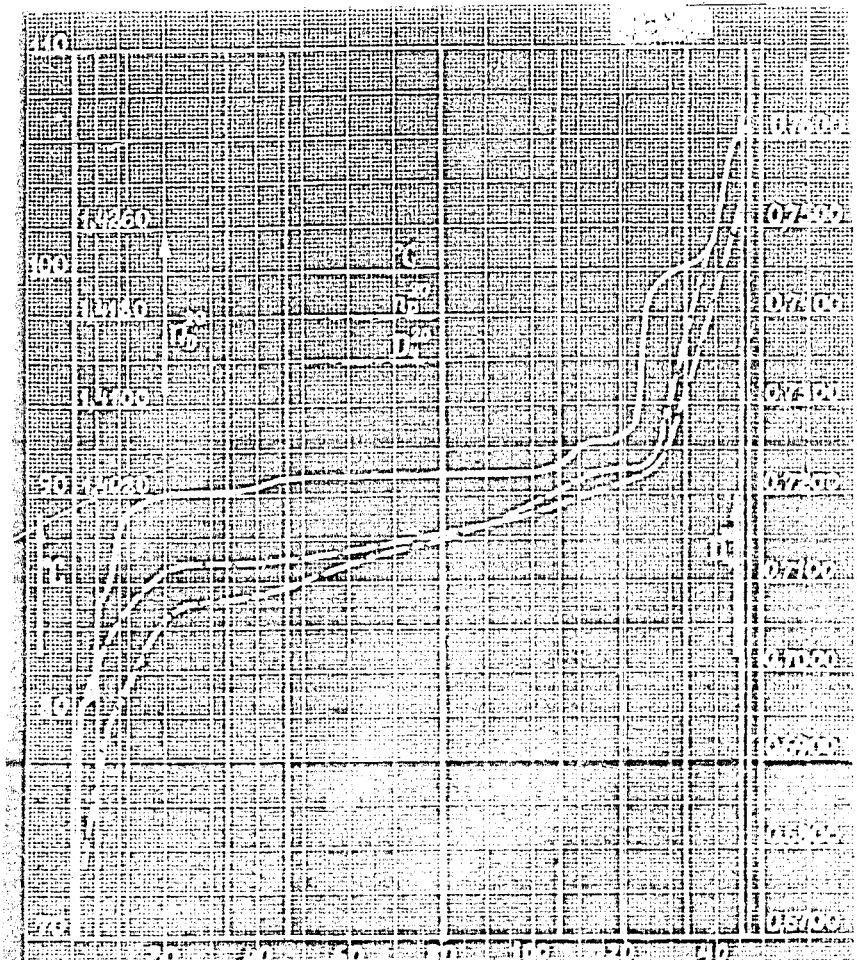


ABB 1 Centrale longueur de tambour
Nikolaides Varoudes 250a

Nach Kurve 1 der in Abb. 11 wiedergegebenen Hauptdestillation (Fore 250 b, 300 at, 425°) sind 1 dem Reaktionem 10 und höher heute Siedehaltepunkte mehr zu bemerken. Die Reaktionen 10-22 (17 % der flüssigen Kohlenwasserstoffe) wurden nach einer gemeinsamen 2. Destillation in der Bandkolonne zunächst in 4 und in 12 Unterfraktionen zerlegt, deren physikalische Daten bestimmt worden sind. Tafel 30 bringt die Ergebnisse dieser Destillation. Bemerkenswert sind in diesem Siedebereich wieder die hohen Isophanghalte. Sie erreichen bei 104-106° den Wert 100 %, fallen bei 108 bis 114° entsprechend dem oben gesagten noch einmal auf den Wert 30-35 % ab und steigen dann über 50 % bei 117 bis 127°, bei 134° wieder auf den Wert 100 %. In diesem Temperaturbereich, in welchem bis zu 70 % Paraffinkohlenwasserstoffe gefunden wurden, liegen die Reaktionen der Benzine nach Siedepunkten geordnet, haben sie die in Tafel 31 zusammengestellten physikalischen Werte. Die jeweiligen Kohlenwasserstoffe dieser Auswahl sind auf Grund der in früherem Reaktionen erhaltenen Ergebnisse besonders wirtschaftlichkeit zukommt, die mit einer Kurve versehen.

Tafel 30

Physikalische Daten der Reaktionen 10 - 22 der Destillation 2 - Fore 250 b, 300 at, 425°.

Nr.	Siedebeginn °C	Siedeende °C	Ausbeute %	n_D^{20}	d_4^{20}	Isophan %	Isopentan %	Isoheptan %
1	88,9	98,2	6,0	1,4011	0,711	57,9	9,7	3,1
2	98,2	104,6	11,0	1,4103	0,761	16,7	2,7	16,7
3	104,6	106,5	8,1	1,4129	0,744	37,6	1,0	0,4
4	106,5	108,0	7,1	1,4140	0,749	33,3	0,0	0,0
5	108,0	109,7	10,0	1,4152	0,755	37,4	0,0	0,0
6	109,7	110,7	10,0	1,4163	0,761	33,3	0,0	0,0
7	110,7	113,8	9,0	1,4169	0,764	40,7	0,0	0,0
8	113,8	117,6	8,1	1,4187	0,773	42,1	0,0	0,0
9	117,6	127,1	20,7	1,4202	0,782	39,8	0,0	19,8
10	127,6	134,1	22,0	1,4247	0,793	46,0	0,0	0,0
11	134,1	136,5	24,0	1,4312	0,806	33,9	0,0	0,0
12	136,5	141,0	15,0	1,4361	0,795	33,3	0,0	0,0

[illegible]

[illegible]

	[illegible]	n_D^{20}	D_4^{20}
2,2,4-Trimethylpentane	99.3	1.39157	0.69194
[illegible]	[illegible]	–	–
2,2-Dimethylhexane	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Cyclohepten	111,5
(+)1,3-Dimethylcyclohexen	120,0
(+)1,4-Dimethylcyclohexen	123
1-Methyl-2-Äthylcyclopenten	124,0
(+)1,2-Dimethylcyclohexen	126-129
Propylcyclopenten	131,3
Äthylcyclohexen	131,8
(+)1,3,5-Trimethylcyclohexen	137-139
(+)1,2,4-Trimethylcyclohexen	140-145

Die Reaktionsmischung wurde destilliert und ergab von 20,9 cm der hydrierten Substanz Kohlenwasserstoff Fraktionen 18-22 150,5 cm [illegible] Naphthenen bestehen.

Die [illegible] wurde [illegible] Kohlenwasserstoff [illegible] Temperatur 250 C (Abb. 1 Kurve 1) enthielten:

34,5 % = Paraffinkohlenwasserstoffe
21,5 % [illegible]
10,5 % [illegible]
5,5 % [illegible]
19,5 % Naphthene
11,5 % Ähnlich Kohlenwasserstoffe [illegible]

[illegible]

mäßiges Ansteigen des Olefingehaltes mit steigender Molekülgrösse der Kohlenwasserstofffraktionen, wobei die Fraktion 21-65 aus der Reihe fällt, und einen höheren Olefingehalt aufweist als dies der aufgestellten Regel entspricht. Der aus Tafel 53 sich errechnende durchschnittliche Olefingehalt betrug 39,5 %, der im Gesamtprodukt unter Zugrundelegen einer durchschnittlichen C-Zahl bestimmte Olefingehalt 34 %.

In den ersten drei Fraktionen der Tafel 53 wurden keine Aromaten gefunden. Von der vierten Fraktion ab waren Aromaten zugegen und zwar unter den höchst siedenden Anteilen wesentlich mehr als in den mittleren Fraktionen.

IV. Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen entstandene flüssige Erzeugnisse.

a) ThO_2-Al_2O_3-Katalysator – 250 at – 375°C.

Kurve II der Abb. 11 entspricht einem Produkt, das bei Versuch 250 bei 375° erhalten wurde. Das Produkt wurde ebenso wie das der Kurve I vorbehandelt, d.h. es wurde hydriert, mit Wasser gewaschen und mit Natrium getrocknet. Da es aber einen besonders hohen Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufwies, war nach der 1. Hydrierung die H_2-Absättigung noch keine vollständige. Dies drückt sich auch in der Siedekurve und den physikalischen Konstanten der einzelnen Fraktionen aus. Die Kurve wurde gebracht, um zu zeigen, daß bei niedrigeren Reaktionstemperaturen der Anteil der höher siedenden Kohlenwasserstoffe ansteigt. Während bei 425° rd. 11 % der flüssigen Kohlenwasserstoffe einen Siedepunkt von mehr als 140° aufwiesen, siedeten von den bei 375° erhaltenen Erzeugnissen 48 % oberhalb 140°. Bzgl. der Haltepunkte, die bei Besprechung der Kurve I eingehend behandelt wurden, zeigen die beiden Kurven I und II Ähnlichkeit. Der Olefingehalt liegt höher als bei dem bei 425° erzeugten Produkt.

