

A N G E W A N D T E C H E M I E

Ausgabe B · 20. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 225–256 · September 1948

TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

F o r t s e t z u n g d e r Z e i t s c h r i f t „D i e C h e m i s c h e T e c h n i k“

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Das Synolverfahren Eine neue Synthese aliphatischer Alkohole

Von Dr.-Ing. WILHELM WENZEL, Kirch Göns (Hessen)

Bei einer kritischen Betrachtung der Kohlenwasserstoffsynthese ergibt sich die Aufgabe, einen höheren Anteil des aufgewendeten Gases in das Endprodukt zu überführen und gleichzeitig wertvollere Erzeugnisse zu erhalten. Entsprechende Arbeiten führten zur Entwicklung einer neuen technischen Synthese, die von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen ausgehend Gemische aliphatischer, normaler Alkohole mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen ergibt. Nach Besprechung der chemischen Grundlagen werden auch die betriebstechnischen Erfahrungen bei der Synthese mitgeteilt¹).

Die ersten, industriell nutzbaren Beobachtungen über die Synthese von sauerstoff-haltigen Kohlenstoff-Verbindungen aus Wassergas machten A. Mittasch und Chr. Schneider²), ferner Fr. Fischer und H. Tropsch³) in ihrem sog. Syntholverfahren. Den größten technischen Erfolg, der einstweilen alle anderen Verfahren in den Hintergrund treten ließ, hatte die Methanol-Synthese der I.G.-Farbenindustrie⁴), die bei 200 atü mit Chromoxyd-Zinkoxyd-Katalysator durchgeführt wird. Bei Abwandlung dieser Synthese und Verwendung kondensierend wirkender Kontakte gelang es, in der sog. Isobutylöl-Synthese⁵) höhere Alkohole bis C₅ zu erhalten, während längerkettige kaum in nennenswerter Menge anfallen.

Größte Überraschung brachte in der Kohlenoxyd-Chemie die Kohlenwasserstoffsynthese von Fr. Fischer und H. Tropsch⁶), die bei ihrer Entdeckung ein unerreichtes Beispiel für die Möglichkeit bot, durch Steigerung der Spezifität des Kontaktes den Aufwand der sonst üblichen Mittel wie Druck und Temperatur auf ein Minimum herabzusetzen. Dieses Verfahren lässt sich bei gewöhnlichem wie auch bei Mitteldruck durchführen (10 atü Fr. Fischer und H. Pichler⁷), in welch letzterem Fall ein größerer Anteil an hochmolekularen Produkten anfällt. In beiden Verfahren benutzt die Fischer-Tropsch-Synthese nur Kobalt-Kontakt, also ein in Deutschland seltenes Metall. Auf den Ersatz von Kobalt durch Eisen bei gleichbleibender Apparatur wurde beträchtliche Forschungsarbeit verwendet, auch schon im halbtechnischen Betrieb. Für die Kohlenwasserstoffsynthesen und die Methanol-Synthese lassen sich folgende Gleichungen anschreiben:

	Nutzb. Produkt	Absfall	
Kohlenwasserstoffsynthese mit Kobaltkontakt	6 CO + 13 H ₂ = C ₆ H ₁₄ + 6 H ₂ O (1)		
	168 + 26	= 86	+ 108
Kohlenwasserstoffsynthese mit Eisenkontakt	12 CO + 7 H ₂ = C ₆ H ₁₄ + 6 CO ₂ (2)		
	336 + 14	= 86	+ 264
Methanol-Synthese	6 CO + 12 H ₂ = 6 CH ₃ OH (3).		
	168 + 24	= 192	

Die Gasausnutzung ist für die Kohlenwasserstoffsynthese nach beiden Gleichungen dieselbe. Die in den Synthesewerken benutzte

¹) Die Arbeiten wurden von 1940 bis Anfang 1945 im Ammoniakwerk Merseburg, dem heutigen Chemiewerk Leuna der sowjetischen Aktiengesellschaft für Mineraldünger, durchgeführt. Verf. berichtet hier nur summarisch über das Verfahren. Einzelheiten werden zweckmäßig den Patentanmeldungen entnommen, die nach dem Anlaufen der Patentprüfung bekanntgemacht werden. Die Kriegsjahre und zuletzt die Fliegerangriffe wirkten sich aberst hemmend auf die Ausarbeitung des Verfahrens aus. Bei Besetzung des Werkes im Frühjahr 1945 durch amerikanische Streitkräfte gingen die Unterlagen in die Hände der CIOS (Combined Intelligence Objective Sud-Committee) über.

²) DRP. 293787, 295203 u. a.

³) Brennstoff-Chem. 4, 276 [1923].

⁴) AP. 1558559 u. a.

⁵) EP. 238319.

⁶) Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 830 [1926].

⁷) Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 327 [1939].

Reaktion nach Gl. (1) führt bei praktisch 80%iger Verwirklichung der Gleichung den in Form von Kohlenoxyd eingebrachten Kohlenstoff weitgehend in nutzbare Produkte über und lässt als Nebenprodukt unter starkem Wasserstoff-Verbrauch nur Wasser erscheinen. Dabei ist aber der Wasserstoff noch etwas höher als Kohlenoxyd zu bewerten, da er ja durch Konvertierung mit Wasserdampf erst aus dem primär vorhandenen höheren Betrag an Kohlenoxyd gewonnen werden muß. Über Eisenkontakt wird der Sauerstoff-Gehalt des Kohlenoxydes vorwiegend als CO₂ ausgeschieden, Gl. (2). Nach beiden Gleichungen entstehen aus gleichen Gasvolumina, aber verschiedener Zusammensetzung gleiche Mengen Kohlenwasserstoffe. Die Methanol-Synthese arbeitet ohne Nebenprodukte am wirtschaftlichsten, Gl. (3).

Die I.G.-Farbenindustrie war unabhängig von Fischer-Tropsch selbständige Wege zum Einsatz von Eisenkontakten bei der Kohlenwasserstoffsynthese gegangen. Duftschmidt⁸) erreichte in höheren Synthesöfen mit stückigem, aufgeschichtetem Kontakt und darüberstehendem, flüssigem Syntheseprodukt hohe Gasbelastungen. Dabei wird die Reaktionswärme durch Verdampfen eines Teils des Syntheseprodukts weggeschafft. Michael⁹) löste das Problem der Wärmeabfuhr durch hohe Gasumwälzung: über stückigem Kontakt wird mindestens das 100fache der Eingangs-menge umgewälzt. Die Temperatursteigerung wird jedesmal hinter dem Kontakt durch Kühlung weggenommen.

So interessant und aufschlußreich diese Arbeiten auch sind, ein Hauptnachteil der Kohlenwasserstoffsynthese ist der hohe Gasverbrauch (s. Gl. 1 u. 2) im Gegensatz zum Methanol-Verfahren, das dafür mehr Energie verbraucht. Auf lange Sicht hängt die Konkurrenzfähigkeit der Kohlenwasserstoffsynthese davon ab, ob damit nicht nur Antriebsmittel, sondern chemisch verwertbare Stoffe gewonnen werden können. Ansätze dazu sind bereits in der Verwertung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, des Kogasins und des Paraffins vorhanden, doch ist noch viel Arbeit in der Richtung zu leisten, die im Kriege nicht aufgebracht werden konnte.

Die kritische Betrachtung der Kohlenwasserstoffsynthese stellt dem technischen Forscher die Aufgabe, einen Weg zu finden, der einen höheren Anteil des aufgewendeten Gases im nutzbaren Endprodukt erscheinen lässt und gleichzeitig wertvollere Erzeugnisse liefert. Am meisten Erfolg schien die Synthese von Alkoholen zu versprechen. Die in dieser Richtung unternommenen Arbeiten führten zur Entwicklung der sogenannten Synol-synthese¹⁰).

⁸) F. P. 854617.

⁹) F. P. 855136.

¹⁰) Synol = Syn(thetic)er Alkohol. Die Ausarbeitung des Verfahrens war nur durch die Unterstützung einer Anzahl von Mitarb. möglich, denen ich auch an dieser Stelle dafür danken möchte. Ihr Anteil an dem Verfahren im einzelnen geht aus den Patentschriften hervor, die über das Verfahren angemeldet wurden. Ihre Würdigung muß einer späteren Zeit vorbehalten bleiben.

