

D. 1926/27.

Herrn Professor **M a r t i n**
 Dr. **H a g e m a n n**

100053
 001403

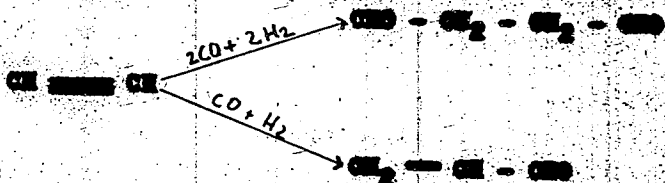
Schriftl. Versuchs zur CO-Hydrirung bei Normaldruck und erhöhten Druck in der Gas- und Flüssigphase unter Zugabe von C_2H_2 . (Vorläufiger Bericht).

1. Teil: Normaldrucksynthese in Gegenwart von Acetylen.

Die Ergebnisse bei der CO-Synthese, bei der mit Erfolg an Olefine unter Druck Wassergas - CO/H_2 - angelagert wird unter Bildung von Aldehyden und anderen Sauerstoffhaltigen Verbindungen, haben auf Anregung von Herrn Prof. Martin Veranlassung zur Untersuchung der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit dreifacher Bindung - speziell Acetylen - mit Wasser- bzw. Synthesegas. In der Verlauf der CO-Synthese sich formelmäßig etwa so darstellt:



so bestand die Ansicht, bei Verwendung von Acetylen zu Verbindungen von etwa folgendem Typus zu gelangen:



Ferner war die Möglichkeit vorhanden, daß in der Gas- und Flüssigphase verschiedene Ergebnisse erhalten werden konnten.

Es ergaben sich daher vier verschiedene Versuchsergebnisse:
 1. Die Synthese mit Wasser- bzw. Synthesegas bei Normaldruck in der Gasphase, 2. dasselbe bei erhöhtem Druck, 3. die Synthese bei normal oder schwach erhöhten Drucken in der

10001404

Flüssigphase und 4. wie 3. bei Drucken beispieldrucke über 20 atü und höher, alles unter Zusatz von Acetylen. Ergebnisse liegen bisher vor über 1. 3. und 4., über 1. soll nachher berichtet werden, während über 3. und 4. in Kürze später mitgeteilt werden kann.

Die Versuche in der Gasphase bei Normaldruck wurden in einem senkrecht stehenden - ursprünglich für Arzentsäurezwecke gebrauchten - 1,30 m langen Ofen durchgeführt. Auf ein Eisenrohr von ca. 40 mm l.W. war, nach Isolation mit Glimmer, die Heizwicklung in 4 Abschnitten zu je 12 cm aufgewickelt worden. Jeder Sektor konnte für sich geregelt und gemessen werden, so daß auch ein mehrstufiger Betrieb möglich war, soweit eine solch kleine Apparatur etwas derartiges überhaupt zuläßt. Als Reaktionsrohre dienten zunächst Glasrohre von 30 mm l.W. - erst in jüngster Zeit warden aus bestimmten Gründen wie Kontaktregenerierung bei erhöhten Temperaturen, Wärmehaushalt usw. Eisenrohre verwendet -, durch die von oben nach unten ein Siliziumnitrohr führte, in dem sich 4 Thermoelemente befanden. Gemessen wurde jeweils auf der Mitte jedes Heizabschnittes. Das vorhandene Nutzvolumen belief sich auf ca. 750 cm³, zwei dieser Ofen wurden für die folgenden Versuche eingesetzt.

Während in einem Ofen anfänglich einige orientierende Versuche mit C_2H_4 als Zusatzgas gefahren wurden - die aber im wesentlichen das gleiche Ergebnis zeigten wie die Gas-Synthese bei starkem Druck, also beispieldrucke starke Aldehyd- und Alkoholbildung - stießen die Versuche mit C_2H_4 -Zugabe sofort auf eine Schwierigkeit, die auch im weiteren Verlauf der Untersuchungen immer wieder beobachtet werden konnte, und zwar sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase. Durch den Zusatz von C_2H_4 findet der Beginn der Kontraktion - und damit das Anspringen des Kontaktes überhaupt - bei erheblich tieferer Temperatur statt als ohne Acetylen. Da z.T. der Reaktionsbeginn bei 120° - 130° beobachtet wurde, mußten die ersten Versuche stets schon nach kurzer Zeit infolge Rohrverstopfung durch Kohlenstoffabscheidung abgebrochen werden, da die Wärmeentwicklung auch durch Erhitzen nicht zu

