

27. April 1942.

J.-Nr. 42/4/12.

Berren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts

50.7.42
550/11

Betrifft: 3. Bericht über den Zusatz von Acetylen bei der Kohlenoxydhydrierung.

Nachdem im 1. und 2. Bericht über die Ergebnisse der CO-Hydrierung in der Flüssigphase bei geringem und hohem Überdruck, sowie in der Gasphase bei Normaldruck berichtet worden war, soll nachstehend über einen Einzelversuch kurz berichtet werden, der das Problem der CO-Hydrierung mit Acetylenzusatz in der Gasphase unter Druck behandelt. Der Ofen ist bereits beschrieben, die Bedingungen waren folgende: Sygas mit 5 % C₂H₂, 5 atü, Kontaktbelastung (auf Normaldruck umgerechnet) 1 l. Sygas pro g Kobalt und Stunde. Kontakt ohne Zuschlag von Inertmaterial. Reaktionstemperaturen ca. 175 - 200°C.

Über die Gasole kann nichts gesagt werden, da diese nur teilweise aufgefangen und nicht weiter untersucht wurden. Analysiert wurde lediglich das Flüssigprodukt, das folgende Konstanten aufwies:

D₂₀ 0,782, J.Z. 50, S.F.Z. 175°
Siedeanalyse: 5 % = 90°C, 50 % = 175°C, 90 % = 300°C.
CO.Z. 63, O.H.Z. 69, N.Z. 22, V.Z. 35.

Im Gegensatz zu normalen Versuchen in der Gasphase treten hier sauerstoffhaltige Verbindungen in größerem Umfange auf. Damit nähert sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in etwa derjenigen der CO-Hydrierung mit Äthylenzusatz. Bringt man die einzelnen Konstanten in Beziehung zur Siedekennziffer, so würde sich - allerdings nur angenähert - ungefähr folgende Zusammensetzung ergeben:

Aldehyde und Ketone	ca. 15 %
Alkohole	" 15 %
Säuren	" 3 %
Ester	" 2 %
Kohlenwasserstoffe	" 65 %
andere sauerstoffhaltige Verbindungen ?	

Ein Versuch, Näheres über die Einzelbestandteile zu erfahren, gelang nur teilweise. Aus der Gesamtmenge von 235 cm³ Reaktionsprodukt wurden zunächst die Aldehyde mittels Bisulfitextraktion entfernt. Eine kleine Menge von Aldehyden blieb allerdings zurück, kenntlich an einer noch vorhandenen CO-Zahl im Restprodukt und ferner daran, daß anstatt einer Soll-Abnahme von ca. 30 ccm nur eine solche von 20 ccm festgestellt wurde. Eine Regenerierung der Aldehyde aus dem Bisulfitauszug gelang nicht - eine Beobachtung, die zum Teil auch schon früher gemacht werden konnte. Zur Erklärung könnten zwei Ursachen infrage kommen: 1.) Evtl. liegen ungesättigte Aldehyde vor, die sich überhaupt nicht aus Bisulfit zurückgewinnen lassen, 2.) Möglicherweise sind gesättigte Aldehyde mit niedrigem Molekulargewicht vorhanden, die in Wasser löslich sind. Daraus könnten diese allerdings durch Extraktion mittels Chloroform oder Äther isoliert werden, doch wurde im vorliegenden Fall hierauf verzichtet.

Dagegen hatte die anschließende Extraktion der vorhandenen Säuren mit Alkali einigen Erfolg. Nach dem Ansäuern wurden 7 ccm entsprechend ungefähr 3 % des Gesamtproduktes an Säuren erhalten, eine Menge, die gut mit der aus der N.Z. berechneten übereinstimmt. Die anschließende Fraktionierung zeigte allerdings das Vorliegen eines unreinen Produktes - es waren noch geringe Mengen Aldehyde und Alkohole anwesend. Nachgewiesen wurden: Buttersäure, Valeriansäure, Kampronsäure und Önanthsäure geringe Mengen C₈- bis C₁₀-Säuren konnten wahrscheinlich gemacht werden.