Allgemeiner Teil

Bei unseren vorangegangenen Arbeiten über die Kohlenwasserstoffsynthese unter Mitteldruck und über Eisenkontakte bei 225 bis 240° waren neben Paraffin- und Oleinkohlenwasserstoffen geringe Mengen von 2—5% an Alkoholen und Estern aufgetreten. Bei Variation der Bedingungen wurde festgestellt, daß der Sauerstoff-Gehalt der entstehenden Produkte um so höher lag, je niedriger die Synthesetemperatur gewesen war. Damit war die Aufgabe gestellt, möglichst aktive und leistungsfähige Kontakte aufzufinden. Sie wurde mit Eisen-Schmelzkontakten durch deren intensivste Reduktion soweit gelöst, daß die Synolsynthese bei etwa 180° durchgeführt werden konnte und an organischen Produkten 55%, normale Alkohole C₂—C₂₀ neben wenigen Prozenten sauerstoffhaltiger Verunreinigungen und als Rest Kohlenwasserstoffe in dem entsprechenden Siedebereich lieferte.

Gleichung der Synolsynthese, Zusammensetzung und Reinheit des Gases

Im Folgenden soll über die für die Synthese maßgebenden Punkte berichtet werden.

Kobalt- und Nickel-Katalysatoren benötigen nach Gl. (1) ein Verhältnis von CO : H₂ = 1 : 2, solche mit Eisen dagegen nach Gl. (2) ein Verhältnis 1 : 1.

Aus der Synolgleichung

17CO + 20H₂ → C₆H₁₄ + C₆H₁₃OH + 6H₂O + 5CO₂ + 570 kcal (4)

geht hervor, daß die je umgesetztes Gasvolumen erhaltene Menge an organischen Produkten um etwa 12% höher ist als die bei der Kohlenwasserstoffsynthese nach Gl. (1) und (2) erhaltene und daß die Sauerstoff-Ausscheidung etwa je zur Hälfte nach den Gleichungen (1) und (2) geschieht.

Eine allgemein gültige Bruttoformel für die Synolsynthese läßt sich noch weniger als für die Kohlenwasserstoffsynthese aufstellen. Es entstehen je nach den Bedingungen wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen des verschiedensten Molekulargewichts, ebenso schwankende Mengen Kohlensäure und Wasser als Abfallprodukte. Ein in großen Zügen zutreffendes Bild des gegenwärtigen Entwicklungsstandes mit 55% Alkoholen in den Produkten gibt Gl. (4). Doch liegt die Gasausnutzung auch häufiger nach der Seite eines stärkeren Kohlenoxyd-Verbrauchs. Gegen kleinere Schwankungen im CO : H₂-Verhältnis ist die Synthese nicht besonders empfindlich, und man bemerkte erst bei stärkeren Änderungen einen deutlichen Einfluß auf die Produktzusammensetzung. Dabei wirkt ein höherer Kohlenoxydgehalt ganz allgemein in Richtung höhermolekularer Produkte. Im allgemeinen liegt die beste Gaszusammensetzung bei etwa CO : H₂ = 1,05 : 1.

Gasreinheit. Für das Fischer-Tropsch-Synthesegas wird bekanntlich eine extreme Reinheit gefordert, z. B. unter 1 mg Schwefel im m³. Wenn wir auch wegen der Kriegsverhältnisse länger-dauernde Versuche in dieser Richtung nicht machen konnten, so scheint doch der Eisenkontakt bei den Bedingungen der Synolsynthese wesentlich unempfindlicher zu sein. Aus allen Feststellungen zogen wir den Schluß, daß 3 mg Schwefel/m³ in der im normalen Kokswassergas vorliegenden Form durchaus erträglich sind. Doch kann sich diese Grenze noch gut nach oben verschieben. Auch gegen jene unbekannten Kontaktgifte, die in kleinsten Mengen in dem Wassergas aus Braunkohle enthalten sind, scheint der Synol-Eisenkontakt weniger empfindlich zu sein als der Kobaltkontakt der Kohlenwasserstoffsynthese.

Kontaktanordnung und Gasführung. Niedrige Kontaktsschichten von 1—1,2 m zeigten sich beim Synolverfahren den sonst in der Technik üblichen hohen Schichten — immer im Hinblick auf die Alkoholausbeute gesprochen — deutlich überlegen. In dieser Tatsache liegt eine gewisse Erschwerung in technischer Hinsicht, da hiermit größere Anforderungen an die Ofenkonstruktion gestellt werden; denn naturgemäß lassen sich höhere Kontaktsschichten mit geringerem Apparaturaufwand ausnutzen als niedrige.

Es ergab sich ferner ein interessanter Zusammenhang zwischen dem Alkoholgehalt in den Produkten und dem Gasumsatz: Der Alkohol-Gehalt in den Produkten ist um so größer, je kleiner die Kontaktarbeit oder der Umsatz war. Das Ideale wäre also die Aufteilung der Gasumsetzung in sehr viele Stufen mit Abscheidung nach jeder Stufe. Aus wirtschaftlichen Gründen kann man aber

einen gewissen Umsatz pro Stufe nicht unterschreiten. Zu einer guten Gasausnutzung wären auf diese Weise mindestens vier Kontaktstufen mit Zwischenabscheidung erforderlich. Dabei muß zur Vermeidung der Anreicherung von zuviel Inertgasen das angereicherte Kohlendioxyd an mindestens einer Stelle, zweckmäßig nach der 2. Stufe entfernt werden.

An Stelle der Mehrstufenfahrweise kann man eine andere treten lassen, welche sich technisch vorteilhafter ausführen läßt, nämlich das Kreislaufverfahren. Das die Synthesestufe verlassende Gasgemisch wird auf 45—65° abgekühlt, der größte Teil der gebildeten Produkte flüssig abgeschieden, worauf das Gas für die nächste Umsetzung aufgeheizt wird.

Die Kreislauffahrweise bringt das Synolverfahren rein appartenmäßig wieder näher an die bekannten Hochdruckprozesse heran, die bereits früher von der I.G.-Farbenindustrie ausgearbeitet worden sind. So verläuft die Methanol- und Isobutylöl-Synthese mit einem starken Kohlenoxyd-Wasserstoff-Kreislauf. Ebenso arbeitet die Ammoniak-Synthese und die Hochdruckhydrierung von Teeren, Braun- und Steinkohle, wobei eine große Menge umgewälzten Wasserstoffes die entstandene Reaktionswärme beherrschbar macht. Während bei dem Fischer-Tropsch-Prozeß die Aufgabe, die Reaktionswärme abzuführen, nur dem Reaktionsofen zugeschrieben wurde, wird sie bei den genannten Hochdruck-Prozessen von dem umgewälzten Gase gelöst, das dann außerhalb des Ofens die Reaktionswärme abgibt. Das Synolverfahren beschreitet hier einen Mittelweg, indem es sowohl die Wärmeabführung durch die kühlende Wand des Reaktionsofens, als auch die Weiterleitung durch das Gas anwendet.

Die Produkte der Synthese

Bei der Synthese fallen Verbindungen an, die bei gewöhnlicher Temperatur alle drei Aggregatzustände umfassen, die gasförmigen Gasole, die Hauptmasse der flüssigen Alkohole und Kohlenwasserstoffe, endlich die festen hochmolekularen Alkohole und Paraffine. Erschwerend wirkt die Anwesenheit nicht mehr destillierbarer Produkte auf die Destillation der mittel- und hoch-siedenden Produkte. Sie wird stark verzögert und durch die zu lange Erhitzung eine teilweise Dehydratation der langkettigen Alkohole zu Olefinen bewirkt. Erschwert wird die ganze Aufarbeitung noch durch die Anwesenheit des Reaktionswassers, das nicht wie bei der Kohlenwasserstoffsynthese weggegeben werden kann, sondern auf die wertvollen niedrigmolekularen Alkohole aufgearbeitet werden muß, die es gelöst enthält. Es ist nur theoretisch gleich, praktisch jedoch wegen der Aufarbeitung der Produkte sehr wichtig, in welcher Weise und zusammen mit welchen Begleitstoffen die Reaktionsprodukte aus dem Gase abgeschieden werden. Bei Kleinversuchen wird man freilich alles in einem durch Kühlung abscheiden und nur das Leichtflüchtige in einem Aktivkohle-Turm oder durch Tiefkühlung gewinnen. Technisch muß die Abscheidung unterteilt werden. Die Stellen, an denen die Produkte anfallen, werden im betriebstechnischen Teil erörtert und sind auch aus Bild 1 zu ersehen. Hier soll gleich das Hauptergebnis zusammengefaßt werden.

