

Sonderabdruck aus
„Österreichische Chemiker-Zeitung“

1937, Nr. 8.

Schriftleitung: Prof. H. Mark, Wien. — Verlag von Julius Springer, Wien. Der Verlag behält sich das ausschließliche Vervielfältigungs- und Verbreitungsrecht aller in der „Österreichischen Chemiker-Zeitung“ veröffentlichten Beiträge und deren Verwendung auch für fremdsprachige Ausgaben gemäß den gesetzlichen Bestimmungen vor.

Die Synthese des Methanols und höherer
Alkohole aus Wassergas.

Von Dr. Giulio Natta,

Professor der Universität Rom.

(Eingeg. 13. Dezember 1936.)

Die Arbeit befaßt sich eingehend mit der Synthese und der industriellen Auswertung des Methanols und höherer Alkohole aus Wassergas und ihre Verwertung für die Treibstoffindustrie.

Eine der wichtigsten organischen Synthesen, die in dem letzten Jahrzehnt aus anorganischen Anfangsprodukten in großem industriellen Maßstab ausgeführt wurde, ist die Synthese des Methanols aus CO und H₂ unter hohem Druck.

Diese Methode hat die Erzeugung von großen Mengen Methanol in verhältnismäßig kleinen Anlagen gestattet und die Gewinnung bei sehr niedrigen Kosten erlaubt. Daher ist das Methanol eines der wichtigsten Produkte der chemischen organischen Industrie geworden. Sein Anwendungsgebiet hat sich wegen des billigeren Preises schon sehr verbreitet.

Vor der Einführung des synthetischen Verfahrens war das Methanol ein begrenztes Nebenprodukt einer Industrie, die in Europa nur geringe Bedeutung hatte, und zwar der Destillation des Holzes.

In USA. und Kanada, Länder, die große Wälder besitzen, waren 100 Mill. Dollar in dieser Industrie investiert, um eine Produktion von 7000 t pro Jahr zu erhalten; sie sollten mehr als 1/2 Mill. t Holz pro Jahr destillieren.

Die synthetische Methode braucht nur 1,4—2 kg Kohle pro Kilogramm Methanol, anstatt 70—100 kg Holz und hat sich in wenigen Jahren so weit vergrößert, daß die heutige amerikanische synthetische Produktion 2000 t beträgt und daher 3mal größer ist als die aus Holz im Jahre 1925. Fast eine gleiche Produktion wird bald Italien erreichen. Die Leistung der deutschen Anlagen ist schon größer als die frühere Methanolproduktion der Welt aus Holz.

Die rasche Entwicklung der synthetischen Methode wurde von der theoretischen Einfachheit der Reaktion bei der Synthese gefördert. Es waren aber große technische Schwierigkeiten zu überwinden.

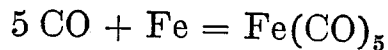
Man hat oft, aber nicht ganz richtig, die große Ähnlichkeit der Synthese des Methanols und des Ammoniaks behauptet. Es ist allerdings wahr, daß beide Synthesen exotherm verlaufende katalytische Reaktionen hochkomprimierter Gase bei hohen Temperaturen sind, die einem chemischen Gleichgewicht unterliegen.

Aber N_2 und H_2 können nur im Sinne der Bildung von NH_3 reagieren, während CO und H_2 in ganz verschiedener Weise, je nach der Zusammensetzung des Katalysators, sich verbinden können, um Methan, andere Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone, Säuren usw. zu bilden. Spuren von Eisen als Eisencarbonyl in den angewandten Gasen verursachen einen großen Verlust der Gase in der Richtung ungewünschter Reaktionen (Bildung von Methan).

Eisen, entstanden durch thermische Zersetzung aus Eisencarbonyl, bewirkt keine eigentliche Vergiftung des Katalysators bei der Methanolsynthese im Sinne der Erniedrigung der Katalysatorwirkung (wie z. B. Schwefel bei der NH_3 -Synthese); ein Niederschlag von feinverteiltem metallischen Eisen ist aber sehr schädlich, weil es die Rolle eines sehr aktiven Katalysators für die Methansynthese spielt, die kinetisch die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Methanols übertrifft.

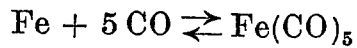
Die I. G.-Farbenindustrie hat behauptet, daß keine Spur von Eisencarbonyl in den Gasen vorhanden sein darf, ich habe jedoch nachweisen können, daß geringe

Mengen nicht schädlich sind, da das Gleichgewicht der Reaktion:



das Vorhandensein sehr kleiner Mengen gestattet.

Tab. 1. Gleichgewicht.



$$K_p = \frac{p_{(\text{CO})}^5}{p_{[\text{Fe}(\text{CO})_5]}}$$

Temperatur	lg K_p	Gleichgewichts-Konzentration gr $\text{Fe}(\text{CO})_5$ pro cbm Gas (bei 100 Atm. Druck)
250°	10,67	18,7 g/cbm
300°	12,37	0,37 „
350°	13,81	0,01 „
400°	15,12	0,007 „

Spuren von basischen Substanzen, z. B. Alkali, die oft in gefällten Katalysatoren vorhanden sind, katalysieren die Bildung von höheren Alkoholen, Säuren und anderen Substanzen von hohem Molekulargewicht.

Wegen des exothermeren Charakters der Methanolsynthese im Vergleich zu dem des Ammoniaks hat die Gleichgewichtskonstante für die erste Synthese einen größeren Temperaturkoeffizienten als für die zweite. Daher ist die Methanolsynthese empfindlicher gegen Temperaturschwankungen als die Ammoniaksynthese.

In der Abb. 1 und 1 a sind die Kurven dargestellt, welche die theoretische Umwandlung einer stöchiometrischen Mischung von CO und H₂ in Methanol als Funktion von Temperatur und Druck geben. Natürlich ist es nicht möglich, bei praktischen Bedingungen die theoretische Methanolkonzentration in den katalysierten Gasen zu erreichen. Um ungewünschte Reaktionen zu vermeiden, müssen die Gase mit so großer Geschwindigkeit strömen, daß keine Einstellung des Gleichgewichts stattfindet. Aus demselben Grund gab es bis jetzt keine experimentelle Messung der Gleichgewichtskonstante bei den Temperaturen, die praktisch in der industriellen Synthese angewandt wer-

den. Die oben gezeigten Kurven konnten theoretisch nach Anwendung der Regel von Van t'Hoff auf Grund von experimentellen Ergebnissen gerechnet

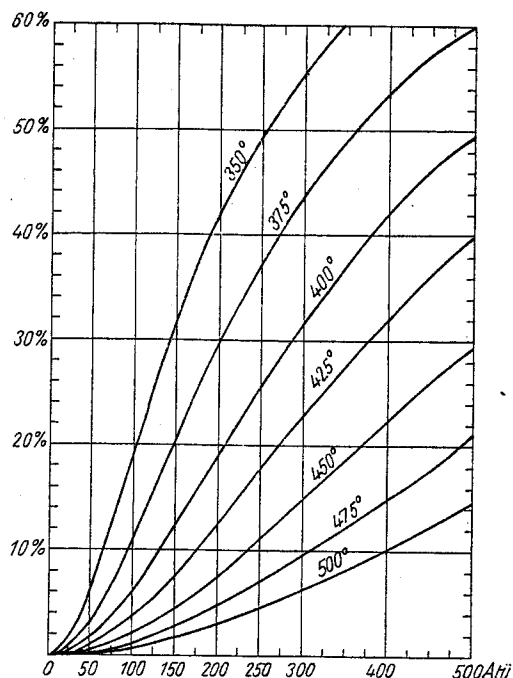


Abb. 1.

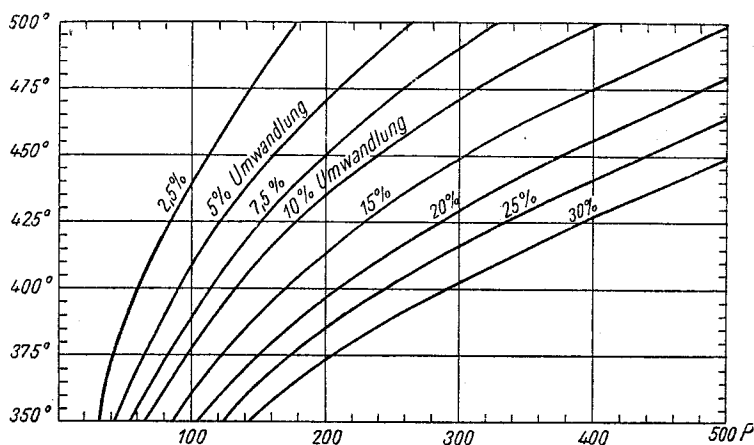


Abb. 1 a.

