

TITLE PAGE

1. Die in Produktwasser der Kohlenwasserstoffsynthese nach der Schaumfahrweise vorkommenden organischen Stoffe. (Nach vorläufigen Ermittlungen).

Organic matter occurring in the water of reaction of the hydrocarbon synthesis by the emulsion method. (Intermediate investigations).

Frame Nos. 325 - 326

Die im Produktwasser der Kohlenwasserstoffsynthese nach der Schumpferweise vorkommenden organischen Stoffe.

(Nach vorläufigen Ermittlungen).

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese mit Eisenkontakt wird als Nebenprodukt in der Hauptsache CO_2 und nur zum kleineren Teil H_2O erhalten. Z.B. entsteht bei der Schumpferweise bei 250° Synthesetemperatur auf 500 kg Produkt etwa 100 kg Wasser, ohne die darin gelösten organischen Verbindungen gerechnet, statt 700-800 kg, die zu erwarten wären, wenn keine CO_2 und nur H_2O gebildet würde.

Die im Produkt vorkommenden wasserlöslichen Verbindungen, zu denen die niedrigeren Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren gehören, teilen sich zum zwischen Öligem und wässrigem Anfall je nach ihrer Löslichkeit in Wasser und dem Mengenverhältnis, in dem Öl und Wasser zugegen sind. So kann der wässrige Anfall bis zu einer Konzentration von 30 Gew.-% die genannten Stoffe enthalten.

Besonderes Augenmerk verdient dabei der Umstand, daß die im Wasser gelösten niederen Säuren, insbesondere Essigsäure, korrodieren. So Eigenschaften haben, so daß a.B. vom Kontakt oder von der Gasabführung Wasser in Lösung geht. Es wird deshalb im allgemeinen in den vom Ofen abgehenden Gas- und Produktstrom, dort wo die Bedingungen zum Auftreten von flüssigem Wasser gegeben sind, Sodalösung zur Abbindung der freien Säuren eingeleitet.

Das Produktwasser, das beim Gasflüßverfahren bei 225° Synthesetemperatur entsteht, wurde einerseits von Herrn Dr. Boente untersucht, welcher darin folgende Stoffe fand:

Acetaldehyd	10 Gew.-%
Aceton	5 " "
Athanol	55 " "
Propylmol	20 " "
Butanol und höhere Alkohole	10 " "

Die Konzentration dieser Stoffe betrug in Produktwasser im Mittel 10 Gew.-%, dazu kam noch etwa 1 Gew.-% freier Säuren.

Das bemerkenswerte Fehlen von Methanol unter den Alkoholen ist durch besondere Prüfung erhärtet und führt zu dem Schluss, daß die wasserkommenden Aldehyde und Alkohole über die Ozonreaktion entstehen sind.

Da die Schumpferweise unter anderen Bedingungen, (Dampf, kolloidalem Kontakt, 250°) vor allem bei niedrigerer Temperatur abläuft, so war von Interesse auch hier das im Wasser Gelöste kennen zu lernen. Es war zu erwarten, daß man es etwa mit dem gleichen Stoffen wie dort zu tun haben würde.

Ausgangspunkt der Untersuchung war ein Produktwasser des 1.600er-Schmelzofens, der bei 20 at und 250° mit einem Gemisch CO₂H₂5:4 gefahren wurde. Das Wasser war durch gelöstes Eisen gelberaum gefärbt, da es schon Gelbfärbung hatte, mit Luft in Berührung zu kommen.

1) Prüfung auf Säuren.

Die Säuren¹⁾ im Produktwasser wurden mit Soda neutralisiert und die gebildeten Salze zur Trockne verdampft. Darauf wurden die Säuren mit H₂PO₄ wieder freigesetzt. Die Phosphorsäure enthielt 11% Wasser, was bei der folgenden Destillation mit Widmerkolonne zur Trennung der einzelnen Säuren berücksichtigt wurde.

Das Produktwasser enthielt 3,5 Gew.-% Säuren folgender Zusammensetzung:

Essigsäure	5 Gew.-% ²⁾
Propionsäure	65 " "
höhere Säuren	25 " "
	5 " "

Das an Säuren gebundene Eisen betrug 0,27 Gew.-% Fe auf Wasseranfall gerechnet. Es war somit 76 der im Wasser befindlichen Säuren auf Eisen gebunden.

Aus dem Produktwasser wurde der Acetaldehyd abdestilliert und dann das Wasser mit H₂CO₂ übersättigt, die abgeschiedenen Alkohole abgetrennt und die Färbeschädigung zwecks Gewinnung der darin noch gelösten Alkohole wieder destilliert, das Destillat abermals mit Pottasche versetzt und die Alkohole abgetrennt.

Die ausgeglichenen Alkohole enthielten noch etwas Wasser, das bei der Gewichtbestimmung in Rechnung gesetzt wurde. Die Destillation wurde in einer im hohen mit Beschlagungen gefüllten Kolonne ausgeführt.

Es wurde folgende Zusammensetzung ermittelt:

Acetaldehyd	2 - 4 Gew.-% ³⁾
Aceton	1 - 2 " "
Athanol	45 " "
Propanol sek.	15 " "
prim.	20 " "
höhere Alkohole	15 " "

Die Gesamtsumme dieser Stoffe betrug im Produktwasser 24 Gew.-% Bezogen auf das Gesamtprodukt abzüglich Vergasung betragen die Säuren 0,8 Gew.-%, die Alkohole, Acetaldehyd und Aceton 5,5, Gew.-%.

gez. Schmidt
" Michael

1) Die Siedepunkte der Säuren sind:

Essigsäure	101°
Propionsäure	116°
n-Buttersäure	141°
iso-	152°
	154°

2) Die Essigsäure wurde durch Reduktion von Silbernitrat identifiziert

3) Die Siedepunkte dieser Verbindungen sind:

Acetaldehyd	20°
Aceton	56°
Athanol	78°
Propanol sek.	88°
prim.	97°
höhere Alkohole	>100°