Im Folgenden ein Zahlenbeispiel: es fallen pro m³ Synthesegas etwa 15 g Gasöl, 155 g Kohlenwasserstoff-Alkohol-Schicht und 5 g niedere Alkohole in der Wasserschicht an. Die Zusammensetzung der wichtigsten Kohlenwasserstoff-Alkohol-Schicht aus dem Kreislaufverfahren hängt von verschiedenen Bedingungen ab, ist aber in einem typischen Fall etwa die der Tabelle 1.

Tabelle 1
Zusammensetzung der nichtwässrigen Schicht eines Synolproduktes, das bei 187° und 20 atü gewonnen wurde

Faktion °C bei 760 mm Hg	Anteil an Gesamtmenge in %	In der Fraktion sind an Alkoholen etwa Vol.-%
40—100	27	35
100—140	16	45
140—180	12	48
180—220	9	50
220—260	7	55
260—300	6	55
300—350	5	45
350—385	4	35
385—420	2,5	15
über 420	11,5	7

Infolge der Extraktionswirkung des Reaktionswassers sind im unteren Siedebereich wesentlich geringere Alkohol-Konzentrationen als im Mittelbereich. Die Differenz findet sich im Reaktionswasser

vor. Der höchste bis jetzt in einer Fraktion gefundene Alkohol-Gehalt lag mit etwas über 70% im Bereich C₁₄—C₁₈.

Der Abfall in den Alkohol-Gehalten der über 350° siedenden Anteile ist dagegen „echt“. Er ist offenbar durch die leichtere Zersetzungsfähigkeit dieser Alkohole im Kontakt bedingt.

Interessant ist, daß der niedrigste, nach dem Verfahren gewinnbare Alkohol das Äthanol ist, das auch von allen Alkoholen mengenmäßig meist am stärksten vertreten ist und sich in absolut reiner, geruchlich und geschmacklich einwandfreier Form gewinnen läßt. Methanol tritt praktisch überhaupt nicht auf.

Die nicht-alkoholischen Teile des Syntheseproduktes betragen etwa zwischen 35 und 50%. Davon sind 2 bis etwa 7% sauerstoff-haltig, der Rest besteht aus Kohlenwasserstoffen.

Der größte Teil der sauerstoff-haltigen Begleitstoffe sind Ester aus Fettsäuren und Synolalkoholen. Sie sind offenbar sekundär aus den spurenweise gebildeten Säuren und dem großen Überschuß an Alkoholen entstanden.

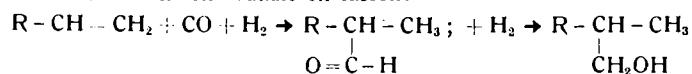
Die in den Estern vorliegenden aliphatischen Fettsäuren sind in den Produkten z. T. auch frei vorhanden. Werden die Rohprodukte vor dem Destillieren nicht neutralisiert, so verestern sich diese Säuren noch weitgehend. Es ist deshalb vorteilhaft, das Syntheseprodukt möglichst bald nach Verlassen des Synthesefens zu neutralisieren. Auch Korrosionsgründe sprechen dafür (vgl. Abschnitt: Werkstoff-Frage). Die kurzkettigen Säuren sind in dem Reaktionswasser, die längerkettigen in der öligen Schicht gelöst.

Ferner treten Aldehyde, wahrscheinlich ungesättigte, als Verunreinigung auf. Sie lassen sich durch Ausschütteln mit Bisulfatlösung entfernen. Sie sind wahrscheinlich für den charakteristischen und haftenden Geruch des unverarbeiteten Rohproduktes verantwortlich.

Die Menge der Kohlenwasserstoffe liegt zwischen etwa 30 und 50%. Es sind z. T. Olefine, in den niederen Siedebereichen im allgemeinen mehr als in den oberen. Im ersten Falle liegt der Gehalt um 30%, im letzteren um 15% (bezogen auf die gesamte Fraktion).

Konstitution der Alkohole

Als die Synolsynthese noch in der Entwicklung war, und zwar schon die Existenz der Alkohole, aber ihre Konstitution noch nicht feststand, wurde von anderer Seite die Meinung vertreten, es handle sich um eine Abart der Oxosynthese. Diese bekanntlich von der Ruhrchemie¹¹⁾ aufgefundenen Reaktion führt bei mehr als 20 atü und Kobalt-Katalysator unter Anlagern von Kohlenoxyd und Wasserstoff an Olefine zu Aldehyden, die sich leicht zu Alkoholen reduzieren lassen:



Die Kohlenoxyd-Gruppe geht, wie sich bei der Oxosynthese zeigt, an beide Kohlenstoffe der Doppelbindung. Würde also im Laufe der Synolsynthese die Oxoreaktion irgendeine Rolle spielen, so müßten sich unter den Produkten auch α -alkylverzweigte Alkohole befinden.

Dies ist nun nicht der Fall. Die Konstitutionsuntersuchungen zeigten bis jetzt nur die völlige Gradkettigkeit der Synolalkohole. Diese ist für die niederen Alkohole bis herauf zu C₁₂ absolut sicher erwiesen.

Bei der Konstitutionsaufklärung hat uns Herr Dr. Asinger in dankenswerter Weise unterstützt. Er wandte die bekannte Methode an: Dehydratation der veresterten Alkohole, Ozonanlagerung an das entstandene Olefin und Destillation der Spaltprodukte¹²⁾.

Für die höheren Alkohole ist aus Analogieschluß und ihrem Verhalten das Gleiche anzunehmen. Die Versuche, auch ihre Konstitution eindeutig festzulegen, konnten wegen der Kriegsereignisse nicht mehr fertiggestellt werden. Es ist jedoch aus allen Eigenschaften der Alkohole und ihrer Verbindungen, z. B. der Sulfate, der Schluß zu ziehen, daß auch die längerkettigen Alkohole mit höchster Wahrscheinlichkeit gradkettig sind.

Damit beweist die Synthese ihre Unabhängigkeit vom Oxo-Verfahren und kennzeichnet sich als ein völlig neues Verfahren. Es bildet in jeder Weise eine gute Ergänzung zu den bereits bestehenden Alkoholsynthesen: Methanol-, Isobutyl- und Oxo-Verfahren. So sind in Zukunft auch die normalen Alkohole durch

direkte Synthese zugängig. Damit ist eine fühlbare Lücke geschlossen, u. U. auch eine Entlastung im Fettsektor möglich.

Viele der neuen Alkohole lagen in der Technik noch nie vor und werden deshalb einige Zeit benötigen, bis sie ihren Verwendungszweck gefunden haben. Die lückenlose Skala der Homologen, die zuerst vielleicht als eine Schwierigkeit für den Absatz angesehen wird, bietet bisher nicht vorhandene Abstufungsmöglichkeiten und wird an manchen Stellen Verbesserungen ermöglichen, die bislang undurchführbar waren.

Alkohol-Abtrennungsmethoden

Die Synolalkohole wurden bis jetzt stets nur mit Kohlenwasserstoffen gemeinsam gewonnen. Es ist zwar zu erwarten, daß sich die Alkohol-Gehalte durch Verbesserung des Verfahrens noch wesentlich steigern lassen. Trotzdem ist die Alkohol-Abtrennung von größter Wichtigkeit.

Dabei werden zwei Aufgaben gestellt, die sich teilweise überschneiden: Es sind einmal die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen insgesamt zu trennen, und dann im Bedarfsfalle die Alkohole je nach dem gewünschten Verwendungszweck unter sich wieder zu zergliedern.