Tafel 54

Olefin- und Aromatengehalt der flüssigen Produkte des Versuches 250 (ThO_2-Al_2O_3, 250 at, 375°)

Fraktion	Gew.% Olefine	Gew.% Aromaten
65 – 95°	52,3	0
95 – 125°	56,5	0
125 – 150°	51,2	0
Gesamtprodukt	[illegible]	–

Es wurde bei Fraktion 65 - 95° 51,5 % (gegen 24,9 %) bei Fraktion 95-125° 89,8 % (gegen 31,2 %), bei Fraktion 125-150° 91,2 % (gegen 38,5 %). Das Gesamtprodukt enthält 76 % Olefine (gegenüber 31,9 % bei Vers. 220 a, Tabelle 55).

Die Fraktionierung (bei 60 bis 110 mm) des Olefingemisches der Reaktionsprodukte mit Gleichzeitig Synthesegemisch und Wasserstoff über gleich der Fraktionierung, Siehe die Angaben zur Jodzahl und zur Hydrierung.

Fraktionierung unter dem Druck 65 bis 150° (Siedeanfang 70-Anfang 80 °) Siedeanfang 70 bis bei 75° erhalten und hydriert wurde, und nach der Abtrennung der Jodzahl der Jodzahlen für die Hydrierung (Gesamtprodukt und Fraktionen) Jodzahl (J) Wurde 21,0 g, zum Vergleich

[illegible]

-26-

b) ThO_2-Katalysator (ohne Al_2O_3) bei 150 at 375°

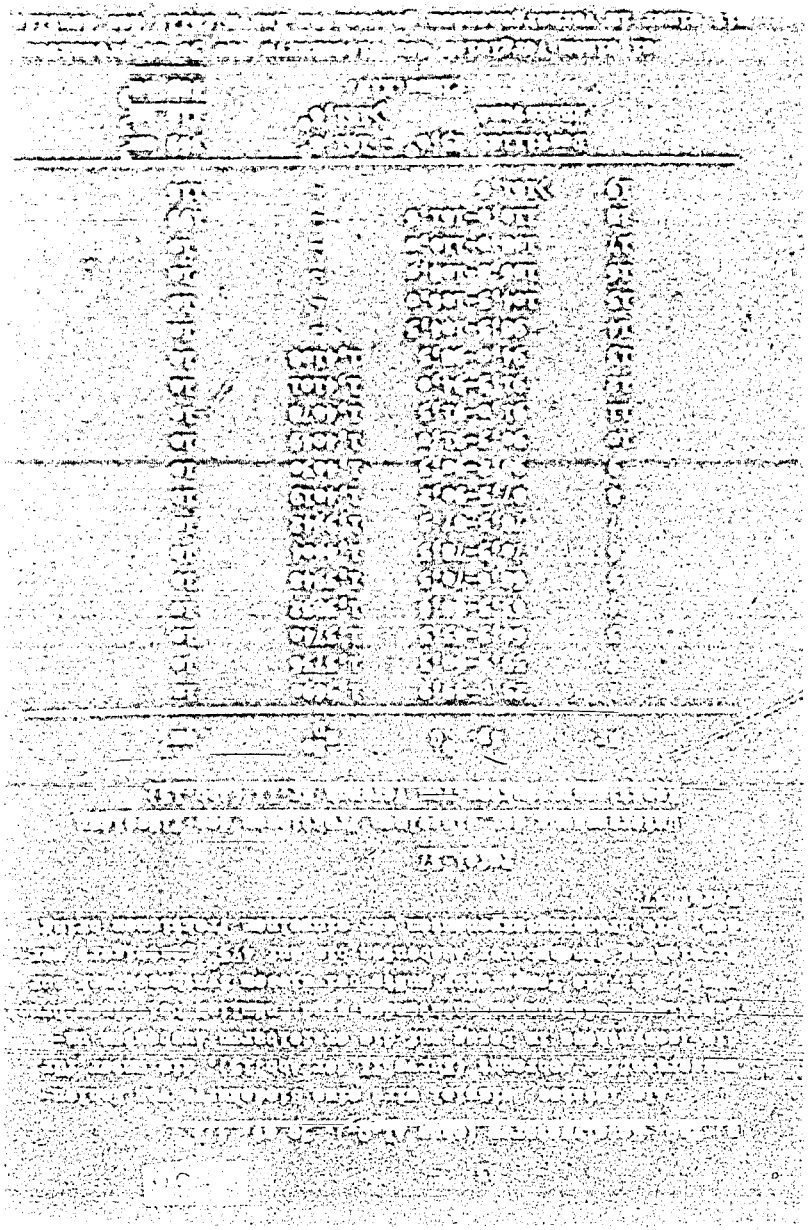
Die Siedekurve 1 der Abb. 15 bezieht sich auf das flüssige Reaktionsprodukt eines Versuches, der unter Verwendung eines ThO_2-Katalysators (ohne Zusatz) bei 375° und 150 at durchgeführt wurde. Die Destillation des mit Wasser gewaschenen, hydrierten und mit Natrium getrockneten Kohlenwasserstoffgemisches wurde mit der 1 m-Bandkolonne durchgeführt. Das Produkt wurde in 27 Fraktionen zerlegt, deren Kenngrößen in Tabelle 30 zusammengestellt sind.

Im Vergleich mit der Kurve 2 der Abb. 11, die dieselbe Charge bei 375° mit [illegible] Produkt wiedergibt, und bei welcher [illegible] oberhalb 210° [illegible] der [illegible] Kurve 1 [illegible] und durch die Abtrennung der [illegible] [illegible].

[illegible] 2-Methylbutan [illegible] Gebiet [illegible]

[illegible] Gebiet [illegible] Gebiet [illegible] Gebiet [illegible] Gebiet [illegible]

[illegible]



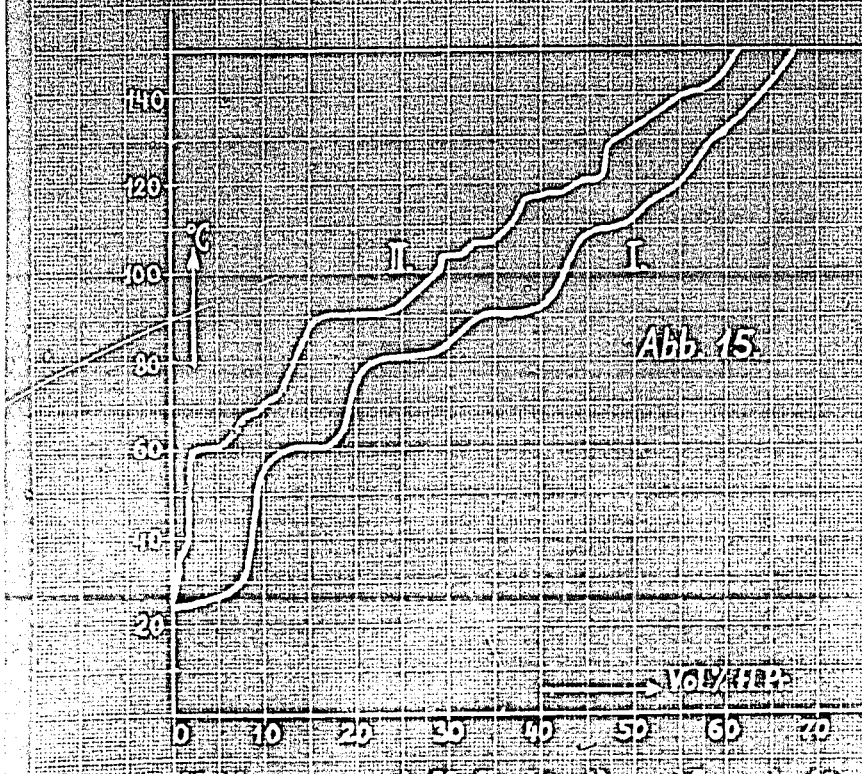


Abb. 15

Kurve I: Kohlenwasserstoff (hydriert) vom Versuch 10
(150-t-375)

Kurve II: " " " Versuch 6
(180-t-475)

[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

Abb. 16. Destillation wasserlösl. unterhalb 100° siedender Produkte vom Versuch 250a.