Abb. 1 und 1 a. Prozentuell in Methanol umgewandelter Anteil des Gemisches ($\text{CO} + 2 \text{H}_2$) als Funktion von Druck und Temperatur.

werden, die bei sehr niedrigen Temperaturen (300°) erhalten wurden.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Werte und die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante bei 390° und 405° erhielt ich mit einer kinetischen Methode, deren Entwicklung in Abb. 2 gezeigt wird.

Ich habe die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten der trimolekularen Reaktion der Bildung und der monomolekularen Zersetzung des Methanols betrachtet und nach Integration der Formel

$$\frac{dx}{dt} = 4k' \left(a - \frac{x}{3} \right)^3 - k'' x$$

die Konzentration des Methanols berechnet. Ich habe

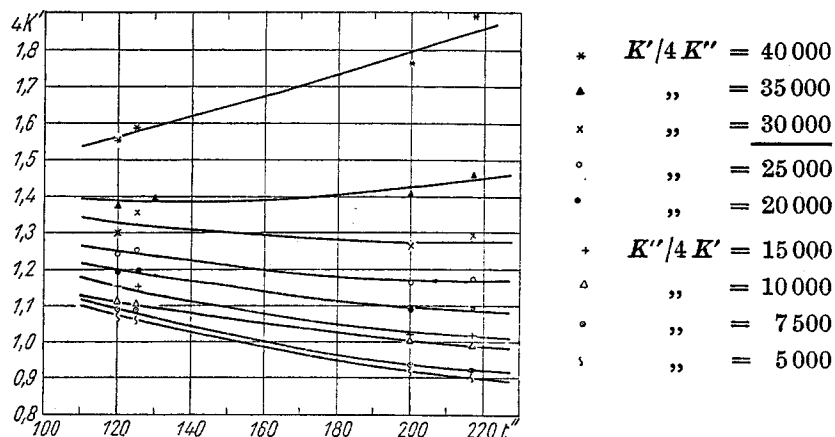


Abb. 2.

versucht, bei verschiedenen experimentelle Bedingungen einen Wert für das Verhältnis $\frac{k''}{k'}$ zu finden, der eine konstante Größe für k' berechnen läßt. Dieser Wert würde die Gleichgewichtskonstante ergeben.

Die so berechneten Werte stimmen gut mit den theoretischen bei 390° und etwas höher als 400° überein und beweisen, daß man für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante eine kinetische Methode anwenden kann. Abb. 3 stellt die Kurve der Geschwindigkeitskonstante der Synthese und die der Zersetzung des Methanols dar. Ihr Verhältnis gibt die Gleichgewichtskonstante.

Einige Verfasser haben behauptet, daß kinetisch die Methanolsynthese keiner trimolekularen Reaktion, wohl aber zwei bimolekularen aufeinanderfolgenden Reaktionen entspricht, d. h. der Bildung des Formaldehydes aus CO und H₂ und seiner nachfolgenden Hydrierung bis zu CH₃OH. Zur Stütze dieser Annahme wird das Vorhandensein von Spuren von CH₂O

in synthetischem Methanol angeführt. Diese können aber auch nach Dehydrierung des Methanols vorkommen.

Kinetisch habe ich für das gesamte Verfahren eine Reaktionsordnung zwischen 2 und 3 — mehr

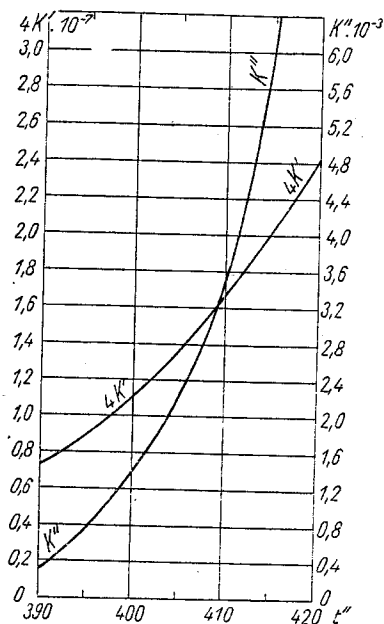


Abb. 3.

K' = Geschwindigkeitskonstante der Synthese des CH_3OH .

K'' = Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des CH_3OH bei einem ZnO -Kontakt.

gegen 3 — beobachtet, so daß man praktisch die Reaktion als trimolekular betrachten kann.

Die große Reaktionswärme die sich in den Kontakten entwickelt und die man beseitigen muß, um eine hohe Konzentration des Methanols in den Gasen zu erreichen, die große Temperaturempfindlichkeit der Reaktion, die Notwendigkeit bei hohen Gasgeschwindigkeiten zu arbeiten und die Vermeidung von Nebenreaktionen sind die wichtigsten Voraussetzungen für die Konstruktion der Apparatur für die Methanolsynthese.

Was den Katalysator betrifft, gibt es eine sehr große Reihe von Patenten darüber, besonders in Frankreich, England und USA. In Deutschland konnte fast niemand außer der I. G. Farbenindustrie Patente auf dem Gebiet der Katalysatoren für die Methanolsynthese bekommen, da die I. G. die Anwen-

derung von fast allen Elementen des periodischen Systems für die Bereitung von Mischkatalysatoren in vielen Patenten geschützt hatte.

Das Prinzip der Patente der I. G. Farbenindustrie ist die Herstellung von Kontakten aus Mischungen von verschiedenen Oxyden, die verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören. Ich konnte beweisen, daß es möglich ist, Einstoffkontakte (z. B. die, die aus neutralem Zinkcarbonat [Smithsonit] entstehen), zu bereiten, die eine große Aktivität haben; hierfür habe ich auch ein deutsches Patent erworben.

Nach vielen Jahren experimenteller Untersuchungen über die Synthese und die Zersetzung des Methanols mit vielen verschiedenen Kontakten, über deren Absorptionsvermögen für die reagierenden Gase sowie nach röntgenographischen Untersuchungen, konnte ich beweisen, daß die meisten Oxyde, die für die Herstellung von Mischkatalysatoren vorgeschlagen wurden, keine direkte katalytische Wirkung haben. Ihre nützliche Wirkung liegt nur darin, daß sie das Sintern des aktiven Bestandteiles des Kontaktes (des ZnO) vermeiden. Von diesem Standpunkt aus ist das Chromoxyd einer der besten Promotoren. Röntgenographisch ergibt sich, daß solche Kontakte auch nach langem Betrieb fast amorph bleiben. Andere Oxyde, wie Aluminiumoxyd, zeigen ähnliche Eigenschaften wie Cr₂O₃, aber ihre Wirkung ist bei den für die Synthese des Methanols angewandten Temperaturen nicht so dauerhaft; sie zeigen die Neigung langsam zu rekristallisieren. Eine besondere Reihe von Mischkatalysatoren kann man auch aus Mischkristallen von ZnO und Oxyden anderer Metalle erhalten (z. B. Magnesium), die einen Ionenradius zwischen 0,7 und 0,9 Å besitzen.

Die unregelmäßigen Gitterstörungen des ZnO sollen wegen des Vorhandenseins von Molekülen schlecht schmelzbarer Oxyde in Mischkristallen, die das Sintern des Kontaktes vermeiden, die Ursache der hohen und dauerhaften Aktivität dieser Kontakte sein. Einstoffkontakte mit großer Aktivität erhielt ich, wie schon erwähnt, aus natürlichem, neutralem,

kompaktem Zinkcarbonat (Smithsonit). Der Smithsonit verliert nach Erhitzen oberhalb 350° sein CO₂ ohne sichtbar sein Volumen zu ändern und seine mechanische Festigkeit ganz zu verlieren. Da das Volumen des ZnO 47%₀ kleiner als dasjenige des ZnCO₃ ist, bleibt so in dem kalzinierten Smithsonit eine Porosität von 47%₀, die aus submikroskopischen Poren besteht.