Die letztere Aufgabe ist durch die bei der Destillation der Alkohole bekanntlich auftretenden „schleichenden“ Übergänge an sich theoretisch schwierig. Diese Erschwerung einer exakten Destillation beruht auf der Assoziation, welche bei dem Destillieren der Produkte unter verschiedenem Druck und wechselnden Temperaturen nur ungenau in Rechnung zu stellen ist. Die Aufgabe wird aber erleichtert durch die Tatsache, daß kleinere Mengen von zu kurz- oder zu langkettigen Alkoholen für die meisten technischen Anwendungen nicht stören und deshalb nicht peinlich genau ferngehalten werden müssen. Sollte dies trotzdem in Einzelfällen erforderlich werden, so kann man zu den bekannten Methoden der exakten Trennung von Alkoholen greifen z. B. Veresterung an Säuren, Destillation und anschließende Verseifung.

Viel größeres Gewicht kommt der Trennung der Alkoholgemische von den Kohlenwasserstoffen zu. Hier wurde eine Reihe von Verfahren geprüft, von denen eines herausgestellt werden soll, das vielleicht allgemeineres Interesse beanspruchen kann.

Borsäure-Methode

Die Abtrennung von Alkoholen durch Veresterung an Borsäure, Abtreiben der störenden Begleitstoffe und Verseifen der Ester ist bereits beschrieben¹³⁾. Sie lassen sich mit flüssigem Wasser sofort aufspalten. Wir versuchten, diese Reaktion zu einem technischen Verfahren auszuarbeiten.

In ein Veresterungsgefäß werden die kohlenwasserstoff-haltigen Alkohole und etwas mehr als die theoretisch nötige Menge Borsäure eingefüllt (man rechnet auf Di-ester). Das Gefäß ist zweckmäßig als Abtreibekolonne ausgebildet. Das Gemisch wird unter Röhren z. B. starkem Umpumpen erhitzt, wobei die Alkohole verestern und das entstehende Wasser abdestilliert wird. Es nimmt geringe Mengen Borsäure mit und wird deshalb bei der Verseifung wieder in den Prozeß zurückgeführt, soweit nicht ein Wasserüberschuß im Kreislauf zu seiner Ausscheidung zwingt. Die Verteilung des Wassers wird durch anschließende Überdestillation der Begleitkohlenwasserstoffe vervollständigt. Sie kann durch Vakuum, Zugabe von leichten Kohlenwasserstoffen oder Einleiten von Inertgasen beschleunigt werden, vor allem, wenn die letzten Teile überdestilliert werden sollen. Die Borsäureester sieden ganz wesentlich höher als die Begleitkohlenwasserstoffe. Es gelingt, die Ester weitgehend davon zu befreien und damit die Grundlage für eine erfolgreiche Isolierung der Alkohole zu schaffen.

Die reinen Ester gehen über ein Puffergefäß zur Verseifung, die mit Wasser von 95° sofort erfolgt. Die abgespaltene Borsäure verteilt sich zwischen dem Wasser und den Alkoholen als zwei nicht mischbare Lösungsmitteln. Der Vorgang kann sehr gut in einer Glockenbodenkolonne durchgeführt werden. Dabei wird das Wasser von oben nach unten und der Ester in umgekehrter Richtung geführt. Es wird dann unten die heiße gesättigte Borsäure-Lösung und oben der freie Alkohol abgezogen. Er wird noch einmal mit heißem Frischwasser nachgewaschen und dann destilliert.

Die heiße Borsäurelösung wird abgekühlt, die auskristallisierte Säure abgefiltert und mit der anhängenden Feuchtigkeit in den Veresterungsprozeß zurückgeführt. Das Filtrat, bei Filtrationstemperatur mit Borsäure gesättigt, geht in den Verseifungsbehälter zurück.

Dank des sehr großen Löslichkeitsunterschiedes bei 15° und 95° läßt sich das Verfahren mit verhältnismäßig geringem Wasserkreislauf durchführen. Es wird noch wirtschaftlicher — vor allem

¹¹⁾ F. P. 860289 u. a.

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 73 [1944].

¹³⁾ Deppe u. Zeitschel, E. P. 252570.

in etwas größerem Maßstabe —, wenn man noch unter die Temperatur des üblichen Kühlwassers abkühlt und durch Anwendung von Druck bei der verseifenden Extraktion höhere Temperaturen ermöglicht.

Betriebstechnischer Teil

Kontaktöfen

Am besten haben sich die mit siedendem Druckwasser gefüllten Öfen bewährt, deren Prinzip durch die Anwendung bei der Fischer-Tropsch-Synthese weitgehend bekannt wurde. Es wird auf diese Weise eine Überhitzung des Kontaktes durch die Außenheizung vermieden und gleichzeitig die entstehende Reaktionswärme mit Sicherheit abgeführt.

Für Labor- und Kleinversuche haben sich senkrecht stehende Röhrenöfen bewährt, bei denen die nutzbare Kontaktlänge 1 m und der lichte Durchmesser des Rohres 14 mm betrug. Im Labor wurden zur Prüfung der Kontakte meist Einrohr-Öfen verwendet. Zu kleintechnischen Versuchen dienten solche mit einem nutzbaren Kontaktvolumen von 3, 10 und 20 Litern. Größere Öfen nach dieser Bauart (einige hundert Liter) sind wegen der immer stärker werdenden Rohrböden nicht mit Druckwasserkühlung, sondern mit umgewälztem Diphenyl-Diphenyloxid-Gemisch benutzt worden.

Auch die von der Fischer-Tropsch-Synthese her bekannten, mit siedendem Druckwasser gefüllten Plattenöfen lassen sich gut anwenden. Allerdings muß wegen des Gasdruckes eine feste äußere Ummantelung genommen werden, welche der Vergrößerung der Öfen eine Grenze setzt. Denn mit zunehmendem Durchmesser der Öfen nimmt auch die für die Festigkeit nötige Wandstärke erheblich zu.

Leert man einen solchen Plattenofen aus, so bleibt immer noch ein beachtlicher Teil des Kontaktes im Ofen hängen. Diese schwere Zugänglichkeit des Kontakttraumes und undichter Stellen im Kühlsystem waren für zwei meiner Mitarbeiter Veranlassung, einen neuen Kontaktentyp zu entwickeln. Seine Einzelheiten können den Patentschriften nach deren Erscheinen entnommen werden. Die Öfen bestehen im Prinzip aus einem schwach geneigten Röhrenbündel, bei dem in den einseitig geschlossenen Röhren siedendes Druckwasser steht und um die Röhre herum der Kontakt liegt. Das Röhrenbündel wird von einem abziehbaren Druckmantel umhüllt.

Kontakte

Wenn nach dem Synolverfahren Alkohole auch mit kobalt-haltigen Kontakten synthetisiert werden können, so haben sich bei unseren Arbeiten Eisenkontakte doch wesentlich besser bewährt. Schr aktive Kontakte ließen sich durch Fällung erhalten. Sie hatten jedoch häufig den Nachteil zu geringer Raumbeständigkeit und Härte. Abschreckend wirken auch die hohen Aufwendungen für das Auswaschen der Fällungskontakte, da sie rein oder auf einen bestimmten niedrigen Alkal Gehalt gewaschen werden müssen.

Demgegenüber waren Schmelzkontakte bei fast der gleichen Aktivität von außerordentlich mechanischer Beständigkeit. Sie lassen sich leicht herstellen, auf die gewünschte Korngröße bringen (meist 1—3 mm) und regenerieren. Auch sind sie leicht reproduzierbar und „Ausreißer“ sehr selten. Die Herstellung der Schmelzkontakte ist von der Ammoniaksynthese her bekannt¹⁴⁾, es braucht somit hier nicht näher darauf eingegangen zu werden.