(300at, 425°)

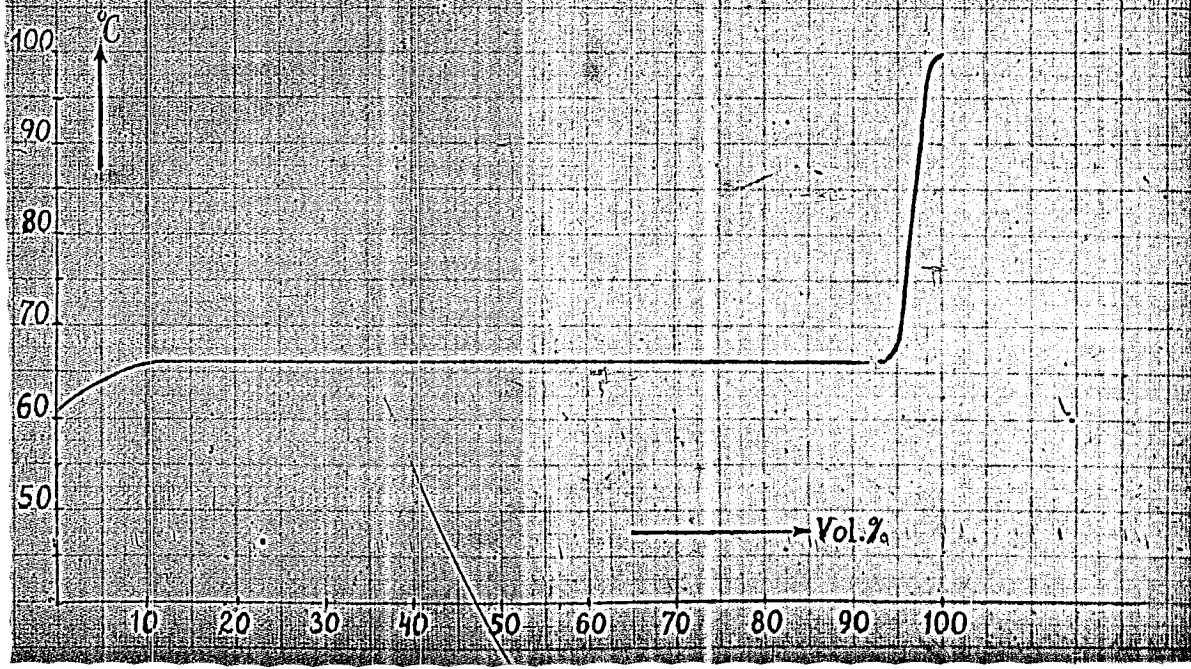
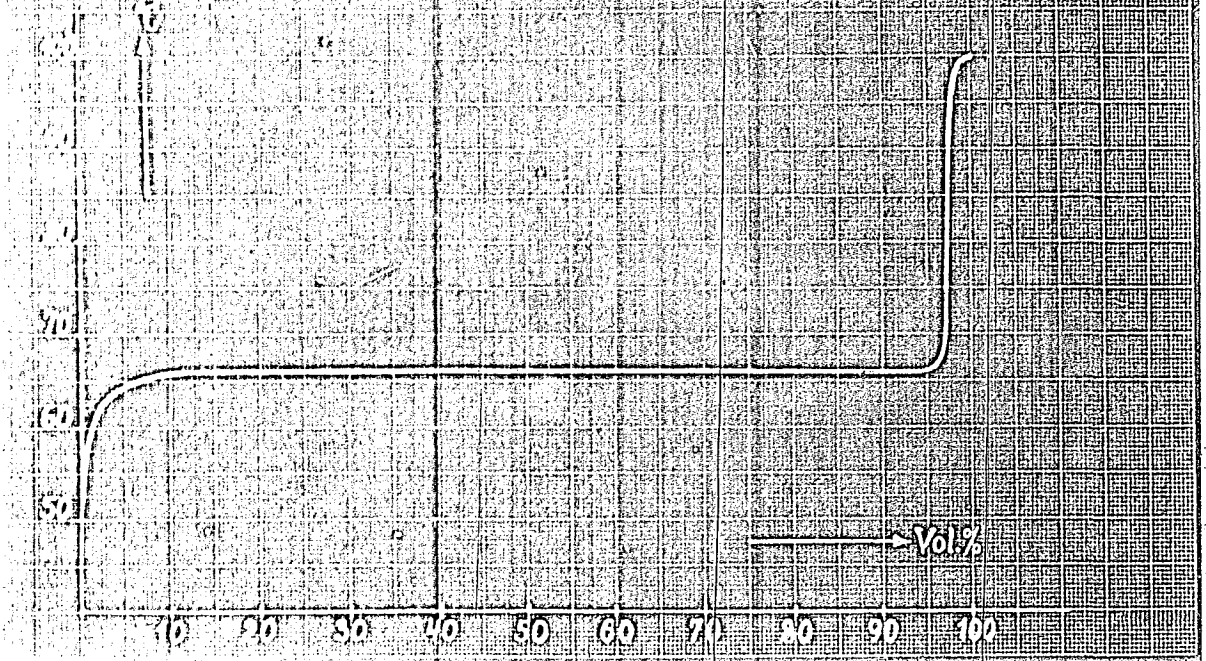


Abb. 11. Destillationsverlauf unterhalb 100° siedender Produkte vom Versuch 2505 (300 g 3759)



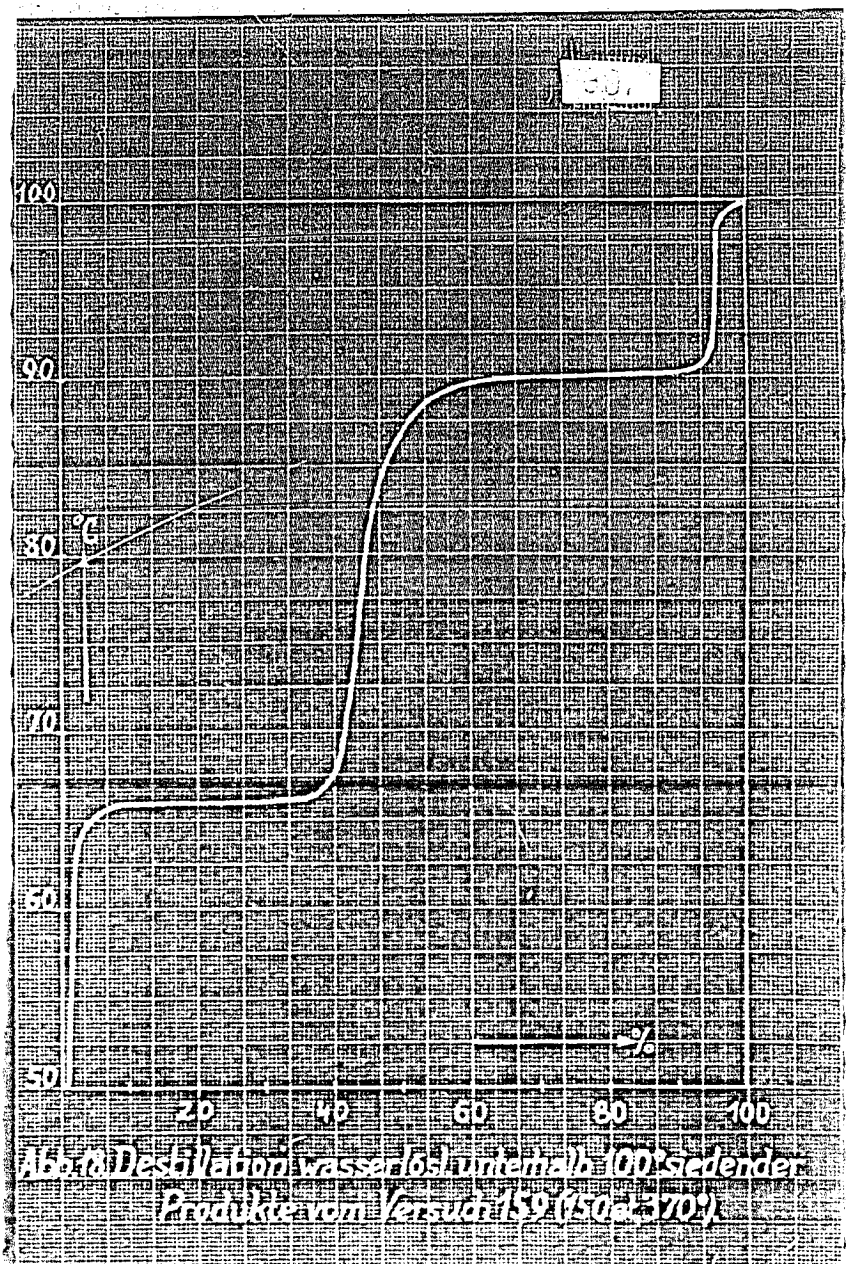


Abb. 6 Destillation wasserlöslich unterhalb 100° siedender Produkte vom Versuch 159 (150 a 170°)

[illegible]

nur die bis 80° siedenden Erzeugnisse (56,4) eine niedrige Oktanzahl 66.