Diese große Porosität und die mechanische Festigkeit sind die Ursache der überraschenden und dauerhaften katalytischen Aktivität dieser Kontakte, die nur aus ZnO bestehen. Auch die reinsten Smithsonite, die nur Spuren von Verunreinigung enthalten, zeigen nicht nur gute katalytische Eigenschaften für die Methanolsynthese, sondern auch für die Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$. Andere Kontakte z. B. ZnO aus trockenem, geschmolzenem Zinkacetat zeigen gute katalytische Wirkung für die Methanolsynthese und schlechte für die der Umwandlung des CO; wieder andere Kontakte benehmen sich umgekehrt. Sonderbar scheint auf dem ersten Blick diese unregelmäßige Beziehung zwischen der Aktivität der Kontakte bei Reaktionen, die mit denselben Gasen CO, CO₂, H₂ stattfinden.

Der Grund liegt in dem verschiedenen Adsorptionsvermögen der Kontakte für die reagierenden Gase. Die ZnO-Kontakte, die CO₂ stark adsorbieren, sind gute Katalysatoren für beide Reaktionen, für die Methanolsynthese und die Wassergasreaktion. ZnO aus Smithsonit adsorbiert bis 10 000 Volumen CO₂ bei niedrigen Drucken. Diejenigen Kontakte, die Wasserstoff stark adsorbieren, katalysieren eine stärkere Hydrierung des CO, z. B. die Bildung von Methan und die Bildung von anderen Kohlenwasserstoffen.

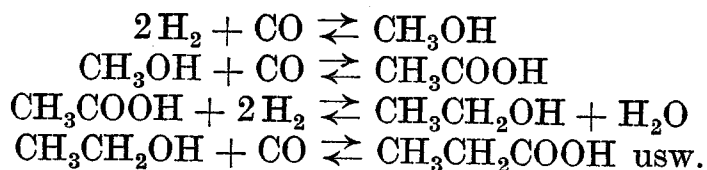
Synthese von höheren Alkoholen.

Seit langer Zeit wußte man, daß das Vorhandensein von stark basischen Oxyden in den Kontakten die Bildung von sehr komplizierten Mischungen von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren usw. aus Wassergas verursacht. Das mit Eisen-Kalium-Kontakten erzeugte Synthol von Fischer ist ein Beispiel

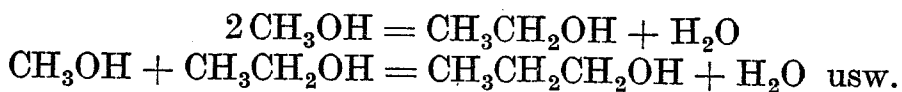
solcher sehr komplizierter synthetischer Produkte, die außer den obengenannten Verbindungen auch Kohlenwasserstoffe enthalten und keine wirtschaftliche Trennung der einzelnen Bestandteile gestatten.

Einfachere Mischungen erhält man, wenn man Kontakte aus aktivem ZnO (z. B. ZnO aus Smithsonit) anwendet, das man mit Kaliumoxyd oder Carbonat tränkt. Mit einem Überschuß von H₂ erhält man aus CO mit solchen Kontakten unter hohem Druck außer Methanol auch große Mengen von höheren Alkoholen und nur sehr kleine Mengen von Ketonen, Aldehyden, Säuren usw. Der Prozentgehalt der letzteren steigt aber, wenn man mit Gasen arbeitet, die einen Überschuß von CO enthalten. Wir haben ein Verfahren entwickelt, um höhere Alkohole aus Wassergas herzustellen. Es beruht auf der Verwendung von Kontakten, die aus ZnO und Kaliumsalzen von Fettsäuren bestehen.

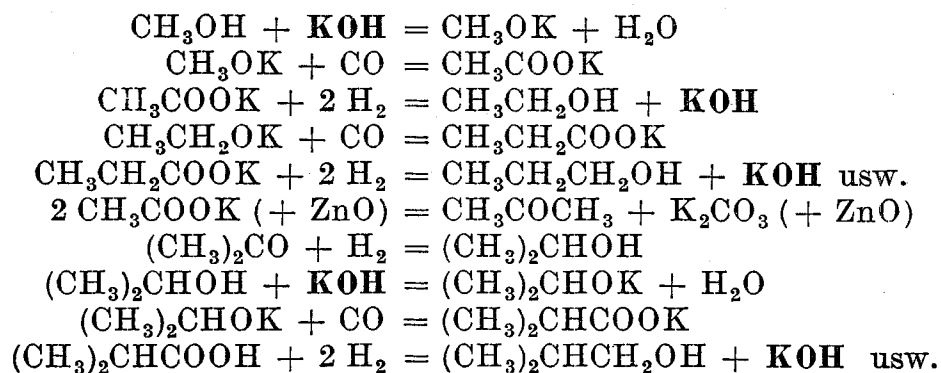
Man kann ihre katalytische hohe Wirkung erklären, wenn man die theoretische Bildung der höheren Alkohole aus Wassergas betrachtet. Fischer hat die folgenden Reaktionen betrachtet:



Frolich hat außerdem behauptet, daß auch die folgenden Reaktionen stattfinden:



Solche Reaktionen scheinen mir aber unwahrscheinlich, denn es genügt nicht, um die Synthese von höheren Alkoholen zu erreichen, einen gewöhnlichen Entwässerungskatalysator anzuwenden. Dagegen ist die Anwesenheit basischer Oxyde in den Kontakten unentbehrlich. Aus diesem Grunde habe ich angenommen, daß die basischen Bestandteile des Kontakts (z. B. das Kaliumoxyd) in der folgenden Weise direkt an der Reaktion oder mittels oberflächlicher Verbindungen teilnehmen:



Ich konnte experimentell beweisen, daß jede von diesen einzelnen Reaktionen ausführbar ist. Aus Kaliumäthylat und Kohlenoxyd unter Druck, erhielten wir Kaliumpropionat mit einer Ausbeute von fast 40%. Die Ausbeuten sind noch größer, wenn man bedenkt, daß das angewandte K-Äthylat nicht ganz rein, und teilweise hydrolysiert war. Nach einer Reduktion der verschiedenen Kaliumsalze von Fettsäuren mit Wasserstoff, besonders bei Anwesenheit von ZnO, erhielten wir sehr komplizierte Mi-

Tab. 2. Versuche über die Synthese von Fettsäuren aus Alkoholen und CO.

Ausgangsprodukt: Kaliumäthylat				
Temp.	CO-Druck	Gewonnene Kaliumsalze		
		Carbonat	Formiat	Propionat
320°	245 atü	10%	59%	31%
260°	128 „	9,3%	51,5%	39%

schungen, die zum großen Teil aus dem entsprechenden Alkohol der angewandten Säure bestehen. Es ist interessant, daß man aus Kaliumpropionat eine Mischung von Iso- und n-Propylalkohol erhält. Eine Bestätigung dieser Annahme liefert die Tatsache, daß das ZnO, welches mit Kaliumacetat getränkt wurde, die Rolle eines sehr aktiven Kontaktes für die Synthese von höheren Alkoholen spielt. Außerdem enthalten die in dieser Synthese angewandten Kontakte (auch wenn sie nur aus ZnO und KOH oder K₂CO₃ am Anfang bestanden) Salze von Fettsäuren (vgl. Tab. 2 und 3). Die Anwesenheit von Ke-

Tab. 3. Reduktion von Kaliumsalzen von Fettsäuren mittels komprimiertem Wasserstoff.

	Kaliumformiat	Kaliumformiat + ZnO	Kaliumacetat	Kaliumacetat + ZnO	Kalium- propionat	Kalium- propionat + ZnO
Wasserstoffdruck.....	245	195	210	250	250	185
Wasserstoffgeschwindigkeit.....	1,63	1,36	2,65	2,35	1,05	1,36
Temperatur.....	400°	400°	400°	400°	395—400°	380—390°
Versuchsdauer.....	7	3	4	4	4	2,5
Angewandte Kaliumsalzmenge.....	360	365	330	380	350	310
Gemischter ZnO.....	—	1200	—	1290	—	1040
Flüssiges Produkt.....	126	132	76	294	121	150
Prozent erzeugte Alkohole:						
Methylalkohol.....	37,5	41,0	2,2	11,0	Spuren	Spuren
Äthylalkohol.....			8,2	14,1	—	—
Isopropylalkohol.....	2,0	2,1	5,22	9,9	6,2	10,8
n-Propylalkohol.....	—	—	—	—	20,3	30,5
Höhere Alkohole.....	2,2	2,0	7,0	10,4	12,0	19,3
Formaldehyd.....	4,2	4,1	—	—	—	—
Aceton.....	1,4	1,0	3,3	1,6	—	—
Fettsäuren.....	1,7	1,9	1,4	2,0	2,0	2,0
Kohlenwasserstoffe.....	1,2	1,5	1,4	1,5	nicht best.	nicht best.
Nicht zersetztes Salz.....	115	46	61	63	51	88

tonen, Aldehyden und Säuren in dem synthetischen Rohprodukt steht nicht in Widerspruch mit meiner Annahme, da man aus zwei Molekülen Fettsäuren, Ketone oder Aldehyde thermisch erhalten und nach Hydrierung der letzteren sekundäre oder primäre Alkohole gewinnen kann.