Kontaktreduktion

Die Kontakte müssen wie diejenigen der Fischer-Tropsch-Synthese reduziert werden, damit sie für die Synthese geeignet sind. Es geschieht dies zweckmäßig mit Wasserstoff, der vorerhitzt und über den Kontakt geleitet wird. Durch Auskühlen des Gasstromes hinter diesem kann man das gebildete Wasser abscheiden und so den Fortschritt der Reduktion verfolgen. Allerdings ist sie noch nicht beendet, wenn sich kein Wasser mehr flüssig abscheiden läßt. Sie muß vielmehr noch einige Zeit weiter durchgeführt werden. Bei dichten Katalysatoren, z. B. den soeben erwähnten Schmelzkontakten, verläuft der Prozeß außerordentlich viel langsamer als bei lockeren, wie etwa den Fällungskatalysatoren. Diese sind in wenigen Stunden völlig durchreduziert. Dagegen beanspruchen jene viel längere Zeiten. Sie wurden bei unseren Versuchen meist zwei Tage reduziert, wobei eine Reduktionsbelastung von 2000 Vol. Wasserstoff/h — berechnet auf 1 Vol. Kontakt — eingehalten wurde.

¹⁴⁾ DRP 254 437 (1910).

Wir verwandten den im Leuna-Werke für Hydrierzwecke vorhandenen Wasserstoff. Er lag mit 200 atü vor. Zur Reduktion wurde er entspannt. Er wurde für die Reduktion zu Labor- und kleintechnischen Versuchen nur einmal über den Kontakt geleitet, da wir bei der riesigen Menge vorhandenen Wasserstoffs die Wiederverwendung so kleiner Mengen durch Kreislaufführung für unwirtschaftlich hielten.

Als wir größere Kontaktchargen reduzierten (z. B. 100 l), wurde der den Kontakt verlassende Wasserstoff wieder benutzt. Das Reduktionswasser wurde zuerst durch Kühlung abgeschieden und abgelassen, der Rest mittels Kieselgel aus dem Gase entfernt. Das Gas wurde dann wieder aufgeheizt und erneut über den Kontakt geführt. Die so reduzierten Kontakte erwiesen sich als noch aktiver als die im Labor nur mit Frischwasserstoff behandelten. Der Grund ist wahrscheinlich in winzigen Mengen kontaktsschädigender Stoffe zu suchen, die das Frischgas enthält und die bei Verwendung von Frischgas allein in größerer Menge auf den Kontakt einwirken als bei der Kreislauffahrweise. Denn hier wird nur das durch die Reduktion verschwundene Gasvolumen in Form von Frischgas nachgeschossen, und insgesamt kommt weniger Frischgas mit dem Kontakt in Berührung.

Die Reduktionstemperatur ist innerhalb weiter Grenzen für die Aktivität des Kontaktes unwichtig. Man kann von 450 bis 650° jede beliebige Temperatur wählen. Allerdings geht der Vorgang bei höherer Temperatur schneller.

Die Synolkontakte teilen die Empfindlichkeit gegen Sauerstoff mit denen der Fischer-Tropsch-Synthese. Man muß deshalb von der Reduktion bis zur Beschickung mit Synthesegas im Ofen jede Spur von Luft peinlich fernhalten und ein sehr sauberes Inertgas zum Aufbewahren und Umfüllen des Kontaktes benutzen.

Einfluß von Druck und Temperatur

Gasdruck

Die Synolsynthese läßt sich in weitem Druckbereich durchführen. Unterhalb 14 atü ist sie nicht lohnend, da die Alkohol-Gehalte der Produkte zu niedrig werden. Wir fanden 18—25 atü als recht günstig. Geht man mit dem Druck höher und steuert den Umsatz so, daß gleiche prozentuale CO₂-Bildung eintritt, so ist naturgemäß die je Kontaktvolumen entwickelte Wärmemenge höher. Infolgedessen sind Überhitzungen im Kontakt leichter möglich und seine Lebensdauer sinkt. Während man beispielsweise die Synthese bei 18 atü in 14-mm-Röhren-Öfen durchführen kann und Kontaktalter von etwa einem halben Jahr erzielt, läßt sich der Gasdruck in der gleichen Apparatur und unter sonst gleichen Bedingungen nur bis höchstens 40 atü steigern.

Geht man mit dem Druck noch höher, so ist der Kontakt bald geschädigt; die Temperatur muß dann, um den gleichen Gasumsatz zu erzielen, gesteigert werden, und bald lohnt sich eine Weiterführung der Synthese nicht mehr, da der Alkohol-Gehalt in den Produkten zu niedrig und die Bildung gasförmiger Teile, besonders von Methan, zu hoch ist. Baut man dann einen solchen Kontakt aus, so sieht man, daß vom Gaseingang her eine Verrußung eingesetzt hat, wobei eine Anzahl Kontaktkörner durch Rußentwicklung zersprengt wurden. Es sind dies die typischen Zeichen der infolge ungenügender Wärmeabfuhr unbekerrschten Synthese. Es genügt also in der beschriebenen Apparatur und bei über 40 atü und einfacher Gasdurchgang die Wärmeabfuhr durch die Wand nicht mehr. Doch lassen sich engere Rohre oder eine äquivalente Wärmeabfuhr in anderen Konstruktionen technisch kaum gestalten. Es muß dann ein weiteres Mittel zur Wärmeabfuhr hinzugenommen werden, z. B. Benetzung des Kontaktes mit verdampfbaren Flüssigkeiten oder Gasumwälzung. Mit diesen zusätzlichen Kühlmitteln lassen sich noch wesentlich höhere Drücke bewältigen, die dann auch größere Alkohol-Gehalte ergeben.

Synthesetemperatur

Die niedrigste brauchbare Synthesetemperatur lag bis jetzt bei 175°. Doch kann man auch bei 185—190° noch mit ähnlichem Erfolg arbeiten. Oberhalb des niedrigsten Schwellenwertes ist die notwendige, einzustellende Temperatur abhängig von der primären Kontaktaktivität, dem Grad der Schädigung, die der Kontakt bis zum Einfüllen erlitten hat, dem Partialdruck an reaktiven Gasen, den Wärmeabfuhrverhältnissen und Ähnlichem.

Je geringer die Gasgeschwindigkeit und je höher der Druck ist, desto vorsichtiger muß man sich beim Anfahren an die Synthesetemperatur herantasten. Man beginnt nach dem Einfüllen des Kontaktes mit dem Anheizen und kann bis 160° die Temperatur flott steigern. Dann aber kann man nur langsam und gradweise hochgehen und muß stets auf das Einsetzen der Reaktion achten. Dies geschieht außer durch Temperaturbeobachtung am besten durch Kontrolle des CO₂-Gehaltes im Endgas. Dabei hat sich die Anwendung von automatisch arbeitenden und laufend anzeigenenden Geräten sehr bewährt. Zeigt sich nun während des Anheizens ein Anstieg des Kohlendioxyd-Gehaltes im Endgas,

so nimmt man die Ofenheizung ein wenig zurück, läßt die Temperatur eine Zeitlang stehen und steigert dann jeweils nur um $\frac{1}{2}^{\circ}$, bis man den gewünschten Umsatz — erkenntlich an einem bestimmten Kohlendioxyd-Gehalt des Endgases — hat.

Nach einiger Betriebszeit sinkt die Aktivität des Kontaktes, und man muß durch Steigerung der Temperatur einen höheren Umsatz erzwingen. Auch hierbei verfährt man vorsichtig und erhöht jeweils nur um $\frac{1}{2}^{\circ}$. Mit steigender Temperatur sinkt der Alkoholgehalt der Produkte (bei den ersten Steigerungen nur wenig!), während gleichzeitig die leichten Erzeugnisse wie Gasol, und Methan, zunehmen. Man erreicht schließlich eine Temperatur, bei welcher das Absinken des Alkohol-Gehaltes ein Auswechseln des Kontaktes empfiehlt. Schätzungsweise liegt sie um etwa $10-15^{\circ}$ höher als die erste Arbeitstemperatur des Kontaktes.

Die Wärmeabfuhr vom Kontakt in die wärmeaufnehmende Wand geschieht in erster Linie durch das Synthesegas und nur zum geringen Teil durch direkte Leitung aus dem mit nur einzelnen Punkten an der Wand anliegenden Kontakt. Deshalb ist bei gleicher Gaszusammensetzung die Gasgeschwindigkeit für die Wärmeabfuhr ausschlaggebend; ihre Steigerung begünstigt die Ableitung der Wärme beträchtlich. Will man unter Beibehaltung des einmaligen Gasdurchganges die Gasgeschwindigkeit erhöhen, so ist dies entweder durch Verlängerung des Kontakttraumes oder eine größere Anzahl hintereinandergeschalteter Kontakträume möglich. Konstruktive und verfahrensmäßige Mängel begrenzen diese Wege.