Eine Oktanzahlbestimmung der bis 150° siedenden nicht hydrierten Produkte des Versuches 250 B in D.V. Primotor ergab die in Tafel 46 angeführten Oktanzahl 77,4. Wurde das zu untersuchende Benzin erst bei 180° abgeschnitten, dann wurde ebenfalls die Oktanzahl 77,4 erhalten. Dasselbe Produkt unter Zusatz von 0,08 % Bleitetraäthyl hatte die Oktanzahl 89,9.

Die Oktanzahl des hydrierten bis 180° siedenden Produktes von Versuch 250 B (MoO_3-Al_2O_3, 300 at, 375°) betrug ebenfalls 77,2.

Die Produkte Nr. 5-8 der Tafel 46 stammen von Versuchen, die bei 30 und 150 at gefahren worden sind. Auch hier liegen die Oktanzahlen der nicht hydrierten bis 150° siedenden Kohlenwasserstoffe bei 78-80,5.

Da die iso-C_4-Kohlenwasserstoffe im allgemeinen das Hauptprodukt der Synthese darstellen, würde man bei einer Verwendung der Reaktionserzeugnisse als Hochleistungstreibstoff daran denken, das iso-Butan und iso-Buten in Gemeinschaft mit n-Kohlenwasserstoffen einem Alkylierungsprozess zu unterwerfen und das entstehende Alkylierungsbenzin, das bei Zugabe von Bleitetraäthyl Oktanzahlen von 100 und darüber erreicht, mit dem Primärbenzin der Synthese zu mischen. Unter Zugrundelegung des Versuches 250 B, bei dem 30 % flüssiger Kohlenwasserstoffe (= 60 % iso-C_4-Kohlenwasserstoffe) entstanden sind, würde der Gemisch aus 6 Teilen Alkylierungsbenzin und 1 Teil bis 180° siedendem iso-Benzin bestehen. Ein derartiges Gemisch hat bei Zusatz von 0,08 Vol.% Bleitetraäthyl die Motoroktanzahl 99,2 ergeben.

Ansicht wurde bestaetigt, als man in den letzten Jahren fand, dass bei der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren unter bestimmten Bedingungen die Reaktion so gelaitet werden kann, dass in einem betraechtlichen Prozentsatz an Stelle von Kohlenwasserstoffen Alkohole gebildet werden (niedrige Temperaturen, kurze Synthesezeiten) und ferner durch die Ergebnisse der Isosynthese bei der an oxydischen Katalysatoren in erster Linie verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, bei niedrigen Temperaturen und hoeheren Drucken aber wasserstoffhaltige Verbindungen entstehen.

Die Frage der Art der Reaktionsablaufes bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde in einem besonderen Bericht (Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, H. Pichler, Pittsburgh 1947) eingehend behandelt. Zu einer Schlussbemerkung wird dort festgestellt:

" Ganz allgemein kann gesagt werden, dass in einer Primaerverguasung der Synthese Kohlenoxyd und Wasserstoff an der Katalysatoroberflaeche chemosorbiert werden koennen. Die Chemosorption des Wasserstoffs, die zur Bildung von Methan fuehrt, wird durch diejenige des Kohlenoxyds behindert. Das Kohlenoxyd kann an der Katalysatoroberflaeche je nach der Art des Katalysators und der Synthesebedingungen sehr verschiedenartige Bindungen, von der Bildung loser Oberflaechenverbindungen bis zur Bildung wohl definierter Carbonyle eingehen.

Ein zweiter Schritt im Verlauf der Synthese besteht in einer Lockerung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung die unter Umstaenden unter Abspaltung des Sauerstoffs (als Wasser) bis zur Bildung von Carbid oder auch von freiem Kohlenstoff fuehren kann. Als dritter Vorgang tritt die Einwirkung des Wasserstoffs hinzu. Je nach den Bedingungen Synthesebedingungen , welche fuer die Geschwindigkeit des ersten, zweiten und dritten Vorganges massgebend sind, tritt die Einwirkung des Wasserstoffes zu verschiedenen Zeitpunkten in Erscheinung , und es kann

nebeneinander, wenn auch mit verschiedenen Geschwindigkeiten, zu einer Umsetzung der losen Metall-Kohlenoxydverbindungen, des Carbonyls, der zerfallenden Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen und des Carbides."

Speziell im Rahmen der Isosynthese sei auf folgendes hingewiesen:

(Note: page 92 is not missing; has been combined in pages 90 and 91)

die gleichzeitige Anwesenheit von Metallen der Eisengruppe vermieden werden muß, da diese unter den Bedingungen der Isosynthese zur Bildung von Methan und Kohlenstoff Anlaß geben. Zum Unterschied zu den Synthesen an Katalysatoren der Eisengruppe brachte bei der Isosynthese an Thoriumkatalysatoren eine Verwendung von Trägersubstanzen bzw. auflockernd wirkenden Stoffen wie Kieselgur keine Verbesserung der Wirkungsweise des Katalysators.

2.) Als Synthesedrucke kommen solche von etwa 100 - 1000 at in Frage, wobei sich Drucke im Bereiche von 300 - 600 at als besonders günstig erwiesen haben. Bei niedrigeren Drucken ist der Kohlenoxyd-Wasserstoffumsatz unvollständig, bei Atmosphärendruck wurde überhaupt kein Umsatz beobachtet. Bei Drucken über 600 at ist die Bildung von größeren Dimethyläthermengen nur schwer zu vermeiden. Als Reaktionstemperaturen sind solche von 400 - 450° am geeignetsten. Bei niedrigeren Temperaturen entstehen wieder wachsende Mengen an Dimethyläther und u.U. an Alkoholen, bei höheren Methan und dessen niedrige Homologe und, vor allem bei Temperaturen über 500°, Kohlenstoff.

3.) Hauptergebnis der Synthese sind im allgemeinen gesättigte, verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit vier bis etwa acht Kohlenstoffatomen im Molekül. Mit sinkender Reaktionstemperatur wächst die Menge an höher molekularen und an ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen (bei 375° wurden paraffinartige Produkte als Hauptergebnis erhalten), während mit steigender Temperatur zunehmen der Sättigungsgrad der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und dann aber auch der Gehalt der flüssigen Reaktionsprodukte an Naphthenen und schließlich an Aromaten ansteigt. Unter den optimalen Bedingungen der Synthese sind 90% und mehr der aliphatischen Kohlenwasserstoffe gesättigter Natur. (Da die restlichen Olefine die Identifizierung der Kohlenwasserstoffe durch Destillation wesentlich erschweren, wurden sie im allgemeinen vor den Destillationen unter schonenden Bedingungen hydriert. Die folgenden Betrachtungen sind im allgemeinen auf gesättigte Kohlenwasserstoffe beschränkt.)

Im Rahmen der Überlegungen, welcher Reaktionsablauf zur Bildung der verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe führt, stehen vor allem folgende Fragen:

I.) Können die verzweigten Kohlenwasserstoffe aus primär gebildeten Normalparaffinen durch Isomerisierung entstanden sein?

II.) Ist im Rahmen der Isosynthese eine primäre Bildung von Alkoholen anzunehmen?

III.) Kommt bei der Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe Polymerisations-, Alkylierungs- und Zyklisierungsreaktionen Bedeutung zu?

I.) Können die verzweigten Kohlenwasserstoffe aus primär gebildeten Paraffinen durch Isomerisierung entstanden sein?

Der Katalysator ist ein unter den Bedingungen der Synthese nicht reduzierbares Oxyd. Ferner kann eine der Zement- und der Mittelmetallsynthese analoge Bildung von Carbiden oder Carbonylen als Zwischenglied der Entstehung von CH_2-Ketten nicht angenommen werden. Von dem in erster Linie als Katalysator infrage kommenden Thorium ist ein Carbid wohl bekannt (ThC_2), dieses bildet sich aber nicht unter den Bedingungen der Synthese, sondern nur bei wesentlich höheren Temperaturen (z.B. im elektrischen Lichtbogen)[14].

Gegen eine Bildung von normalen CH_2-Ketten, die erst sekundär unter den Bedingungen der Isosynthese durch Isomerisierung umgelagert werden, sprechen auch die zwischen den einzelnen Isomeren bestehenden Gleichgewichtsverhältnisse. Diese wurden in den letzten Jahren von einer Reihe von Forschern eingehend untersucht.