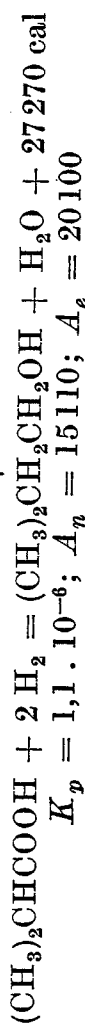
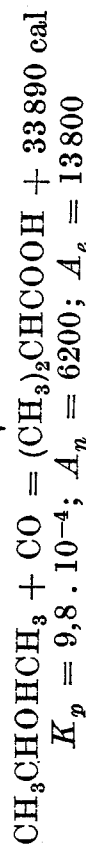
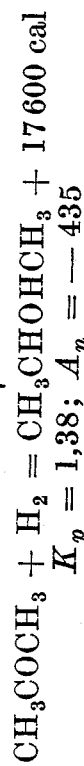
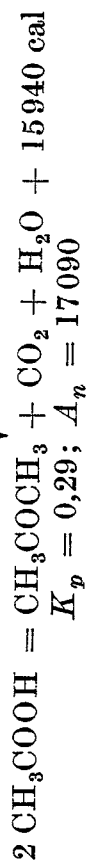
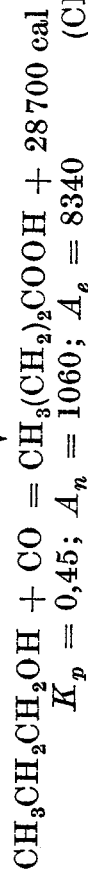
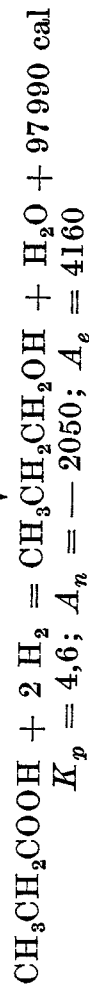
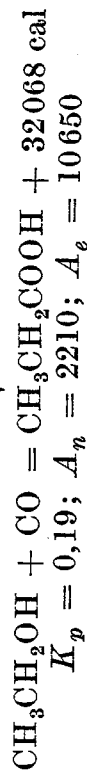
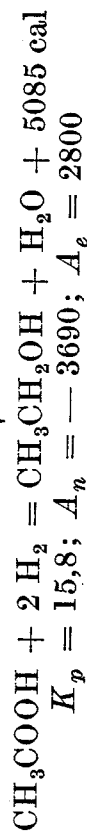
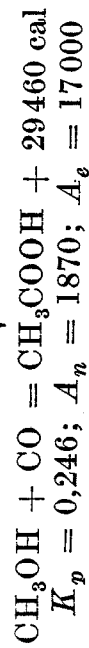
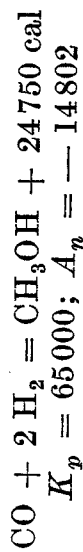
Auf Grund dieser Tatsache hat Morgan angenommen, daß die Aldehyde die erste Stufe der Synthese der höheren Alkohole seien und daß sie bei nachfolgender Kondensation und Reduktion eine Reihe von höheren Verbindungen erzeugen. Um die Frage zu lösen, habe ich thermodynamisch die verschiedenen aufeinanderfolgenden Reaktionen geprüft und theoretisch mit den wenigen für die Reaktion bekannten oder interpolierten thermischen Konstanten die Gleichgewichtskonstante und die normale Affinität berechnet. Nachher habe ich die experimentellen Werte angewandt, die ich analytisch aus einigen industriellen Versuchen zur Synthese von höheren Alkoholen entnahm, um die experimentellen Werte der Affinität der verschiedenen Reaktionen aus der Zusammensetzung der Gasmischung zu bestimmen, die den Reaktionsraum verläßt (vgl. Tab. 4).

Alle nach meiner Annahme betrachteten Reaktionen besitzen eine experimentelle positive Affinität auch in den Fällen, in welchen die normale Affinität einen negativen Wert hat. Daß die experimentellen Affinitäten immer größer sind als die normalen, beweist, daß die Reaktionen in der betrachteten Richtung erfolgen und erklärt die sonderbare Zusammensetzung der Rohprodukte der Synthese.

Wir haben sorgfältig analytisch das synthetische Rohprodukt geprüft, das wir in der Coghinas-Anlage bei 400 Atü und mit 80 l eines kaliumacetathaltigen Kontaktes nach mehrtägigem Betrieb erzeugt hatten. Die Fraktionierung der einzelnen Bestandteile wurde im Laboratorium aus einigen Zentnern Rohprodukt ausgeführt. Die Zusammensetzung der Alkoholfraktion ist in der Tab. 5 dargestellt.

Wir fanden wenige Prozente Äthanol, Isopropanol, n-Butanol und einen hohen Gehalt von Isobutanol und normalem Propanol, die thermodynamisch aus

Tab. 4. Gleichgewichtskonstante, normale und experimentelle Affinität bei 400°.



der beobachteten Affinität erklärlich sind, wenn man voraussetzt, daß in der betrachteten Reihe von Reaktionen diejenige kinetisch rascher verlaufen, die höhere Affinität besitzen.

Tab. 5. Zusammensetzung der gereinigten Mischung von synthetischen Alkoholen aus Wassergas. (Die Prozente sind auf die entwässerte und methanol-freie Mischung bezogen.)

	A	B
Äthylalkohol	4,16	3,33
Propylalkohol	11,59	13,13
Isopropylalkohol	3,69	2,62
Butylalkohol	1,99	1,78
Isobutylalkohol	46,65	51,37
β -Methylbutanol	4,79	4,93
Anderer Alkohole $K_p < 180^\circ$:		
Primäre Alkohole	10,55	8,54
Sekundäre Alkohole	8,8	7,25
Alkohole von $K_p > 180^\circ$	7,78	4,26

Eine industrielle Verwertung der synthetischen Verfahren zur Herstellung höherer Alkohole aus Wassergas sollte eigentlich mit der Tatsache im Widerspruch stehen, daß sie nicht die Herstellung eines gewünschten Alkohols gestatten, vielmehr sehr komplizierte Mischungen von verschiedenen Alkoholen resultieren, deren Mischungsverhältnis sich nicht viel ändert. Nur Isobutyl und Propylalkohol sind auf diesen Wege in verhältnismäßig großen Mengen gewinnbar.

Die Produktionsausbeute eines Alkohols wird daher meist nicht mit seinem kommerziellen Bedarf übereinstimmen. Diese Frage würde man nur durch eine allgemeine Anwendung der überflüssigen Mengen der unverkaufbaren Alkohole als Brennstoff wirtschaftlich lösen können.

Die höheren Alkohole, z. B. der Propyl- und Butylalkohol sind von diesem Standpunkt aus, als Treibstoff z. B., dem Methanol vorzuziehen. Ihr Gestehungspreis ist jedoch höher, da sie aus dem Methanol nach exothermen Entwässerungsreaktionen

und nachfolgendem Gewichtsverlust gewonnen werden.

Sie zeigen aber die sehr wichtige Eigenschaft, in Benzin in jedem Verhältnis löslich zu sein und außerdem die geringe Löslichkeit des Methanols im Benzin stark zu vergrößern.

Eine der größten Schwierigkeiten, die die Anwendung des Methanols zur Herstellung von gemischten Treibstoffen überwinden mußte, war seine zu geringe Löslichkeit in den meisten Benzinen. Um das Methanol mit dem gewöhnlichen Benzin in jedem Verhältnis homogen zu mischen, muß man eine dritte Flüssigkeit hinzufügen, die die Rolle eines Bindemittels spielt. Die besten Bindemittel sind die Butyl-, Amyl- und Hexylalkohole.

Tab. 6. Bindemittel.