Gasgeschwindigkeit

In voller Weise wirkt sich aber die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bei Anwendung eines Gaskreislaufes aus. Der Kontakt ist nun — stets bezogen auf die wärmeabführende Wand — wesentlich weniger überhitzt als ohne Umwälzung. Seine wahre, im Kontaktkern herrschende Temperatur ist deshalb auch niedriger. Infolgedessen muß der Syntheseofen auf etwas höherer Temperatur gefahren werden, wenn man den gleichen Umsatz erzielen will. Die Synthesetemperatur liegt darum bei der Kreislauffahrweise deutlich höher, z. B. $5-8^{\circ}$. Diese höhere Temperatur zeigt auch die Gefahr, die bei einer Störung der Gasumwälzung z. B. durch Motorschaden für den Kontakt besteht und eine Anordnung entsprechender Maßnahmen notwendig macht: Man kann dabei durch eine sofortige Temperaturniedrigung etwa durch Entspannung des Druckes im siedenden Kühlwasser oder durch Umstellen von Synthesegas auf Wasserstoff oder eine ähnliche Maßnahme eine Überhitzung des Kontaktes vermeiden und ihn damit für die weitere Synthese bei gleicher Aktivität erhalten.

Kreislaufverfahren

Das die Synthesestufe verlassende Gasgemisch wird auf $45-65^{\circ}$ abgekühlt. Es wird dabei ein beachtlicher Teil der gebildeten organischen Verbindungen abgeschieden und sammelt sich im Abscheider über dem Wasser an. Das Gas wird hinter dem Abscheider wieder aufgeheizt, am besten zuerst durch Wärmeaustausch zu dem aus dem Ofen kommenden Gasgemisch, und dann bis zur Synthesetemperatur durch einen Spitzenvorheizer, Bild 1.

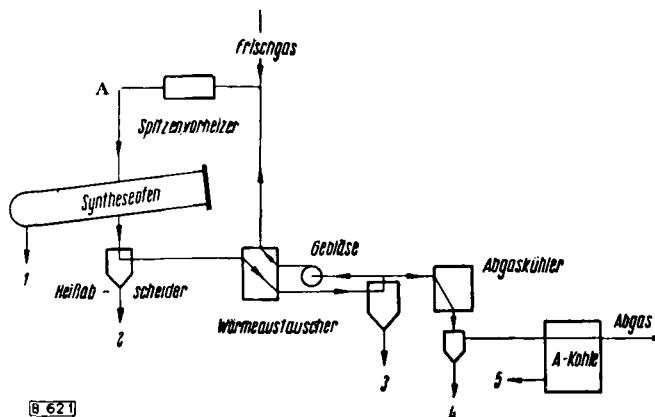


Bild 1
Verfahrensschema des Synolverfahrens
1 bis 5 Stellen des Produktanfalltes

Bei der Gasumwälzung stehen theoretische Forderungen zur Erzielung eines hohen Alkohol-Gehaltes und wirtschaftliche Erwägungen im Konflikt. Die ersten verlangen eine möglichst starke Umwälzung. Die letzteren zwingen zu einer weitgehenden

Beschränkung der Umwälzung und Kühlung, um die Ausgaben für Energien und Apparaturen niedrig zu halten. Wie weit man hier gehen kann, um einen wirtschaftlichen Kompromiß zu finden, ist im Einzelfall zu prüfen, doch wird man im allgemeinen zu einer mehrfachen Umwälzung des Syntheseeintrittsgases kommen.

Bei unseren Versuchen im Technikum-Maßstab war es vielfach schwierig, die für Druck geeigneten Umwälzpumpen zu erhalten. Wir haben uns dann vielfach geholfen, indem wir gewöhnliche, normalerweise drucklos arbeitende Aggregate samt den Elektromotoren in ein Druckgehäuse brachten und darin arbeiten ließen.

In ähnlicher Weise führten wir auch bei Klein- und Technikumsversuchen die summenmäßige Kontrolle der Gasmessungen durch, welche zur Ausrechnung der Ausbeuten unerlässlich sind. Hier verwandten wir gewöhnliche Gasuhren, meist die sog. „trocknen“, welche in ein Druckgefäß montiert wurden. Für die Messung der Eingangsgasmenge bleibt zweckmäßig der Gaseintritt der Gasuhr offen. Der Gasabgang wird mit dem Gasaustrittsstutzen des Druckmantels dicht verbunden. Die Messung der Restgasmenge geschieht erst nach sorgfältiger Entfernung der gebildeten Flüssigkeitsprodukte, da diese sich sonst in den Gasuhren abscheiden und das genaue Messen unmöglich machen können. Zur Ablesung der Gasuhren wird in dem Druckmantel jeweils ein kleines Schauglas angebracht.

Bei der Kreislauffahrweise wird die Zugabe von Frischgas und der Gasabzug wie folgt gehandhabt: hinter dem Kontakt wird etwas von dem gekühlten Gase abgezogen und dafür vor dem Kontakt das gleiche Volumen an Frischgas dem Kreislauf zugesetzt.

Durch die Kreislauffahrweise wird eine Reihe von Vorteilen erzielt:

- Die Zahl der Stufen verringert sich auf zwei, unter Umständen auf eine.
- Man kann eine absolut gleiche Art des Fahrens einhalten und braucht nicht, wie bei der Stufenfahrweise ohne Umwälzung, öfters mit der Temperatur nachzufahren, um auf den richtigen Umsatz zu kommen. Der Kontakt bleibt nämlich bei der Kreislauffahrweise über lange Zeit unverändert. Er ist auch während der Umwälzung nicht so sehr der Gefahr ausgesetzt, durch Überhitzung geschädigt zu werden. (Einschränkung vgl. Abschnitt Gasgeschwindigkeit.)
- Das Kontaktlebensalter ist bedeutend erhöht. Es beträgt wahrscheinlich $\frac{3}{4}-1$ Jahr, während ohne Kreislauf etwa die Hälfte erreicht wird¹⁵⁾.
- Der Alkoholgehalt der Produkte ist über die ganze Fahrperiode gesehen praktisch konstant und höher, als im Durchschnitt der anderen Fahrweise.
- Wahrscheinlich läßt sich auch die Gasbelastung noch wesentlich steigern¹⁶⁾. Ohne Umwälzung wählt man vorteilhaft 1:150.
- Es läßt sich auch der Gasdruck und damit der Alkoholgehalt der Erzeugnisse beachtlich erhöhen.

Das letztere geht aus der folgenden Überlegung hervor: Betrachtet man die Überhitzung des Kontaktes als die Hauptschädigung und vergleicht in dieser Beziehung die Kreislauffahrweise mit dem einfachen Gasdurchgang, so wird der Kontakt bei letzterem an der am meisten gefährdeten Stelle mit dem maximalen Gehalt des unverdünnten Frischgases behandelt. Durch die Gasumwälzung wird bereits umgesetztes Gas vor dem Kontakt wieder zugesetzt und damit der Partialdruck des Kohlenoxyds entsprechend herabgesetzt. Schon hierdurch wird der Katalysator bedeutend geschont und noch zusätzlich durch die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit, welche die Reaktionswärme leichter wegführt. Will man nun den Kontakt unter Beibehaltung der Gasumwälzung denselben Umsatzbeanspruchung aussetzen, die er ohne Umwälzung hatte, so erhöht man den Gasdruck. Hierdurch werden die Alkoholgehalte der Produkte weiter verbessert.

Die Folge der Kontaktstufen

Wie bei jeder anderen Synthese wird man auch hierbei trachten, das Synthesegas möglichst weitgehend auszunutzen. Dem ist jedoch durch den Gehalt an Inertbestandteilen eine Grenze gesetzt. Das Synthesegas enthält von der Herstellung her $3-15\%$ CO_2 , N_2 , CH_4 u. dgl. je nach Gaserzeugungsverfahren und Ausgangsmaterial. Durch die Synthese verschwindet Kohlenoxyd und Wasserstoff und der Inertgasgehalt steigt an; aber nicht nur durch die Anreicherung sondern auch durch die Neubildung von CO_2 und

¹⁵⁾ War wegen kriegsbedingter Schwierigkeiten noch nicht völlig ausgearbeitet.