Die Einstellung eines reinen Isomerisierungsgleichgewichtes zwischen n-Butan und iso-Butan wurde zuerst von Montgomery, Wa Alter und Frank[15] in Gegenwart von Aluminiumbromid als Katalysator verwirklicht. Bei den höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen stieß die Einstellung reiner Isomerisierungsgleichgewichte wegen des Auftretens von Nebenreaktionen auf Schwierigkeiten[16]. Koch und Richter[17] konnten aber bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen auch noch bei den Hexanen bei 17 - 25° C die Einstellung eines reinen, den Berechnungen von Rossini und Mitarbeitern[18] entsprechenden Isomerisierungsgleichgewichts erreichen.

Die Abbildungen 19 u. 20 bringen die bei verschiedenen Tempera-

turen nebeneinander im Gleichgewicht beständigen Konzentrationen der beiden Butane, der drei Pentane, der fünf Hexane und der neun Heptane. Sie entsprechen den von Rossini, Rosen und Pitzer 558) aus den freien Energien der Isomerisierungsreaktionen ermittelten Werten.

In das Schaubild der Butane wurden einerseits die bei der Normaldrucksynthese bei einer Temperatur von 190° und andererseits die bei der Isosynthese bei 450° wirklich anfallenden Anteile der C_4-Fraktionen an n- und iso-Butan durch entsprechende Kästen eingetragen (iso-Butan schraffiert). Ein Vergleich der bei den Synthesen erhaltenen Werte mit der Gleichgewichtskurve ergibt, daß bei der Normaldrucksynthese (für die Mitteldrucksynthese gilt dasselbe) die geraden CH_2-Ketten primär gebildet werden. Gleichgewichtseinstellung erfolgt nicht. Es sind neben rund 92,5 % n-Butan nur 7,5 % iso-Butan vorhanden. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der Isosynthese. Hier sollten dem Gleichgewicht entsprechend etwa 65 % n-Butan, 35 % iso-Butan gegenüber stehen. Tatsächlich enthält aber die C_4-Fraktion nur 10 % n-Butan neben 90 % iso-Butan. Gleichgewichtseinstellung tritt somit auch hier nicht ein. Von den beiden Butanen wird daher bei der Isosynthese das Isobutan primär gebildet.

Tafel 48 bringt für die C_4-, C_5- und C_6-Fraktion a) die bei 425° neben n-Paraffinen im Gleichgewicht vorhandene Menge an iso-Paraffinen (in %) und b) die bei der gleichen Temperatur bei der Isosynthese erhaltenen iso-KW-Werte. Einer Gleichgewichtsmenge von 35, 72 und 77 % stehen tatsächlich erhaltene Mengen von [illegible] 85-90 [illegible] 80-90 und [illegible] % gegenüber. 91-97

Tafel 48

Gehalt der C_4-C_6-Paraffinfraktionen an verzweigten Kohlenwasserstoffen a) im Gleichgewicht und b) unter den Reaktionsprodukten der Isosynthese (in % der einzelnen Fraktionen, 425°).

	C_4	C_5	C_6
Gleichgewicht	35	72	77
Isosynthese	[illegible] 85-90	[illegible] 80-90	[illegible] 91-97

Eine Bildung der verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffe durch Isomerisierung primär gebildeter normaler Ketten kann somit nicht [illegible] werden.

[redacted]

II.) Ist im Rahmen der Isosynthese eine primäre Bildung von Alkoholen anzunehmen?

Zur Frage einer intermediären Bildung von Alkoholen liegt folgendes Versuchsmaterial vor:

a) bei der Synthese anfallende sauerstoffhaltige Verbindungen.

Bei der Synthese entstanden als Nebenprodukte Dimethyläther und Methanol und unter Umständen Isobutylalkohol und in kleinen Mengen Isopropylalkohol (an alkalisierten Katalysatoren konnten bei hohen Temperaturen auch Phenole erhalten werden). Die Ausbeuten an sauerstoffhaltigen Verbindungen waren von den Arbeitsweise abhängig. Sie konnten bei Verwendung aktiver Katalysatoren und entsprechender Drucke und Temperaturen auf wenige Gramm je Nbm Synthesegas herabgedrückt werden, sie konnten aber bei Verwendung weniger hydrieraktiver Kontakte, bei hoher Drucke und niedriger Temperaturen u.U. in den Vordergrund der Umsetzungen treten (in erster Linie die Bildung von Dimethyläther).

b. Katalysatorfragen.

Als Katalysatoren erwiesen sich Oxyde geeignet, deren Fähigkeit, aus Alkoholen Wasser abzuspalten, bekannt ist. Tafel 1 ist einer Arbeit von Sabatier und Mailhe [19] entnommen, bei der die verschiedensten Oxyde als Katalysatoren der Umsetzung

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

geprüft worden sind. Äthylalkoholdämpfe wurden bei dieser Arbeit bei 340-350° über die zu vergleichenden Oxyde geleitet und die entwickelten Gasmengen, wie ihr Gehalt an Äthylen und Wasserstoff bestimmt. Obwohl den damaligen Untersuchungen in mancher Beziehung nach den heutigen Erkenntnissen sicher nur qualitativer Charakter beigemessen werden darf, da für die einzelnen Oxyde noch nicht die optimalen Herstellungsbedingungen bekannt waren, so erscheint ein Vergleich dieser Tafel mit Tafel 2 der vorliegenden Arbeit, in der das Verhalten der verschiedenen Oxyde im Rahmen der Isosynthese verglichen wurde, doch bemerkenswert.

Tafel 42

Zersetzung von Äthylalkoholdämpfen an verschiedenen Katalysatoren bei 340-350°C.

Formel	ccm/Min.	% C_2H_4	% H_2
ThO_2	31	100	Spuren
Al_2O_3	21	98,5	1,5
W_2O_5	57	98,5	1,5
Cr_2O_3	4,2	91	9
SiO_2	0,9	84	16
TiO_2	7,0	63	37
BeO	1,0	45	55
ZrO_2	1,0	45	55
UO_2	14	24	76
V_2O_3	14	9	91
ZnO	6	5	95
MnO	3,5	0	100
MgO	Spuren	0	100
Cu	110	0	100

Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd und Wolframoxyd stehen als wasserabspaltend wirkende oxydische Katalysatoren an der Spitze. Dieselben Stoffe zeigten auch im Rahmen der Isosynthese die höchste Aktivität, wenn auch Aluminiumoxyd und Wolframoxyd für sich als Katalysatoren der Synthese u.a. wegen ihrer Neigung zur Bildung von Methan und Kohlenstoff nicht verwendet werden können. Die Oxyde Chromoxyd bis Vanadinoxyd eignen sich weniger zur Wasserabspaltung und erwiesen auch im Rahmen der Isosynthese geringe Aktivität. Diese Katalysatoren wirken in zunehmendem Maße als Dehydrierungskatalysatoren {Vergleiche Kap.V.8 (S.46)}. Die Oxyde Zinkoxyd bis Magnesiumoxyd, die nach Tafel 44 für die Wasserabspaltung aus Äthanol ungeeignet sind, sind diese als Einstoffkatalysatoren auch für die Durchführung der Isosynthese. Am Ende der Tafel steht (bei niedrigen Temperaturen hergestelltes) Kupfer, das nicht mehr dehydratisierend, sondern ausschließlich dehydrierend wirkt.

Bei dem für die Synthese der verzweigten Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besten Katalysator (ThO_2 + 20% Al_2O_3) wird die wasserabspaltende Wirkung des Thoriums durch Aluminiumoxyd gesteigert.

Das Thoriumoxyd scheint im Rahmen der Isosynthese in weit höheren Maße als alle anderen Oxyde in der Lage zu sein, sowohl die Hydrierung des Kohlenoxyds zu Alkohol wie auch die Dehydratisierung des letzteren zu katalysieren.

Dieses aus der Isosynthese sich ergebende besondere Verhalten des Thoriumoxyds steht in gewisser Beziehung im Einklang mit Versuchen von Kozyr und Ridal [30] über die Zersetzung von Äthylalkohol an Thoriumoxyd. Diese Untersuchungen zeigen, daß das Thoriumoxyd in der Lage ist, nicht nur die Dehydratisierung des Alkohols zu Äthylen und Wasser, sondern auch seine Dehydrierung zu Acetaldehyd und Wasserstoff zu ermöglichen. Die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen waren unter bestimmten Bedingungen etwa gleich, ihre Temperaturkoeffizienten verschieden. Da es gelang, das Thoriumoxyd bezüglich seiner Dehydratisierfähigkeit zu vergiften (z.B. mit Chloroform), ohne die Dehydrierreaktion zu beeinträchtigen, und andererseits durch Abänderung der Herstellungsweise (Zersetzen von Thoriumnitrat auf Trägern anstelle eines durch Fällung hergestellten Kontaktes) das Thoriumoxyd zu veranlassen, praktisch nur dehydratisierend und nicht dehydrierend zu wirken, wurde angenommen, daß die

beiden Umsetzungen an verschiednen aktiven Stellen der Katalysatoroberfläche verlaufen. Durch die Blockierung bestimmter adsorbierender Zentren wurde eine selektive Adsorbtion[31]) verbunden mit einer selektiven Katalyse der Dehydrierreaktion erreicht, und andererseits durch eine ungenügende Ausbildung der für die Dehydrierung maßgebenden Zentren eine Lenkung in Richtung der Wasserabspaltung.