	Bindungszahl bei -10°	Verbrennungs- wärme	Kp.
Äthylalkohol	10,3	7140	78,3
Propylalkohol	4,0	8000	91,2
Isopropylalkohol	5,0	7950	82,3
n-Butylalkohol	3,5	8625	117,7
Isobutylalkohol	4,0	8600	107,9
n-Amylalkohol	3,3	9023	137,8
n-Hexylalkohol	2,0	9313	155,8
Benzol	22,0	10026	80,5
Methylcyklohexan	3,2	8892	170,0
Aceton	20,4	7429	56,0
Äthyläther	9,5	8805	34,6
Methylal	17,9	6078	42,3
Acetal	12,7	6870	44,0
Kresol	5,5	8176	190,5
m-Xylenol	3,9	8506	218,0

Die synthetischen Verfahren aus Wassergas bieten außerdem die Möglichkeit, eine Mischung von Methanol und höheren Alkoholen zu erzeugen, die mit Benzin in allen Verhältnissen vermengbar ist. Für diesen Zweck genügt es, Methanol mit einem Drittel seines Gewichtes mit entwässerten synthetischen höheren Alkoholen zu mischen.

Die Vergleichsversuche mit Motoren, die mit

Benzin und Treibstoffen, aus Methanol, höheren Alkoholen und Benzin bestehend, betrieben wurden, lieferten für die letzteren sehr gute Ergebnisse. Trotz der geringen Verbrennungswärme des Methanols bzw. der Treibstoffe, die deswegen nicht mehr als 20—30% Alkohol enthalten sollten, ist die Wirksamkeit der Motoren sogar etwas höher oder gleich, und der Volumsverbrauch von Treibstoff etwas kleiner

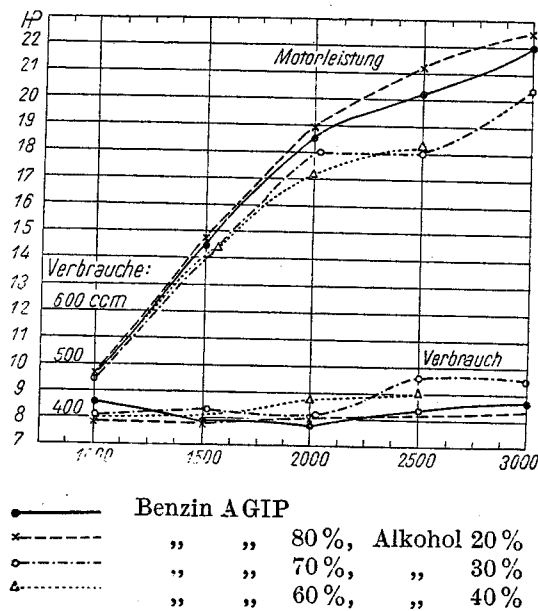


Abb. 4. Vergleichsprobe von Benzin AGIP und einem Gemisch Benzin-Methanol. Lösungsvermittler: höhere Alkohole. Motor Bianchi S 5. Verhältnis der höheren Alkohole zum Methylalkohol 1:2.

oder gleich als dies bei der Anwendung von reinem Benzin der Fall ist. In den Diagrammen (Abb. 4 u. 5) sind die Ergebnisse einiger Vergleichsversuche dargestellt.

Um diese Ergebnisse zu verstehen, muß man die physikalischen Eigenschaften des Methanols betrachten, die seine Anwendung als Treibstoff für Motoren betrifft.

Das Verhältnis zwischen der unteren Verbrennungswärme des flüssigen Methanols und des flüssigen Benzins beträgt 4797 zu 10 430 cal., d. h. 45,5%. Aber man verkauft die Treibstoffe in Litern und nicht in Kilogrammen. Wegen des größeren spezifi-

sehen Gewichts des Methanols wird dieses Verhältnis etwas größer. Wenn man noch bedenkt, daß für die Motoren die Verbrennungswärme der verdampften Brennstoffe interessiert, muß man das Verhältnis zwischen der unteren Verbrennungswärme der vergasteten Brennstoffe, bezogen auf das Volumen des anfangs flüssigen Brennstoffes, betrachten. Wegen der größeren Verdampfungswärme des Methanols beträgt dieses Verhältnis 52% anstatt 45,5%.

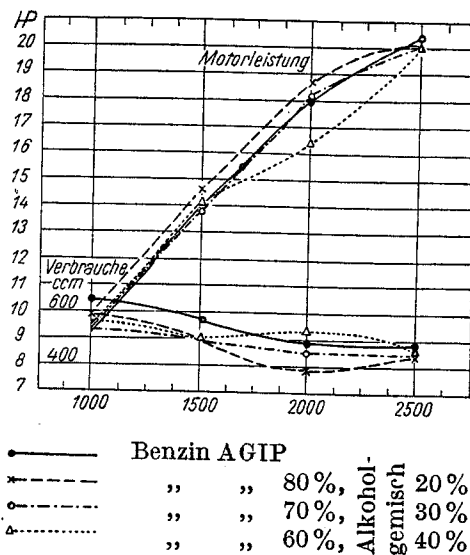


Abb. 5. Vergleichsprobe von Benzin AGIP und einem Gemisch Benzin-Methanol. Lösungsvermittler: höhere Alkohole. Motor OM 469. Verhältnis der höheren Alkohole zum Methylalkohol 2:1.

Eine Mischung von Luft mit dem theoretischen Gehalt von Methanoldampf, der nötig ist um den Sauerstoff der Luft völlig bei der Verbrennung zu verbrauchen, besitzt eine Verbrennungswärme von 884 cal./l, die etwas größer als diejenige des Benzins (866) ist. Daraus erklärt sich die größere Wirksamkeit der Motoren, die außerdem von der günstigen Tatsache beeinflusst wird, daß wegen der größeren Verdampfungswärme des Methanols bei der praktischen Anwendung des letzteren die Luft mehr gekühlt wird und der Motor daher ein größeres Gewicht für dasselbe Volumen Brennstoff-Luft-Gemisch absaugt.

Günstig wirken auch die Antiklopfeigenschaften

des Methanols, besonders bei gut gekühlten kleinen Motoren und großem Kompressionsverhältnis.

Tab. 7. Eigenschaften des Methanols, die seine Anwendung als Treibstoff betreffen.

Dichte	Methanol	Äthanol	Benzin
	0,796	0,795	0,74
Kinematische Viskosität C.			
G. S. E. bei 0°	0,008	0,0179	0,0080
„ 20°	0,0059	0,0175	0,0074
Obere Verbrennungswärme pro kg:			
Flüssig	5425	7120	11280
Untere Verbrennungswärme pro kg	4767	6433	10438
Untere Verbrennungswärme (Dampf) pro kg	5057	6653	10500
Untere Verbrennungswärme (Dampf) pro l.	4026	5280	7770
Verdampfungswärme	290°	220°	75°
kg Luft pro kg Treibstoff..	6,33	9,09	14,8
cbm Brennstoff-Luft-Gemisch pro kg Treibstoff	5,72	7,49	11,7
Verbrennungswärme pro cbm Brennstoff-Luft-Gemisch .	884	888	866
Theoretische Abnahme der Temperatur der Luft wäh- rend der Vergasung des Brennstoffes	121°	76°	20°

Der Antiklopfwert des Methanols ist größer als der des Äthylalkohols und des Benzols (Tab. 8). Es genügen 10% Methanol (anstatt 26% Äthylalkohol) um die Octanzahl eines Benzins von 66 bis 80 zu erhöhen.

Trotz dieser Vorteile ist das Volumen des Methanols, das man verbrennen muß, um eine bestimmte Kraft von einem Motor zu gewinnen, wegen seiner kleineren Verbrennungswärme, je nach dem Kompressionsverhältnis, um 50—90% höher als dasjenige des Benzins. Nur bei Benzin-Methanol-Mischungen, die nicht mehr als 25% Methanol enthalten, ist der volumetrische Verbrauch von Brennstoff nicht größer

Tab. 8. Antiklopfeigenschaften einiger Brennstoffe.