Methan. Das stark verdünnte Gasgemisch läßt sich nun viel schwerer umsetzen und erfordert eine Steigerung der Temperatur, welche wieder die Ausbeute an Alkoholen beeinträchtigt.

Arbeitet man ohne Gasumwälzung in mehreren Stufen, so wird man den Umsatz so steuern, daß man in jeder Stufe die gleiche Wärmeentwicklung pro Kontaktvolumen hat. Jede Stufe muß infolge des steigenden Inertgasgehaltes um einige Grade z. B. 2—3° höher gefahren werden als die vorhergehende. Nach jeder Stufe scheidet man das gebildete Wasser mit dem Großteil der Syntheseprodukte weitgehend ab. Nach der letzten Stufe leitet man das Gas durch eine A-Kohleanlage, um auch die leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe noch zu gewinnen.

Das Synthesegas wird vor Eintritt in eine Kontaktstufe zweckmäßig auf Synthesetemperatur vorgeheizt, um nicht unnötig teuren Kontaktraum für die Aufheizung zu verschwenden.

Die Werkstoff-Frage

Das Verfahren läßt sich durchweg in Eisenapparaturen durchführen. Durch den leichten Säuregehalt der Produkte zeigt sich meist erst nach längerem Betrieb an dem Kühler nach dem Syntheseofen an einer verhältnismäßig kurzen Strecke ein deutlicher Angriff. Er setzt anscheinend dort ein, wo Wasserdampf kondensiert und nun durch den geringen Fettsäuregehalt des Gases eine schwache Säurelösung entsteht. Durch eine geringe Menge Alkali, z. B. Sodalösung, läßt sich die Säure leicht neutralisieren und Korrosion vermeiden. Die wäßrigen Schichten bleiben bis zur Schlußdestillation leicht alkalisch und die Verarbeitungsapparaturen vor weiterem Angriff verschont.

Anfall der Rohprodukte an verschiedenen Betriebsstellen

Nach Bild 1 fallen die Produkte an folgenden Stellen an:

1. Direkter Ablauf aus dem Kontakt, sog. „Träufelprodukt“.
2. Heißabscheider.
3. Flüssigabscheider im Kreislauf.
4. „ „ „ Abgas.
5. A-Kohle im Abgas.

Es kann keine generelle Angabe über die optimale Behandlung aller Anfälle gemacht werden; die Frage muß vielmehr immer vom Standpunkt der Verwendung der Endprodukte von Fall zu Fall geprüft werden. Auch die folgenden Ausführungen geben nur ein Beispiel unter vielen Möglichkeiten.

Träufelprodukt

Es besteht im wesentlichen aus hochmolekularen Gemischen von Paraffinen mit wenig Alkoholen. Es hat einen sehr hohen Tropfpunkt¹⁶⁾ von meist über 80°. Bei Verwendung eines starken Gaskreislaufes kann das Träufelprodukt ganz wegfallen oder sehr wenig werden. Seine Farbe schwankt zwischen hellem Gelb und lichtem Braun. Falls es erforderlich ist, kann es weiter aufgehellt werden, z. B. chemisch, durch Adsorption an Erden oder milde Hydrierung. Der letzte Weg führt bis zu völlig farblosen Produkten.

Heißabscheider

Hier scheiden sich die hochmolekularen Stoffe ab, welche in dem Kreislaufgase enthalten sind und nun ohne besondere Kühlung ausfallen. Das Gemisch ist nach dem Abkühlen meist fest und hat Tropfpunkte von etwa 25—60°. Es ist auch hellgelb bis -braun gefärbt und läßt sich auf gleiche Weise wie 1. bleichen.

Die unter 1. und 2. anfallenden Gemische enthalten noch eine gewisse Menge von leichtsiedenden Bestandteilen, die sie aus dem umgesetzten Gase herausgelöst haben. Sie lassen sich hiervon durch Erhitzen in einer Destillationskolonne befreien. Sie werden aber auch schon weitgehend gereinigt, wenn man sie in der Syntheseapparatur in dünner Schicht mit heißem, von leichten Produkten betreitem Kreislaufgas behandelt. Man läßt sie z. B. in einem mit Füllkörpern gefüllten Turm herunterrieseln und das Gas entgegenströmen. Die Stelle, an welcher das Gas hierfür zweckmäßig entnommen wird, ist auf dem Bild I mit A bezeichnet: heißes Synthesegas vor dem Eintritt in den Ofen. Das Gas spült die leichten Kohlenwasserstoffe heraus und wird dann zwischen der Entnahmestelle und dem Syntheseofen wieder in den Hauptgasstrom eingeführt.

¹⁶⁾ Wir zogen die Bestimmung des Tropfpunktes vor, da sie schärfere Werte gab als die des Schmelzpunktes.

Flüssigabscheider in Kreislauf und Abgas

Diese beiden Anfälle werden zweckmäßig zusammen aufbereitet. Die Kohlenwasserstoff- und Wasserschichten werden voneinander getrennt und jede für sich verarbeitet. Vorher werden beide durch Erhitzen auf etwa 40° von leichtflüchtigem Gasol befreit.

A-Kohle im Abgas

Man schickt das gesamte Abgas nach der letzten Kontaktstufe durch eine A-Kohleanlage. Zweckmäßig ist eine drucklos betriebene Apparatur. Zwar wird bei Synthesedruck deutlich mehr absorbiert als bei gewöhnlichem Druck, aber eine drucklose Anlage bietet betriebliche Vorteile. Außerdem ist es bei ihr möglich, die an einigen Stellen des Betriebes entweichenden leichten Kohlenwasserstoffe hineinzuleiten und so zur Gewinnung zu konzentrieren.

Weitere Trennung der Rohprodukte

Auch hier hängt die Behandlung weitgehend davon ab, wozu die Produkte, vor allem die Alkohole, benutzt werden sollen. Man wird, wenn es möglich ist, direkt solche Fraktionen herausschneiden, die dem Verwendungszweck entsprechen (Waschmittel, Weichmacher, Egalisierungsmittel, Lösungsmittel u. a.).

Die Destillation ist auch von dem Alkohol-Isolierungsverfahren abhängig, das gewählt werden soll. Man muß dann bei der Destillation solche Schnitte legen, daß man jeweils für ein Band nur einen Trennprozeß braucht.

Von diesem Standpunkt aus kann man beispielsweise die nichtwässrigen Schichten der Abscheider 3 und 4 in folgende Siedebänder zerlegen:

Siedegrenzen °C bei 760 mm Hg	Darin Alkohole
40—90	C ₂
90—180	C ₃ —C ₇
180—220	C ₈ —C ₉
220—350 (im Vakuum dest.)	C ₁₀ —C ₁₈
350—Siedeschluß (dest.)	

Jedes dieser Bänder wird mit dem auf seine Alkohole zugeschnittenen Trennverfahren behandelt. Nun erfolgt am besten eine Feindestillation der Alkohole, bei der auch einzelne Typen herausgeschnitten werden können.

Die an den gleichen Stellen anfallenden wäßrigen Schichten werden aus den Abscheidern unten abgezogen und miteinander vereinigt. Es sind schwach gelbliche, alkoholisch riechende Flüssigkeiten mit 5—15% Alkoholen. Bei der Aufarbeitung vereinigt man damit am besten den ersten Teil des Dampfkondensates, das beim Ausdämpfen der A-Kohle anfällt. Es enthält nämlich einen erheblichen Teil an leichten Alkoholen, welche die A-Kohle aus dem Restgase aufgenommen hatte.

Andere Möglichkeiten zur Verarbeitung

Es kann nicht Aufgabe dieses, die eigentliche Synthese behandelnden Aufsatzes sein, eingehend über die Weiterverarbeitung der Produkte zu sprechen. Es soll dies nur insoweit geschehen, als damit das Typische hervorgehoben werden kann.