Enehm und Wiche[32]) haben sich mit dem Mechanismus der Abspaltung von Wasser aus Alkoholen an oxydischen Katalysatoren und zwar an Bauxit befaßt. Verschiedene Versuche, insbesondere die Beobachtung, daß gewisse Mengen des von den Katalysatoren bei zu hohen Temperaturen festgehaltenen Wassers für die Reaktion notwendig sind, ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß oberflächliche OH-Gruppen als katalytisch-aktive Zentren auftreten. Die Adsorbtion des Alkohols erfolgt durch Anlagerung der Hydroxylgruppe in OH-Brückenbindung (leichte chemische Adsorbtion) und gleichzeitige Wechselwirkung zwischen einem H-Atom einer benachbarten CH_2-Gruppe des Alkohols und einem O[illegible] der Katalysatoroberfläche. Nach der Abtrennung von Olefin und Wasser ist eine Wanderung eines H-Atoms von einem O-Atom der Katalysatoroberfläche zu einem benachbarten O-Atom eingetreten.

Die Tatsache, daß es bei der Isosynthese in gewissen Grenzen gelang, den Thoriumoxydkatalysator durch den Zweistoffkatalysator $ZnO-Al_2O_3$ zu ersetzen, bei dem die eine Komponenten als hydrierend und die andere als dehydratisierend wirkend bekannt ist, verdeutlicht im besonderen Maße die zweifache Wirkungsweise des Thoriumoxyds.

Daß nach älteren Angaben Thoriumoxyd für die Dehydratisierung von Methanol nicht geeignet ist[33]), dürfte damit zusammenhängen, daß bei diesen Arbeiten Katalysatoren Verwendung fanden, bei denen die für die Wasserabspaltung aus Methanol infrage kommenden Adsorptionsstellen nicht genügende Aktivität besassen.

Mit der Abspaltung von Wasser aus höheren Alkoholen befaßten sich mehrfache Untersuchungen, u.a. wurde auch in neuerer Zeit das unterschiedliche Verhalten von Aluminiumoxyd, Thoriumoxyd und Chromoxyd als Katalysatoren dieser Umsetzungen untersucht. Hierbei zeigte sich, daß vorzugsweise beim Thoriumoxyd der Dehydratisierung des Alkohols eine Isomerisierung der entstehenden Olefine folgte. Bei mit Olefinen [illegible] Aluminiumoxyd und Thoriumoxyd (400°) [illegible] (2,3-Dimethyl-butanol-1) [illegible] Aluminiumoxyd [illegible]

3) Über Äthylen aus Dimethyläther und Wasserstoff (O. Gathen)

In experimentellem Teil der vorliegenden Arbeit sind Versuche angestellt, bei welchen Gemische von Dimethyläther und Wasserstoff (1 : 4 bis 1 : 5) unter Bedingungen der Isosynthese an Eisen-Oxydkatalysatoren zur Umsetzung gebracht wurden. Als Reaktionsprodukte wurden neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Methan nur folgende Mengen Äthylen, Äthan, Propylen und Propan in der Hauptsache identifiziert, ferner Spuren und geringe Kohlenwasserstoffe, also Produkte, die auch bei der Isosynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gebildet werden, erhalten.

Dimethyläther entsteht aus Methylalkohol nach:

$$2\ CH_3OH = CH_3OCH_3 + H_2O.$$

Bei der Isosynthese wurde Dimethyläther fast immer als Nebenprodukt erhalten, bei Verwendung von Katalysatoren mit höherer wasserabspaltender Wirkung in sehr kleinen Mengen, in anderen Fällen in größeren Mengen.

Die Bildung der Kohlenwasserstoffe aus Dimethyläther könnte so erklärt werden, daß primär ein Zerfall eintritt nach:

$$CH_3OCH_3 \xrightarrow{\text{EOKO}} CH_4 + CO + H_2$$

und dann entweder Kohlenoxyd und Wasserstoff sich entsprechend der Isosynthese zu verzweigten Kohlenwasserstoffen umsetzen,

Gegen diese Annahme sprechen die Versuche, bei welchen Äthyläther-Wasserstoffgemische (1 : 4) analogen Bedingungen unterworfen wurden. Der Äthyläther wird in der Hauptsache entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_5OC_2H_5 + CO = 2\ CH_4 + \frac{1}{2}\ C_2H_4$$

aufgespalten, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen, Äthan sowie auch Propylen und Butylen werden erhalten, aber kein Isobutan (das bei der Dimethyläthersynthese, wie bei der Isosynthese, Hauptprodukt war) und kein Isobutan, wie bei der Dimethyläthersynthese der Isobutan war, indem ferner der Kohlenoxyd entstanden, auch kein CO auch bei den Äthyläther-Wasserstoffversuchen entstehen, trotzdem die entstandenen Kohlenoxyd und der verbrauchten Wasserstoff die Äthylwasserstoffe bis nicht entstanden sind, kann daraus erklärt werden, daß der Verschlußmut des Kohlenoxyds

zu niedrig war für einen Ablauf der Isosynthese. Dies dürfte aber in entsprechender Weise auch für die Dimethyläthervorsuche gelten.

Es wurde daher versucht, ein Reaktionsschema aufzustellen für die Bildung von iso-Buten bzw. iso-Buten aus Dimethyläther unter Vermeidung des Weges über eine intermediäre Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Ein Molekül Dimethyläther liefert unter Wasserabspaltung Äthylen, das mit einem zweiten Dimethyläthermolekül unter Abspaltung eines zweiten Wassermolekils iso-Buten bildet, das seinerseits mit dem vorhandenen Wasserstoff zu iso-Butan hydriert wird oder Polymerisations- und ähnliche Reaktionen eingeht. Der besonders energisch dehydratisierend wirkende Katalysator und die verhältnismässig hohen Reaktionstemperaturen dürften die Annahme eines derartigen Reaktionsverlaufes rechtfertigen.

$$CH_3\,O\text{-}CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2C\text{=}CH_2 \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C\text{=}CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

Neben den oben angeführten Gründen erhielt die Hypothese eines derartigen Verlaufes der Umsetzungen nachträglich eine Stütze durch Untersuchungen, bei welchen im Mülheimer Kohlenforschungsinstitut auf Grund der oben dargelegten Theorie geprüft wurde, welche Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Methanol entstehen. Es waren neben Dimethyläther, Methan und anderen, auch flüssigen, Kohlenwasserstoffen wieder iso-C_4-Kohlenwasserstoffe entstanden[47]. Auch hier führte die analoge Umsetzung mit Äthylalkohol nicht zu iso-Buten oder iso-Butan.

An dieser Stelle sei auch auf zwei alte, später wenig beachtete Arbeiten hingewiesen, die eine von Sernagiotto[48], der bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Methanol unter stürmischer Reaktion ebenfalls gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe erhielt und eine andere von Ostrowalowski und Kielbasinski[49], nach welcher beim Überleiten von Äthyläther oder auch Monochloräthyläther über erhitztes Aluminiumoxyd unter den Reaktionsprodukten Butadien gefunden wurde.

Neben dem angeführten Bildungsweg über Dimethyläther kommt für die Entstehung von iso-Buten auch eine Bildung über den iso-Butylalkohol, [illegible] in Frage. Aber auch bei einem derartigen Reaktionsverlauf [illegible] Dimethyläther als Zwischenprodukt [illegible]. Das gleiche gilt für die Bildung von iso-Propylalkohol:

Die Wasserabspaltungsreaktionen sind druckunabhängig oder sollten durch ein Arbeiten bei niedrigen Drucken erleichtert werden. Nach Lashiff [illegible] verzögert erhöhter Druck die Dehydratisierung von Alkoholen. Er erhöht die Temperatur, bei welcher dieser einsetzen kann, begünstigt die Überbildung und hält die Bildung von Kohlenwasserstoffen hintan. Denn trotzdem die Isomerisation bei hohen Drucken durchgeführt werden kann, darin durch die Primärreaktion, die Alkoholbildung und die Kohlenwasserstoffbildungsreaktionen verursacht wird, denn aber auch die Dimethyläther an Thoriumhalogenaten durchgeführten Versuche nur bei hohen Drucken zu günstigen Ergebnissen führten, könnte, als Folge von Adsorptionserscheinungen, durch den Versuch zu erklären sein, daß bei niedrigen Drucken [illegible] Reaktionen in den Vordergrund treten.