Um die Octanzahl eines Benzins z. B. von 66 bis zu den folgenden Zahlen zu vergrößern, muß man die folgenden Prozente jener Stoffe hinzufügen:

Octanzahl	Methanol	Äthanol	Benzol	Pb-Tetra-Äthyl
75	7%	17%	35%	0,17 ccm/l
80	10%	26%	60%	0,37 „
85	30%	40%	78%	0,60 „

als bei reinem Benzin. Deswegen hat man in den letzten Jahren verschiedene Treibstoffe für Automobile angewandt, die Methanol enthalten. Mischungen mit sehr hohem Methanolgehalt (mehr als 50%) hat man nur bei Autorennen angewendet, wo der Verbrauch eine kleine Rolle im Vergleich zur Kraft spielt.

Methanalmischungen von Benzin und Benzol (in Frankreich) und mit Benzin und Äthylalkohol mit nicht zu großem Methanolgehalt (in Italien) zeigen seit einigen Jahren bei Autos einen guten Erfolg. Die I. G.-Farbenindustrie hat auch in Deutschland quaternäre Mischungen von Benzin, Benzol, Äthylalkohol und Methanol vorgeschlagen.

Die Rohstofffrage für die Methanolsynthese.

Wegen des billigen Preises des Methanols nach der Einführung der synthetischen Verfahren und besonders wegen seiner Anwendung als Treibstoff, spielt für seine technische Herstellung die Frage der Rohstoffe eine wichtige Rolle. Vom Standpunkt seiner Verwendung als teilweiser Ersatz des Benzins für Motoren könnte das Methanol nicht nur Italien, sondern auch andere Länder wie Österreich und Deutschland interessieren, die in ihrem Lande keine Erdölquellen haben. In Italien, wo eigentlich überhaupt keine (gute) Kohle gefunden wird und verhältnismäßig wenig Braunkohle, hat die Industrie des Methanols sich in der Richtung entwickelt, daß sie den kleinsten Verbrauch von kohlenstoffhaltigen An-

fangsprodukten verlangt. Daher sind die Methanolanlagen in solchen Orten errichtet worden, wo man Sauerstoff als unbenütztes Nebenprodukt anderer Industrien für die Erzeugung von Kohlenoxyd und Wasserstoff (nach Vergasung von Kohlen) anwenden konnte.

Die Vergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf weist einige wichtige Vorteile gegenüber anderen Methoden auf, besonders für die Erzeugung von Gasen für chemische Synthesen. Die große Einfachheit des Betriebes, die hohe thermische Ausbeute des Vergasungsverfahrens, die Gewinnung eines stickstoffarmen Gases bei ununterbrochen laufendem Betrieb sind die wichtigsten Vorteile des Verfahrens bei Vergasung der festen Brennstoffe mittels Sauerstoff.

Trotzdem Stickstoff nicht in Reaktion geht, kein eigentliches Gift für die Kontakte ist und nur als inerter Bestandteil in Frage kommt, ist seine Anwesenheit in den Gasen immer schädlich, weil er den partiellen Druck der reagierenden Gase um so mehr herabsetzt je mehr er sich im Kreislauf nach Verschwinden der reagierenden Gase anreichert. Die Leistung eines bestimmten Kontaktraumes ist der zweiten Potenz des Partialdrucks von H_2 und CO proportional.

Je größer der Anfangsprozentgehalt der inerten Gase ist, desto früher muß man einen gewissen Teil des Gesamtgases als Restgas entfernen. Auch das Methan ist hier als inert zu betrachten. Bis jetzt hat man bei uns den Sauerstoff in jenen Fällen, wo er ein unbenütztes Nebenprodukt anderer Industrien darstellt, für die Vergasung des Kokes oder anderen Kohlensorten angewendet.

Die neuen Frank-Linde-Anlagen zur Gewinnung von O_2 aus Luft durch Luftfraktionierung die nur 0,4 oder 0,5 kW je nach der Größe der Anlage pro Kubikmeter O_2 und keine vorhergehende chemische Reinigung der Luft verlangen, erzielen einen so billigen Preis des Sauerstoffs, besonders bei großen Leistungen, daß die Frage der Vergasung der Kohle mittels Sauerstoff interessant sein kann,

auch wenn O_2 eigens für diesen Zweck hergestellt wird. Bei der neuen Anlage genügt eine Kompression (des größten Teil) der Luft, die man zu zerlegen wünscht, bis 4 Atm. Dieser Umstand erklärt den geringen Verbrauch von Kraft. Für die Erzeugung des O_2 genügen 0,3 kWh/cbm 80% Sauerstoff. Der Preis des Sauerstoffes, die Kosten der Kraft, des Betriebes und die Amortisation der Anlage in 10 Jahren eingeschlossen, beträgt weniger als 3 Groschen pro Kubikmeter. Zieht man in Betracht, daß die Generatoren nur 0,15—18 cbm Sauerstoff pro Kubikmeter erzeugten Gases brauchen, so werden die Kosten des Sauerstoffes mit etwas weniger als 0,5 Groschen an den Kosten des Kubikmeters erzeugten Gases teilnehmen. In der Tab. 9 wird der Verbrauch von Brennstoff, von Sauerstoff und von Wasserdampf mit der Zusammensetzung der mit Sauerstoffgeneratoren erzeugten Gase verglichen.

Tab. 9. Vergasung von Brennstoffen bei niedrigen Temperaturen mittels Sauerstoff und H_2O -Dampf.

	Holzkohle	Koks	Anthrazit
	in %		
Zusammensetzung des Gases:			
$CO_2 + H_2S$	25—28	29—30	26
CO	23—24	22—23	24
H_2	46—47	45—46	47
$CH_4 + N_2$	3—4	1—2	3—4
Verbrauch von:			
Brennstoff kg pro cbm Gas	0,4—0,45	0,35	0,3—0,35
Dampf kg pro cbm Gas	0,8	1,25	1,0
Sauerstoff cbm pro cbm Gas .	0,15	0,175	0,152
Leistung des Generators: cbm Gas pro qm Querschnitt	700—1000	300—500	—
Brennstoffverbrauch pro kg Methanol	1,6	1,4	1,3

Die gewünschte Temperatur wird durch ein bestimmtes Mischungsverhältnis zwischen H_2O -Dampf- und O_2 erhalten. Bei konstanter Temperatur und Gasleistung hat das Verhältnis H_2 zu CO einen konstanten Wert, wegen des ununterbrochenen Betriebes der mit Sauerstoff betriebenen Generatoren.

Um für das Verhältnis zwischen H_2 und CO den Wert 2 zu gewinnen, muß man bei verhältnismäßig niedriger Temperatur arbeiten, die sich je nach der Reaktivität der Kohle ändert. Auch ändert sich je nach der Reaktivität der Kohle das nötige Verhältnis H_2O zu O_2 , um die gewünschte Zusammensetzung des Gases zu gewinnen.

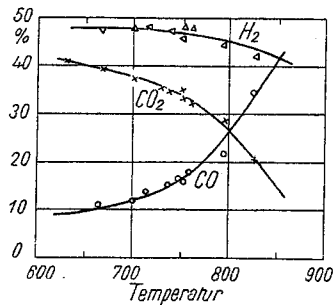


Abb. 6. Zusammensetzung des Gases in Funktion der Vergasungstemperatur.

Man kann aus diesen Angaben leicht die Überlegenheit der Methode der Vergasung der Brennstoffe mit Sauerstoff erkennen.

Infolge der großen Entwicklung der Methanolsynthese hat man sich nach billigeren Rohstoffen als es Koks ist umgesehen, d. h. man hat versucht, Kokereigas zu verwenden und auch direkt von Braunkohle auszugehen.

Neuestens hat eine Wiener Firma (V. I. A. G.), die einige Vergasungsanlagen in Italien errichtet hat, Versuche zur Verwertung von Braunkohle ausgeführt. Sie betreffen die Vergasung von Braunkohlen in unterbrochenem Betrieb, alternativ mit Luft und Dampf, mit einer Krackung der flüchtigen Bestandteile der Braunkohle. Die in solcher Weise erzeugten Gase können das gewünschte Verhältnis H_2 zu CO (d. h. den Wert 2) haben.

Diese Verfahren sind wahrscheinlich denjenigen, die eine Destillation mit nachfolgendem Kracken der destillierten Gase und die teilweise Vergasung des Kokes im Kammerofen betreiben, vorzuziehen.

Wir haben auch die Vergasung von Braunkohlenskok mit Sauerstoff betrachtet, da dies wahrscheinlich die beste Methode für die Ausnützung der Braunkohle zur Gewinnung von flüssigen Treibstoffen

Tab. 10. Vergasung von Brennstoffen mittels Luft und Dampf (V. I. A. G.-Verfahren zur Erzeugung von N₂-armem Gas).