kompensieren war und die Reaktions Temperatur in einigen Fällen innerhalb von 15 - 20 Minuten auf über 300° anstieg. Da nun wenigstens einen Teil der Reaktionswärme abzuführen, wurde in weiteren Verlauf der Untersuchungen der Kontakt mit Inertmaterial gemischt, und zwar sowohl in Verhältnis 2 Vol. Kontakt : 1 Vol. Inertmaterial als auch in Verhältnis 1:1. Warum sich diese Anordnung in der Praxis bewährt hat, ist ohne weiteres nicht zu sagen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß ein Überspringen der Wärme eines überhitzten Kontaktes auf ein benachbartes, von dort wieder auf das nächste usw., also eine Art thermischer Kettenreaktion, die man auch als Flammen bezeichnen könnte, unterbrochen und verhindert wird. So gelang es daher, auf einfache Weise - wenigstens in Versuchsbetrieb - die Schwierigkeit eines Durchschlagens der Reaktions Temperatur zu beheben. Möglicherweise kommt allerdings dem Inertmaterial bei der Synthese noch eine besondere Bedeutung zu, doch sind die Versuche darüber bisher nicht ganz eindeutig.

Bevor auf die erhaltenen Ergebnisse eingegangen wird sei schon hier vermerkt, daß mit C_2H_2 als Reaktant der Verlauf der Synthese ein völlig anderer ist, als mit C_2H_4 , oder bei gewöhnlichen Bedingungen ohne eine 3. Reaktionskomponente.

Fällt bei der Normaldrucksynthese mit Wasser- oder Synthesegas unter Verwendung von Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakten ein vorwiegend aus paraffinischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch an, so enthält das Reaktionsprodukt bei Zugabe von C_2H_2 während der Synthese, wie oben erwähnt, bedeutende Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen, beispielsweise Aldehyde und Alkohole. Vielmehr ganz anders sind die Elemente bei Zusatz von C_2H_2 beschaffen. Überraschenderweise entstehen bei Normaldruck nicht die im Anfang diskutierten Al- bzw. ungesättigten Aldehyde oder Alkohole, sondern die Reaktion nimmt einen neuen, noch nicht völlig geklärten Verlauf. Es entstehen nämlich jetzt vorwiegend olefinische Kohlenwasserstoffe und nur ganz geringe Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen. Der Sauerstoffgehalt des Reak-

Kohlensäure - die Siedehausiffer liegt meistens zwischen 230 und 260° - beträgt je nach der Höhe des C_2H_2 -Sauerstoffes zwischen 40 und 80 %. Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchs-
ergebnissen ist es anscheinend nicht sehr wesentlich, ob Wasser-
gas oder Synthesegas Verwendung findet; unter sonst
gleichen Bedingungen sind die Gasbildung nicht erheblich
voneinander verschieden. Aus versuchstechnischen und analyti-
schen Gründen wurde mit nicht sehr hoher Konzentration gefahren
- meistens bis zu 40 %, aber auch weniger - wobei sich zeigte,
daß das Acetylen mit in die Reaktionsprodukte eingeht, wird,
dann in Gasen waren weder C_2H_2 noch C_2H_4 und C_2H_6 nachweisbar.
Die Reaktionstemperaturen betragen im Mittel 170 - 185°.

Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit 3 und
4 C-Atomen kann, was die Menge und Konstitution anbetrifft,
bisher nur wenig gesagt werden. Zeitweilig war die Gasbil-
dung überhaupt sehr gering - speziell bei Konzentrationen von
40 % und tiefer - andererseits liegen einige Versuche vor,
die eine Gasbildung eindeutig erkennen lassen.

Weiterhin wurde versucht, einen Teil des Acetylens
durch Äthylen zu ersetzen. Konnte man erwarten, daß hierbei
sowohl sauerstoffhaltige Verbindungen als auch olefinische
Kohlenwasserstoffe auftreten würden, so ergaben die Versuche
eine neue Überraschung: bei 5 % C_2H_2 - und 5 % C_2H_4 -Sauerstoff waren
praktisch keine sauerstoffhaltigen Verbindungen nachweisbar.
Dagegen trat - im Vergleich zu den Versuchen, die mit 5 %
 C_2H_2 gefahren wurden - eine erhöhte Gasbildung
ein. Über die Art der bei C_2H_2 und bei $C_2H_2 + C_2H_4$ entstehenden
Kohlenwasserstoffe kann noch nichts Näheres gesagt werden.
Die analytische Bearbeitung wird längere Zeit in Anspruch
nehmen. Die Versuche wurden nach verschiedenen Richtungen
fortgesetzt.

Die nachstehende Tabelle bringt eine erste Übersicht
über die bisher durchgeführten Versuche. Sie stellt einen
Auszug der erhaltenen Ergebnisse dar. Auf die Wiedergabe von
Einzelheiten muß zunächst noch verzichtet werden.