[illegible]

det werden. Da Thoriumoxyd bei der Temperatur der Isosynthese die Einstellung der Isomerisierungsgleichgewichte von Olefinen begünstigt, 45) es andererseits aber kein guter Hydrierungskatalysator ist, könnte angenommen werden, dass in manchen Fällen die Isomerisierung der gebildeten Olefine schneller verläuft als ihre Hydrierung zu Paraffinen. Würde man ferner entsprechend dem unter II.1. gesagten annehmen, dass es am Thoriumoxyd nach Absättigung der Olefine mit Wasserstoff zu keiner Isomerisierung der Paraffine kommt, dann müsste sich die Zusammensetzung der Paraffine aus der Gleichgewichtszusammensetzung der entsprechenden Olefine herleiten. Um dies zu prüfen, wurden in Tafel 4 für den Fall des Hexans einander gegenübergestellt: 1.) die Zusammensetzung der Hexane entsprechend der Annahme, dass sich das Isomerisierungsgleichgewicht der Hexene bei 42o° eingestellt (interpoliert zum Werten, die bei 398 und 44o° erhalten wurden) und sich dieselben mit Wasserstoff abgesättigt haben, ohne dass es zu einer nachträglichen Isomerisierung der Hexane gekommen wäre. 2.) Eine durchschnittliche Zusammensetzung der Hexanfraktion der Isosynthese. 3.) das Isomerisierungsgleichgewicht der Hexane entsprechend Abb. 2o 4).

Tafel 4.

[illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0	[illegible]
[illegible]	1o - 15	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0	[illegible]

Dass es zu keiner Gleichgewichtseinstellung der Olefine gekommen ist, beweist vor allem auch das 2-Methylpentan. Das entsprechend in 3-Stellung methylierte Olefin ist im Gleichgewicht der Olefine bei 42o° zu 8o - 9o % (bei etwas niedrigeren Temperaturen zu über 9o %) enthalten, während unter den Reaktionsprodukten der Isosynthese das Gemisch der hydrierten C_6-Kohlenwasserstoffe nur 2o % 3-Methylpentan enthält. (1o-2o)

Entsprechendes gilt für die anderen Kohlenwasserstofffraktionen. Im Gleichgewicht n-Buten - iso-Buten sind beispielsweise bei 42o° neben 54% n-Buten nur 46% iso-Buten vorhanden[71], während bei der Isosynthese (vgl. Tafel 4b) rd. 9o % der C_4-Fraktion verzweigter Natur sind.

Der Einstellung von Isomerisierungsgleichgewichten primär gebildeter Olefine scheint somit keine Bedeutung zuzukommen.

Die Tatsache, dass bei der Dehydratisierung höherer Alkohole an Thoriumoxyd Olefine entstehen, deren Zusammensetzung den Isomerisierungsgleichgewichten entsprechen, während dies bei der Isosynthese nicht der Fall ist, deutet sogar darauffhin, dass die Kohlenwasserstoffe der Isosynthese nicht aus den entsprechenden Alkoholen über eine Dehydratisierung entstanden sind.

S. Goldwasser und H.S. Taylor[74]) haben beispielsweise Hexanol-1 an Thoriumoxyd bei 398° dehydratisiert, in einem Fall (a) mit einem Hexanoldurchsatz von 22,5 ccm je/Std und 1o g Katalysator und im anderen Fall (b) mit einem Durchsatz von 3,1 ccm je/Std und 1o g Katalysator. Die bei den beiden Versuchen erhaltenen Reaktionsprodukte bringt Tafel 4f.

Tafel 4f

Dehydratisierung von Hexanol an Thoriumoxyd bei 398°.

	a	b
ccm/Std./ 1o g Katalysator	22,5	3,1
Hexen-1	3o	0
2-Methylpenten-2	15	0
3-Methylpenten-2t	35	9o
4-Methylpenten-2t	5	0
Polymere	15	1o

Im Falle a), bei kurzer Aufenthaltsdauer des reagierenden Gemisches am Thoriumoxyd war ein Gemisch der verschiedensten Hexene, u.a. auch Hexen-1, entstanden, während nach längerer Berührungszeit Isomerisierung eintrat unter, abgesehen von 10 % Polymeren, ausschliesslicher Bildung von 3-Methylpenten.

Gegen die Annahme, dass die höheren Kohlenwasserstoffe der Isosynthese jeweils über eine Dehydratisierung der entsprechenden Alkohole entstanden sind, spricht auch die Tatsache, dass unter den Reaktionsprodukten bis 300 at Alkohole mit 5 oder mehr Kohlenstoffatomen, wenn überhaupt, nicht in merklichen Mengen gefunden wurden.

III. Kommt bei der Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe (C_5 und höher) Polymerisations-, Alkylierungs- und Zyklisierungsreaktionen besondere Bedeutung zu?

Als die Grundstoffe dieser Umsetzungen fungieren in erster Linie die primär gebildeten C_2 - C_4-Kohlenwasserstoffe. Unter den Druck- und Temperaturbedingungen der Isosynthese neigen die ungesättigten Vertreter dieser Kohlenwasserstoffe bekanntlich stark zur Polymerisation. Diese kann zurückgedrängt werden zu Gunsten von Alkylierungsreaktionen [72], wenn, was bei der Isosynthese der Fall ist, die Konzentration der Olefine niedrig gehalten wird. Von den in Frage kommenden Olefinen neigt das iso-Buten, das bei der Säurealkylierung am leichtesten reagiert, auch am stärksten zu Polymerisationsreaktionen. Gegenüber den Paraffinen ist hingegen unter den Bedingungen der thermischen Alkylierung das Äthylen am reaktionsfähigsten. Während bei der Säurealkylierung als paraffinischer Partner nur ein Kohlenwasserstoff mit tertiären Kohlenstoffatom, insbesondere das Isobutan, in Frage kommt, reagieren unter den Bedingungen der thermischen Alkylierung auch Propan und n-Butan. Es sind beispielsweise folgende Umsetzungen möglich:

Äthylen + Propan → iso-Pentan
Äthylen + n-Butan → 3-Methylpentan
Äthylen + iso-Butan → 2,3-Dimethylbutan
2-Methylpentan
2,2-Dimethylbutan

Propylen + Propan → 2,3-Dimethylbutan
2-Methylpentan

Da es auf Grund der bisherigen Darlegungen nicht wahrscheinlich ist, dass die höheren Kohlenwasserstoffe der Isosynthese durch Isomerisierung primär gebildeter geradkettiger Kohlenwasserstoffe entstanden sind, noch dass sie jeweils über die entsprechenden Alkohole durch Wasserabspaltung gebildet wurden, ist anzunehmen, dass derartigen Kohlenwasserstoffaufbaureaktionen, die direkt zu den erhaltenen verzweigten Produkten führen können, wesentliche Bedeutung zukommt.

Der Mechanismus der Bildung der verzweigten Kohlenwasserstoffe durch Alkylierung, beispielsweise der verzweigten Hexane durch Äthylierung von iso-Butan wurden verschiedentlich diskutiert. Während Ipatieff 75) es für wahrscheinlich hält, dass das Äthylen sich an das tertiäre Kohlenstoffatom anlagert unter primärer Bildung von 2,2-Dimethylbutan, vertreten Caesar und Francis 74) sowie Koch und Richter 37) die Ansicht, dass von den beiden doppelt methylierten Butanen das 2,3-Dimethylbutan zunächst gebildet wird.

Dies ist auch im Rahmen der Isosynthese wahrscheinlich, da von den beiden Butanen das in 2,3-Stellung methylierte in weit überwiegendem Maße entsteht, obwohl das 2,2-Dimethylbutan gleichgewichtsmässig in grösseren Mengen vorhanden sein müsste. Man muss somit annehmen, dass primär [illegible]

[illegible]

der Mitte.

Aus n-Hexan entsteht Benzol, beispielsweise aus Di-isobutyl, p-Xylol und aus Di-isoamyl m-Methyl-isopropylbenzol. Ebenso bei der Isosynthese n-Hexan nicht entfällt, wurde kein allgemeinen Benzol nicht gefunden, wohl aber Toluol, Xylole, Hexamethylbenzol und andere zyklische Kohlenwasserstoffe, insbesondere auch die entsprechenden Naphthene. Ähnliche Umsetzungen wie die des Di-isoamyls führen zu Kohlenwasserstoffen der Terpenreihen. Da eine grosse Anzahl der so gebildeten Kohlenwasserstoffe unter den Bedingungen der Isosynthese zu Isomerisierungsreaktionen befähigt ist, so sei hier nur auf das in den letzten Jahren näher untersuchte Gleichgewicht zwischen n-Hexan und 2-Methylcyclopentan hingewiesen, das bei den Temperaturen der Isosynthese fast völlig auf Seite des unter den Reaktionsprodukten der Synthese in grösseren Mengen beobachteten 2-Methylcyclopentans liegt.