	Koks	Braunkohle (Verbr. Wärme 5300—6800 cal)
	in ‰	
Gaszusammensetzung:		
CO ₂ + H ₂ S	12—14	7—10
CO	27—30	30—31,5
H ₂	54—56	60—63
N ₂ + CH ₄	3—4	3—4,5
Brennstoffverbrauch	0,6—0,7	0,9—1,1
Dampfüberschuß kg pro cbm Gas	1,0	—

Tab. 11. Verbrauch von Rohstoffen, um 1 kg Methanol aus Halbkoks von Braunkohle mittels der Vergasung mit O₂ zu erzeugen.

	Braunkohle von		
	Ribolla	Val-	darno
Halbkoks bei 500°	2,0	2,2	1,8
Entsprechende Menge aus trockener Braunkohle	2,6	2,9	3,1
Verbrauch O ₂	0,7	0,75	0,7
„ H ₂ O-Dampf	3,4	3,5	3,5
Restgas von 4000 Calorien	0,5	0,6	0,6
Nebenprodukte der Halbkoksher- stellung: Primärteer	0,23	0,17	0,61
Verbrauch von Rohstoffen ein- schließlich jener für Krafterzeu- gung aus Halbkoks, um 1 kg Me- thanol zu erzeugen und den Primärteer zu hydrieren:			
Trockene Braunkohle	5,8	6,7	7,4
Entsprechender Primärteer	0,51	0,40	0,78
Entsprechendes Benzin (Ausbeute 85%)	0,43	0,34	0,67
Die aus den flüssigen Produkten ge- winnbaren Calorien pro kg feuchter Braunkohle (~ 20% H ₂ O)	1660	1010	1440

darstellt. Wenn man den Primärteer benützt, um nach Hydrierung Benzin zu bekommen und den

Halbkoks mit Sauerstoff und Dampf vergast, um Rohgase für die Methanolsynthese zu gewinnen, erhält man für beide Fälle eine sehr gute Ausbeute an flüssigen Brennstoffen aus Braunkohle.

In der Tab. 11 ist die zu erwartende Ausbeute aus verschiedenen italienischen Braunkohlen dargestellt. Bei allen diesen Verfahren spielt die Schwefelfeinreinigung der Gase eine wichtige Rolle. Spuren von Schwefel sind nicht schädlich für die Kontakte aber verschlechtern die Qualität des erzeugten Methanols, so daß es am besten ist, den Schwefel aus den Gasen vollkommen (bis unter Milligrammen pro Kubikmeter) zu entfernen.

Von diesem Gesichtspunkt aus zeigt die Frank-Linde-Methode der Gaszerlegung den Vorteil schwefelfreie Gase zu liefern.

Leider konnte aus den Kokereigasen keine geeignete Gasmischung für die Methanolsynthese gewonnen werden, da der Gehalt von CO im Verhältnis zu Stickstoff zu klein ist. Die direkte Trennung dieser zwei letzten Bestandteile ist wegen ihres fast gleichen Siedepunktes sehr schwierig. Die Entfernung von Spuren CO aus H_2 - N_2 -Mischungen bei der NH_3 -Synthese ist technisch möglich und wird durch Auswaschen mit flüssigem N_2 erreicht. Es ist aber nicht so leicht, den N_2 -Gehalt durch Auswaschen mit flüssigem CO zu beseitigen. Durch Zerlegung einer geeigneten Mischung von Wassergas und Kokereigas könnte man ein für die Methanolsynthese geeignetes Verhältnis von CO zu H_2 gewinnen, aber die so gewonnenen Gase würden unvermeidlich einen gewissen Gehalt von N_2 haben, der eine wirtschaftliche Anwendung des billigen Kokereigases für die Methanolsynthese in Frage stellt.

Wichtige CO-Quellen könnten noch die Gase der elektrothermischen Verfahren zur Herstellung von Eisenlegierungen und von Calciumcarbid sein. Leider hat sich bis jetzt keiner der angewandten Carbidofen für die Gewinnung des als Nebenprodukt anfallenden CO als gut geeignet erwiesen. Außerdem hat die Calciumcarbidindustrie im allgemeinen

keinen das ganze Jahr dauernden Betrieb, da sie nur sehr billige Wasserkraft anwenden kann, die im allgemeinen nur für einen Teil des Jahres verfügbar ist. Die Anlagen zur Methanolsynthese, die eine verhältnismäßig große Kapitalanlage erfordern, sollen dagegen einen ununterbrochenen Betrieb haben.

Aus den elektrothermischen Öfen zur Herstellung von speziellen Eisenlegierungen hat man in Italien und in anderen Ländern schon die als Nebenprodukt anfallenden CO-haltigen Gase für thermische Zwecke ausgenutzt. Sie enthalten bis 80—85% CO und einige Prozente H₂. Ihre Anwendung für organische Synthesen nach teilweiser Umsetzung von H₂O-Dampf mit CO zu H₂ ist prinzipiell möglich, trotz der Schwierigkeit, eine organische chemische Industrie gleichzeitig in einem Unternehmen neben einer Schwerindustrie zu gründen.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß viele Nebenprodukte anderer Industrien und verschiedene Rohstoffe für die synthetische Herstellung des Methanols anwendbar sind. Besonders für eine sehr große Leistung der Anlagen, welche z. B. die Gewinnung von Methanol als Treibstoff verlangen könnten, ist die Verwertung von Braunkohlen mit einem der verschiedenen geeigneten Vergasungsverfahren in Betracht zu ziehen. In den Ländern, wie Italien, die wegen der Devisenfrage und anderen politischen und wirtschaftlichen Gründen die Neigung zur nationalen wirtschaftlichen Unabhängigkeit auch auf dem Gebiet der Treibstoffe zeigen, verfolgt man mit besonderem Interesse die Versuche zur Erzeugung von Methanol aus inländischen Rohstoffen und seine Anwendung als Treibstoff.

Die folgenden Bilder stellen zwei Methanolanlagen von Italien dar, die nach meinem Verfahren gebaut wurden. Abb. 7 zeigt die Kompressoren der Coghinas-Anlage Sardiniens, die für einen Betriebsdruck von 50 atü gebaut sind.

Die zweite größere und später erbaute Anlage von Meran (Abb. ~~8~~ und 9) hat einige alte Reaktionstürme der NH₃-Synthese benützt, die nach der neuen

Verbesserung des Fauser-Verfahrens, welches eine doppelte Leistung pro Turm gestattet, unbenützt blieben. In diesem Falle verwendeten die Generatoren den als Nebenprodukt der N_2 -Gewinnung aus Luft anfallenden Sauerstoff und vergasen Holzkohl oder Koks.

Die Leistung der Gaserzeuger mit Koks ist ungefähr um die Hälfte kleiner als der mit Holzkohle betriebenen, und zwar wegen der größeren Reaktivität

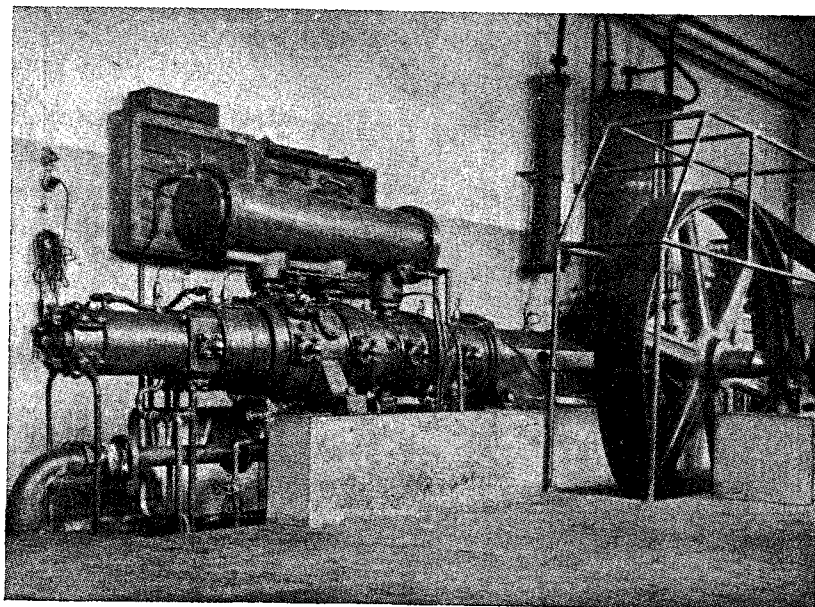


Abb. 7.

der letzteren bei niedrigen Temperaturen. Die Abbildung 10 zeigt einen Reaktionsturm, der eine Leistung von 6 t Methanol pro Tag bei 200—250 Atü hat. Nach der Vergrößerung der Anlage, die jetzt schon vorgesehen ist, wird die gesamte Leistung der Anlage von Meran zur Herstellung von Methanol vielmal größer werden.