Wie man sieht, genügen schon kleine Mengen C_2H_2

- ca. 2,5 - 3 % - um den Olefingehalt des Gesamtproduktes
bedeutend zu steigern, man erhält auf diese Weise im Durchschnitt
ca. 45 - 50 Vol.-% Olefine, bei einer Nischtemperatur von
200 - 250°. Der Prozentgehalt an Olefinen - errechnet aus
Nischtemperatur und Jodzahl - ist in fast allen Fällen
höher. Zwei Faktoren können hierbei eine Rolle spielen:
nach der Kettwinkel Methode besteht die Möglichkeit, daß
infolge von Polymerisation eines Teiles der Olefine der in
H₂SO₄ lösliche Anteil sinkt, wodurch sich eine Zunahme der
gesättigten Kohlenwasserstoffe ergibt. Der Olefingehalt würde
also nach dieser Methode zu tief gefunden. Dieser ist es
aber nicht ausgeschlossen, daß bei der Jodzahlbestimmung
eine teilweise Substitution eingetreten sein kann, besonders
wenn verzweigte Paraffine vorhanden sein sollten. In diesem
Falle ergäbe sich eine zu hohe Jodzahl; der Olefingehalt
würde also zu hoch gefunden. Schließlich könnten evtl. noch
verwendete Diolfine als Erklärung für eine zu hohe Jodzahl
dienen, da jede Doppelbindung 1 Mol Jod bindet. Analytische
Methoden zur Klärung dieser Diskrepanz sind in Vorbereitung.
Denn eindeutig wird der Olefingehalt

bei HERZOG O₂N₂-Reaktionen, wie aus der Tabelle klar hervorgeht.
Bei 10 % Acetylengehalt im Reaktionsgemisch - Substrat -
werden nach Kettwinkel 60 % Olefine erhalten, steigert man
die O₂N₂-Menge auf 25 Vol.-% anteilmäßig, so resultieren bei
Anwendung von Wassergas 90 Vol.-% Olefine. Allerdings mußte
gerade dieser Versuch eine etwas andere Vorbehandlung der
Gesamtschmelze des Flüssigkohlensäure in dem Bereich
Kohlensäure, künstlich an der hohen Molare von
0,216 und daran, daß bis 200° nur 20 Vol.-% vorhanden sind.
Ob hier ein spezieller Effekt vorliegt, kann z.Zt. noch nicht
gesagt werden. Der Kontakt war schon ziemlich alt, als er für
diesen Versuch eingesetzt wurde, ob das Ergebnis reproduzier-
bar ist bzw. die Werte darstellt, sind noch geprüft werden.
Auch wurde bei diesem Versuch das Acetylen nicht vorher auf-
gearbeitet und in die Reaktionsprobe eingeleitet wie sonst.

Der Effekt einer gleichmäßigen Zugabe von O₂N₂
und C₂H₂ ist aus 2 Beispielen ersichtlich. Bei Wassergas wird

mit 10 % praktisch derselbe C-Gehalt erreicht wie mit 25 % C_2H_2 . Bei Synthesegas sind die Fremdgehalte an ungesättigten Kohlenwasserstoffen des mit 5 % C_2H_2 + 5 % C_2H_4 - Zusatzen geführten Versuches annähernd dem des mit 10 % C_2H_2 -Zusatz geführten Versuches gleich. 5 % C_2H_2 allein ergeben bei Synthesegas einen erheblich geringeren C-Gehalt. Die geringe Menge der vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen ist in allen Fällen zu beachten. Die CO-Gehalte dürften teilweise etwas überhöht sein, da in dem meisten Messingrohr Spuren von Blei festgestellt werden konnten, wodurch eine ^{katalytische} Veresterung des Hydroxyamins eintritt, das zur Identifizierung von CO-Gruppen verwendet wird. Hierdurch wird eine "scheinbare" CO-Zahl vergrößert.

In dem angegebenen Verfahren ist einige Male Acetatierungskontakt als Inertmaterial angegeben worden. Manches spricht dafür, daß auch das verwendete Inertmaterial einen Einfluß auf den Gang der Synthese ausübt. Die erhaltenen Ergebnisse sind allerdings noch zu unsicher, als daß man Gewisseres darüber angeben könnte. Die Versuche werden jedoch auch in dieser Richtung fortgesetzt, es ist beabsichtigt, außer Inertmaterialien noch ^{katalytisch wirksame} Substanzen, die bei anderen Verfahren Verwendung finden, auf ihre Eignung zu prüfen.

Heuer *Höy*