Das Verhältnis von Naphthenen zu Aromaten entspricht Gleichgewichtsverhältnissen. Bei 450° liegen diese (unter den Bedingungen der Synthese) auf Seite der Naphthene, bei 500° auf der der Aromaten. Dass das Verhältnis Paraffine zu Olefinen sich mit sinkender Temperatur zu Gunsten der Olefine verschiebt, kann mit der mit sinkender Temperatur geringer werdenden Hydrieraktivität des Thoriumkatalysators erklärt werden.

Zum Schluss seien noch einmal die bei niedrigen Temperaturen, d.h. unterhalb 400° als Nebenprodukt der Synthese anfallenden schmierölähnlichen Kohlenwasserstoffe erwähnt. Ihr Auftreten ist das Ergebnis von bei niedrigen Temperaturen begünstigten Polymerisationsreaktionen.

10.) Kapitzescu u. Drăgan, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, B, 1892 (1933).- Grignard u. Stratford, C. r. Acad. Sci. Paris 178 219 (1924).- Ipatieff u. Grosse, Ind. Engng. Chem. 28, 461 (1936).- Glasebrook, Phillips u. Lovell, J. Amer. chem. Soc. 58, 1944 (1936).- Calingaert u. Beatty, J. Amer. chem. Soc. 57, 956 (1935).- Calingaert u. Beatty, J. Amer. chem. Soc. 58, 51 (1936).- Moldawsky, Kobilskaia u. Livschitz, J. Gen. Chem. (USSR) 5, 1791 (1935).- Montgomery, McAgnur u. Franks, J. Amer. chem. Soc. 59, 1768 (1937).- Petrov, Meshcheriakov u. Andrejew Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1 (1935).

11.) Kalle u. Bingemann, Elektr. Chim. ind. appl. 14, 217 (1932).- Tôkura, Tatui u. Binino, J. Soc. chem. Ind. Japan 43, 82 B (1940).

12.) Kohn u. Hilbrath, Brennstoff-Chem. 21, 197 (1940).- Krauss Fischer u. Weinreiter, Brennstoff-Chem. 21, 215 (1940).-

13.) Dobrjanski, Refer. Chem. Ztrbl. 1926 I, 220.- Universal Oil Products Co., Laboratory Test. Methods for Petroleum and its Products, S. 167 (1937).

17.) Treadwell u. Tanner, Helv. chim. Acta 2, 601 (1919).- Kapitza u. Müller, Öl u. Kohle/Erdöl u. Teer 14, 996 (1938).- Murd u. Fairris, J. Amer. chem. Soc. 55, 4902 (1933).- Murd u. Fairris, J. Amer. chem. Soc. 56, 1812 (1934).- Norton u. Bechler, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 12, 251 (1940).

[illegible] Die Katalyse, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. Leipzig, S. 21, S. 707 u. 708 (1927).- O. Hahn u. Ernstner (Wenzel v. phys. Chem. A 176, 209 (1936).

[illegible] Brückner u. Reichelsdorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 699 (1934).

[illegible] Fisch u. Hilbrath, Brennstoff-Chem. 21, 197 (1940).-

[illegible] Siehe Titel 12).

[illegible] Fischer u. Hilbrath u. Weinreiter, Chem. Fbr. 14, 387 (1941).

Pétart, Chim. et Ind. 13, 179 (1925)
Prolich u. Lewis, Ind. Engng. Chem. 20, 285 (1928)
Brown u. Galloway, Ind. Engng. Chem. 20, 900 (1928)
Prolich, Penske, Taylor u. Southwick, Ind. Engng. Chem. 20, 1327 (1928)

46.) Prolich, Penske u. Quisch, Ind. Engng. Chem. 20, 694 (1928)
47.) Sabatier, Die Katalyse in der org. Chemie, Leipzig 1927, S. 198
Dohse, Z. physikal. Chem. B 8, 159 (1930)
48.) Brown u. Galloway, Ind. Engng. Chem. 21, 510 (1929)
Gion, J. chem. Soc. (London) 1942, 585
49.) H. Pichler, Brennstoff-Chem. 24, 27 (1943)
H. Pichler, Brennstoff-Chem. 24, 39 (1943)
50.) Franz Fischer, Umwandlung der Kohle in Öle. Verlag Borntträger, Berlin, S. 338 (1924)
51.) Mittasch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59 I, 13 (1926)
52.) K. Prolich u. D.S. Cryder, Ind. Engng. Chem. 22, 1051 (1930)
53.) Parks u. Huffmann, The Free Energies of Some Organic Compounds 1932, S. 224
24 54.) Gmelin-Krauß, Handb. d. anorg. Ch. VI Abt. 1, S. 157 (1928)
25 55.) Montgomery, Wo Aiken u. Franks, J. Americ. chem. Soc. 61 1717 (1939)
26 56.) Schuit, Hoog u. Verheus, Recueil trav. chim. Pays-Bas 59, 793 (1940)
27 57.) H. Koch u. H. Richter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 77, 127 (1944)
28 58.) Rossini u. Prosen, J. Americ. chem. Soc. 62, 2250 (1940)
Rossini, Prosen u. Pitzer, Chem. Reviews 27, 39 (1940)
Rossini, Prosen u. Pitzer, J. Res. Nat. Bur. Standards, Vol 27, December 1941
29 59.) Sabatier u. Mailhe, Ann. Chim. (8) 20, 341 (1910)
30 60.) Hoover u. Ridgel, J. Americ. chem. Soc. 49, 116 (1927)
31 61.) Taylor, J. physic. Chem. 30, 145 (1926)
Schwab, Katalyse, Berlin, S. 184 (1931)
32 62.) Bucher u. Vicker, Naturw. 32, 161 (1944)
33 63.) Sabatier, Die Katalyse, S. 217 (1927)
34 64.) Goldwasser u. Taylor, J. Americ. chem. Soc. 61, 1751 (1939)
Anissimow, Chem. Zentr. 1940, I, 2933
35 65.) Goldwasser u. Taylor, J. Americ. chem. Soc. 61, 1762 (1939)
36 66.) Komarewsky, Riesz u. Taylor, J. Americ. chem. Soc. 61, 2525 (1939)
37 67.) H. Koch u. Mitarb., Unveröffentl. Arbeit aus dem KWI für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr
38 68.) Bernagliotta, Gazz. chim. ital. 44, I, 587
Referat: Chem. Zentr. 1914, II, 1034
39 69.) Petrowsalowski u. Kielbasinski, Chem. Zentr. 1914, I, 2155
40 70.) Ipatiew, J. Soc. Phys. Chim. Russe 36, 786, 819 (1904), 38, 63, 92 (1906)

Sabatier, Die Katalyse, S. 215, Nr. 711 (1927)

41.) Serebriakow u. Frost, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ. Chimtscheski Shurnal Seer. A. Shurnal obschtschei Chimii) 7, 122 (1936)

H. Koch u. H. Richter, Öl u. Kohle 40, 231 (1944)

42.) Frey u. Hepp, Ind. Engng. Chem. 28, 1439 (1936)

Wuttke u. Frey, Refiner-natur. Gasoline Manufacturer 18, 486 (1939) u. Nat. Petrol. News 31, R 502 (1939)

43.) Ipatieff, Chim. et Ind. 42, 215 (1939)

W. Scheer, Feuerungstechn. 29, 273 (1941)

44.) Chaar u. Francois, Ind. Engng. Chem. 33, 1426 (1941)

45.) Kassatky u. Flatz, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1862 (1936)

Moldawski u. Kamusher, C.R. Acad. Sci., U.R.S.S. 1936, I, 355

Referat: Chem. Zentr. 1936, II, 2339 u. 1937, II, 1546

Univ. Prod. Co.-USA, Ital. P. 351078, 352747 (1937)

Moldawski u. Mitarbeiter, Chem. Zentr. 1938, II, 2623

Karabor u. Mitarbeiter, Chem. Zentr. 1938, II, 2655

H. Koch, Brennstoff-Chem. 20, 1 (1939)

Coldwater u. Taylor, J. Americ. Chem. Soc. 61, 1766 (1939)

Komarewsky u. Riegel, J. Americ. Chem. Soc. 61, 1524 (1939)

Kolinsky, Kassatky, Liberman, Lossik, Flatz u. Kamusher, Chem. Zentr. 1940, II, 3459

46.) Komitzescu u. Centurriari, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1097 (1933)

Glasstone u. Lovell, J. Americ. Chem. Soc. 61, 1717 (1939)

Shingo Ando, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) Bind. 42, 322 B-24 B. (Sept. 1939)