Außer diesen Anlagen, die meine Verfahren benützen, gibt es in Italien noch eine dritte große Anlage bei Terni, die das Verfahren Casale anwendet (~~Abb. 10~~). Man wird daher bald in Italien eine Produktion von Methanol erreichen, die mehrfach größer ist als es der Verbrauch für chemische Zwecke (Formaldehyd, Sprengstoffindustrie, photographische

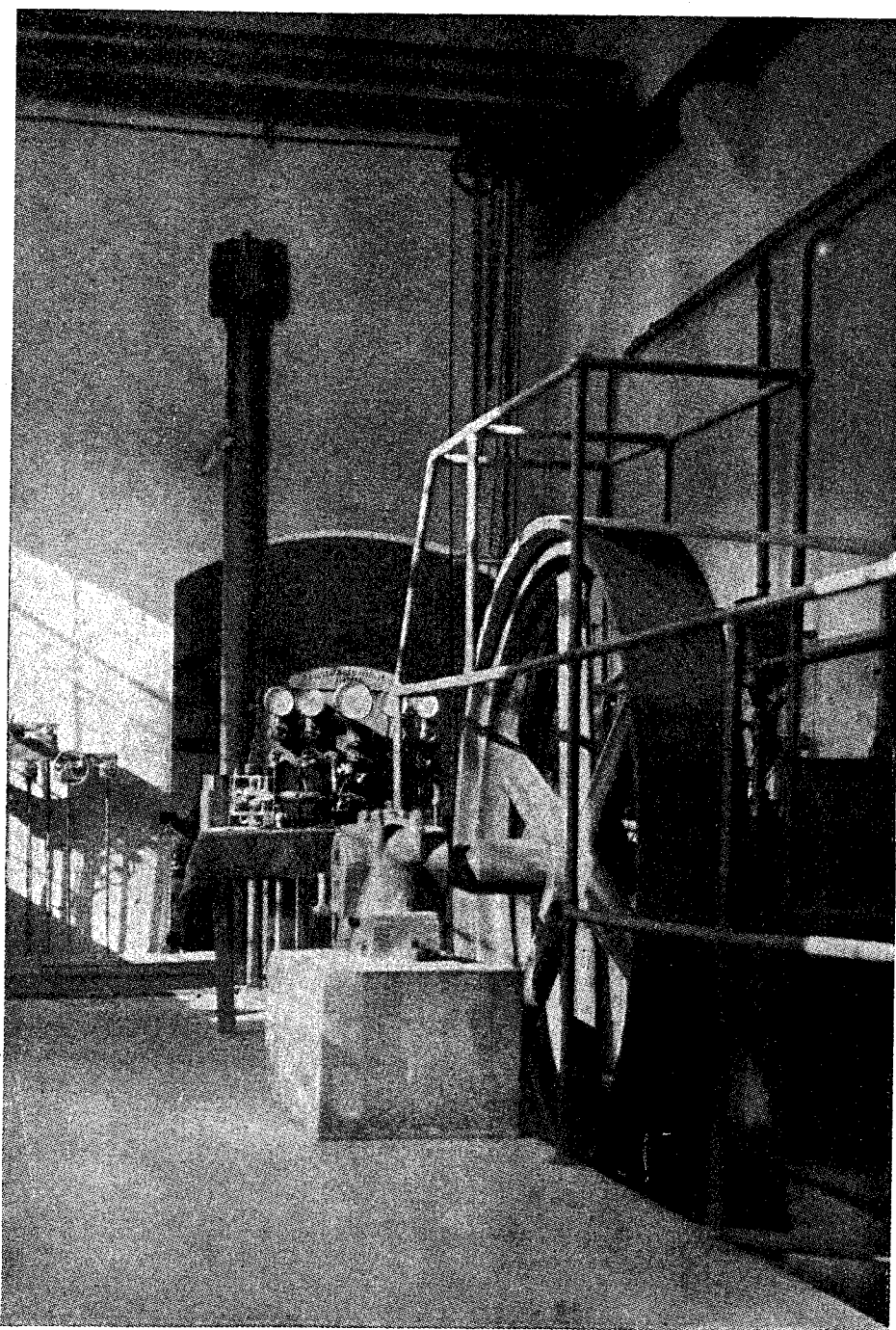


Abb. 8.

Industrie, Farbenindustrie usw.) und für Lösungsmittel verlangt. Es wird daher eine beträchtliche Menge Methanol für die Anwendung als Treibstoff verfügbar sein, um zusammen mit Äthylalkohol die Einführung von Benzin aus dem Ausland zu vermindern.

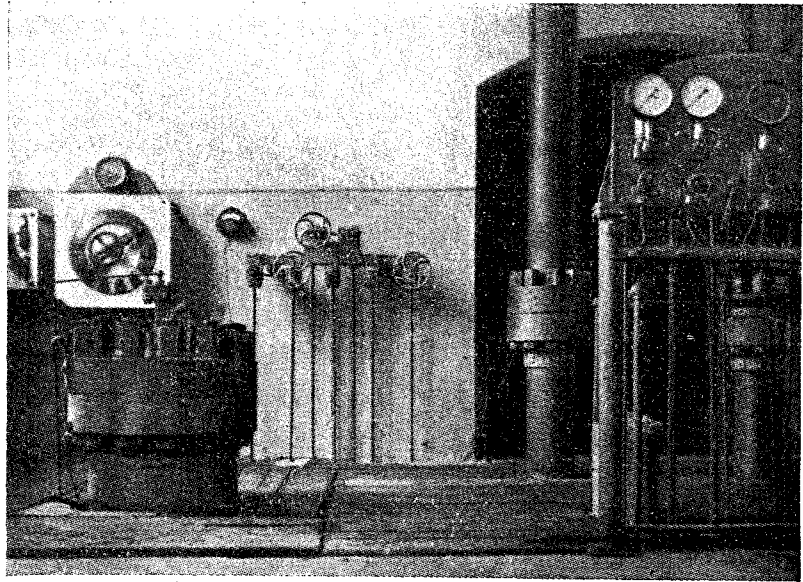


Abb. 9.

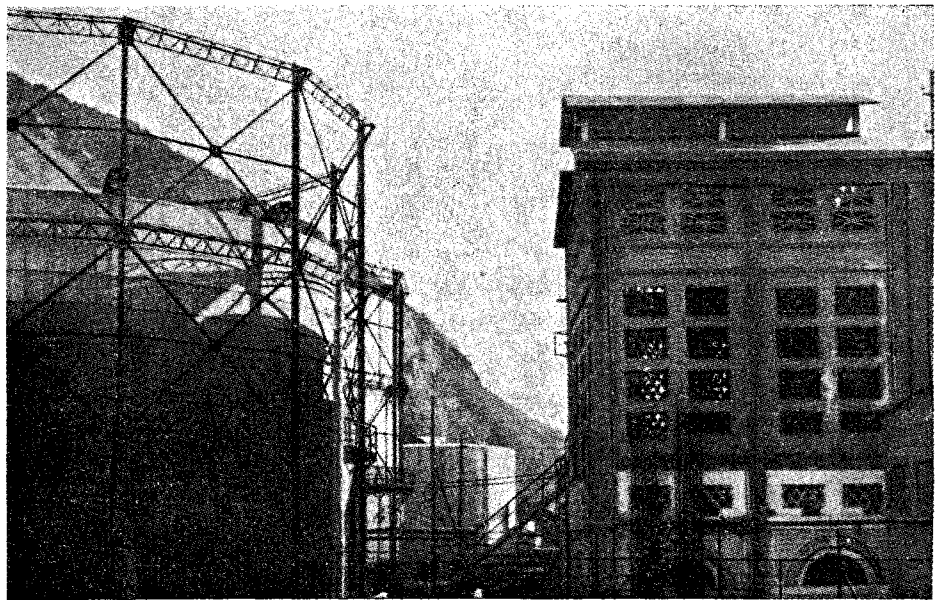


Abb. 10.