Das Restbenzin wurde in der Engler-Apparatur in zwei Fraktionen zerlegt:

- 1.) Fraktion bis 150°
- 2.) Rückstand über 150°.

Folgende Konstanten wurden gefunden:

- 1.) bis 150°:
76 ccm D_{20} 0,728, S.K.Z. 115°
J.Z. 74, O.H.Z. 87, N.Z. 0,6, V.Z. 14,6
- 2.) über 150°:
122 ccm D_{20} 0,786, S.K.Z. 227°
J.Z. 35, O.H.Z. 30, V.Z. 15,5, N.Z. 0,2.

Ungesättigte Säuren konnten nicht gefunden werden, ungesättigte Aldehyde nachzuweisen gelang nicht. Somit müßte die Jodzahl des Restproduktes gegenüber dem Ausgangsprodukt schwach erhöht sein, da nur gesättigte Anteile entfernt wurden. Zu erwarten wäre eine Steigerung von 5 bis auf ungefähr 57. Der Durchschnittswert des Gesamtrestproduktes beträgt aber nur 51. Ob bei der Sulfitwaschung evtl. olefinische Kohlenwasserstoffe in geringem Maße mit entfernt werden, läßt sich vorab nur vermuten. Jedenfalls scheint es in Analogie zu den Versuchen in der Flüssigphase so zu sein, daß ungesättigte sauerstoffhaltige Verbindungen nicht vorhanden sind. Nach der S.K.Z. und J.Z. beträgt der Olefingehalt in der Fraktion bis 150° ca. 30 % (S.K.Z. 115 oder C_7/C_8). Nimmt man an, daß die noch vorhandenen Alkohole ebenfalls gesättigt sind (ihre Menge beträgt nach SKZ. und OHZ. ca. 12 Vol.%) und setzt man diese 12 Vol.% von dem bis 150° siedenden Anteil ab, so erhöht sich der olefinische Anteil im Benzin auf 34,5, d.h., das reine Kohlenwasserstoffgemisch setzt sich aus annähernd 35 Vol.% Olefinen und 65 Vol.% Paraffinen zusammen; dieser gegenüber der Drucksynthese ohne C_2H_2 -Zusatz (ca. 17 - 18 Vol.% Olefine) deutlich erhöhte Wert läßt mit Sicherheit den "olefinisierenden Einfluß" des C_2H_2 -Zusatzes erkennen. (Die V.Z. ist bei vorliegender Rechnung nicht berücksichtigt worden, da die Estermenge höchstens 1 - 2 Vol.% beträgt).

Die gleiche Rechnung mit dem über 150° siedenden Restanteil durchgeführt ergibt, daß hierin immer noch 21 bis

23 Vol.-% Olefine vorhanden sind; nach Abzug der als gesättigt angenommenen Alkohole (O.H.Z. 30) von ca. 8 Vol.-% erhöht sich der Prozentsatz auf 23 - 25 Vol.-% Olefine. Auch hier ist bei Berücksichtigung des Olefingehaltes von Drucksyntheseprodukten bei einer ungefähren S.K.Z. von 227 der olefinsteigernde Einfluß des Acetylenzusatzes unverkennbar.

Eine genaue Bilanz konnte dem Versuch, wie schon erwähnt, nicht beigegeben werden. Immerhin zeigt sich auch hier eine Bestätigung der im 2. Bericht erhaltenen Resultate, auch bei Anwendung von Überdruck. Eine Weiterführung der Versuche ist zunächst nicht vorgesehen, da die erzeugten Produkte keine überragende Wirtschaftlichkeit des Verfahrens in Aussicht stellen und z.Zt. andere sehr dringende Arbeiten vorliegen.

A. Meyer

Durchschrift