Manche Fraktionen haben eine leicht gelbliche Farbe. Die leichter flüchtigen außerdem einen charakteristischen Geruch. Beides läßt sich durch milde Hydrierung beheben.

Für die Hydrierung der Synolprodukte hat sich der in der Literatur beschriebene Kupfer-Chromoxyd-Kontakt¹⁷⁾ gut bewährt. Mit seiner Hilfe gelingt die Reduktion der Säuren und Aldehyde ohne merkliche Verluste durch Alkoholreduktion.

In manchen Fällen ist bei bestimmten Fraktionsbreiten die Trennung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen nicht erforderlich, da sie entweder bei dem Verwendungszweck nicht stören, oder bei der Verarbeitung der Alkohole diese Trennung zwangs-

¹⁷⁾ Adkins u. Connor, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1091 [1931]; Ch. Grundmann, diese Ztschr. A. 44, 469 [1941] u. a.

läufig erfolgt. Ein Beispiel für den ersten Fall sind die Alkohole als Schaumbekämpfungsmittel. Die Kohlenwasserstoffe stören überhaupt nicht; sie scheinen sogar im Gemisch mit den Alkoholen ebenfalls schaumbrechend zu wirken. Ein Beleg für den 2. Fall ist die Veresterung niederer Alkohole, etwa für die Herstellung von Lacklösungsmitteln. Gibt man den betreffenden Synolaus-

schnitt direkt zur Säure, so verestert der Alkohol unter Wasseranfall, der abdestilliert wird. Man gibt in solchen Fällen vielfach Kohlenwasserstoffe als Wasserschleppmittel zu. Diese Aufgabe können hier die Synolkohlenwasserstoffe übernehmen, die man anschließend im gleichen Arbeitsgang übertritt und damit von den Estern abtrennt.

Eingeg. 16. Juni 1947 [B 62]

Kolonnen mit rotierenden Einsätzen

Von W. JOST, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

Kolonnen mit rotierenden Einsätzen wurden zuerst in den Vereinigten Staaten von Amerika entwickelt und wurden mit großem Erfolg benutzt. Im folgenden wird über Versuche an einer derartigen Kolonne berichtet und eine Erklärung der günstigen Trennwirkung gegeben.

Angeregt durch die Veröffentlichung von *Lesesne* und *Lochte*¹⁾, begannen wir im Jahre 1939 Versuche an Kolonnen mit rotierenden Einsätzen. Gefordert wurde ein gegenüber der Drehbandkolonne vergrößerter Durchsatz bei möglichst noch gesteigerter Trennleistung. Die Überlegung, daß dies wohl nur durch eine Verkürzung der Austauschwege im Gas erreichbar sein würde, führte dazu, mit einem rotierenden Zylinder zu arbeiten, wobei

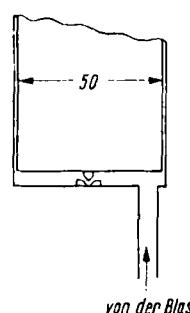
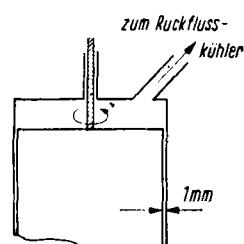


Bild 1
Kolonne mit rotierenden Einsätzen

der Abstand zwischen Zylinder und Rohr größtenteils 1 mm beträgt, Bild 1. Die so erzielten Resultate waren sehr befriedigend, wie aus den folgenden Angaben zu erkennen ist:

Testgemisch: Benzol-Äthylenchlorid

Kolonne I (Glas)	Kolonne II (Messing)
Durchmesser 12 mm	Durchmesser \approx 50 mm
Spaltweite \approx 1–2 mm	Spaltweite \approx 1 mm
HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) = Höhe eines theoretischen Bodens: 1,7 cm	HETP < 0,9 cm
Drehzahl rd. 800 min ⁻¹	Drehzahl rd. 6000 min ⁻¹
Durchsatz rd. 100 cm ³ h ⁻¹ (cm ³ Flüssigkeit bei totalem Rücklauf)	Durchsatz rd. 350 cm ³ h ⁻¹

Zu betonen ist, daß diese Zahlen sehr gute Wärmeisolation und völlig ruhigen Betrieb voraussetzen; stärkere Schwankungen in der Drehzahl und Schwingungen der Kolonne stören erheblich. Vergrößerung der Spaltweite setzt die Trennleistung herab.

Man ist zunächst geneigt, für die günstigen Effekte an die Wirkung eines turbulenten Austauschs in der Gasphase zu den-

¹⁾ Sh. D. *Lesesne* u. H. L. *Lochte*: Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. 30, 450 [1938]; vgl. a. F. *Stage*, diese Ztschr. B. 19, 182 [1947].

ken. Das kann aber nicht die entscheidende Ursache sein. Denn, wie in besonderen Versuchen gezeigt wurde, verbessert ein Rotor mit Längsnuten den Trenneffekt nicht, obwohl er für eine stärkere Durchwirbelung des Gases günstig sein sollte. Außerdem wurden mit der Glaskolonne bereits gute Trennwerte unter Bedingungen erreicht, bei denen zweifellos noch stabile laminare Strömung vorhanden ist²⁾. Es wurden außerdem besondere Modellversuche mit einem KPG-Rohr als Mantel und verschiedenen Rotoren aus Messing ausgeführt. Hierbei zeigte sich eindeutig, daß gute Trennleistungen immer nur bei gleichmäßigem Zurücklaufen der Flüssigkeit eintreten. Der Rückfluß verläuft in unserer Anordnung auf Schraubenbahnen. Ohne Rotation läuft die Flüssigkeit in einzelnen Strähnen herab, wodurch sowohl der Austauschweg in der Flüssigkeit wie die mittleren Austauschwege im Gas stark erhöht werden.

Es bleibt nach allem als Erklärung für die günstigen Effekte nur:

1. Gleichmäßige Benetzung und gleichmäßiges Ablaufen der Flüssigkeit.
2. Enge Spaltweite und damit kurzer Austauschweg im Gas.

Aus den Versuchen wurde gefolgt, daß ein guter Trenneffekt auch noch ohne Rotation erhalten werden sollte, sofern es gelänge, für eine gleichmäßige Benetzung der Rohrwand durch die Flüssigkeit und damit gleichmäßig langsames Herabfließen derselben zu sorgen. Es war daran gedacht, daß dies evtl. durch geeignete Vorbehandlung der Wand, vielleicht auch durch Oberflächenschichten, z. B. aus Kunststoffen, zu erreichen sei. Dahingehende Versuche konnten nicht mehr ausgeführt werden.

Die Richtigkeit der Folgerungen wurde durch die Arbeiten von W. *Kuhn*³⁾ bestätigt, z. T. sogar quantitativ.

Zusammen mit der Fa. Schott & Gen., Jena, war ein auch für Vakuum vorgesehenes Modell der Kolonne aus KPG-Glas gebaut worden, das, ehe einige noch notwendige Verbesserungen angebracht werden konnten, bei einem Luftangriff im Dezember 1943 in Leipzig zerstört wurde.

Will man die Durchsätze wesentlich erhöhen, so wird man zwangsweise dazu geführt, eine der *Pegram-Ureyschen* ähnliche Anordnung zu wählen, da bei der Zylinderkolonne der Durchsatz nur linear mit dem Durchmesser zunimmt. Es ergab sich, daß man bei wesentlicher Vergrößerung des Durchmessers, z. B. auf 30 cm, durch geeignete Einbauten sehr große Durchsätze in der Größenordnung 1000 l Flüssigkeit je Stunde erzielen und dabei den Druckabfall in der Kolonne beliebig weit kompensieren kann, was für Vakuumdestillation entscheidend ist.

An den zuerst erwähnten Versuchen waren insbesondere die Herren H. *Teichmann* und L. *Sieg* beteiligt. [B 59]

Eingeg. am 1. Juni 1947.

²⁾ Für die Verhältnisse zwischen zwei rotierenden Zylindern vgl. L. *Prandtl*: Strömungslehre, 2. Aufl., Braunschweig 1944, S. 118.

³⁾ W. *Kuhn*, Helv. Chim. Acta 25, 252 [1942]; 26, 1693 [1943].