

F T
⑥

Die im Produktwasser der Kohlenwasserstoffsynthese nach der Schaum-
fahrweise vorkommenden organischen Stoffe.

(Nach vorläufiger 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 Stauschmelzweise bei 250° Synthesetemperatur aus 300 kg Produkt etwa 100 kg Wasser, ohne die darin gelöste 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 wässrigen öligen und wässrigen Anfall je nach ihrer Löslichkeit in Wasser und dem Mengenverhältnis, in dem Öl und Wasser zugegeben 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, korrodierendere Eigenschaften haben, so daß z.B. vom Kontakt oder von der Gefäßwandung Eisen in Lösung geht. Es wird deshalb im allgemeinen in den vom Ofen abgehenden Gas- und Produktstrom, dort wo die Bedingungen zum Aufsteigen von flüssigen Wasser gegeben sind, Sodaauslösung zur Abbindung der freien Säuren eingeleitet.

Das Produktwasser, das beim Gaswäscherverfahren bei 325° Synthesetemperatur entsteht, wurde seinerzeit von Herrn Dr. Boente untersucht, welcher darin folgende Stoffe fand:

Acetaldehyd	10 Gew.-%
Äthanol	5 " "
Äthanol	55 " "
Propanol	20 " "
Butanol und höhere Alkohole	10 " "

Die Konzentration dieser Stoffe betrug im 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 vorkommenden Aldehyde und Alkohole über die Oxidreaktion entstanden sind.

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

Ausgangspunkt der Untersuchung war ein Produktwasser des 1. Schmelzschamofens, der bei 20 at und 250 mit einem Gasgemisch $\text{CO:H}_2=5:4$ gefahren wurde. Das Wasser war durch gelöstes Eisen gelbbraun gefärbt, da es schon Gelbheit 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 verdunstet. Darauf wurden die Säuren mit H_3PO_4 wieder freigemacht. Die Phosphorsäure enthält 11% Wasser was bei der folgenden Destillation mit Widmerkolonne zur Trennung der einzelnen Säuren berücksichtigt wurde.

Das Produktwasser enthält 5,8 Gew.% Säuren folgender Zusammensetzung:

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

Das an Säuren gebundene Eisen betrug 0,27 Gew.% Fe auf Wasserfall gerechnet. Es war somit 75 der im Wasser befindlichen Säuren auf Eisen gebunden.

Aus dem Produktwasser wurde der Acetaldehyd abdestilliert und dann das Wasser mit H_2CO_3 übersättigt, die abgeschiedenen Alkohole abgetrennt und die Pottaschelösung zwecks Gewinnung der darin noch gelösten Alkohole wieder destilliert, das Destillat abermals mit Pottasche versetzt und die Alkohole abgetrennt.

Die ausgesalzten Alkohole enthielten noch etwas Wasser, das bei der Carbonbestimmung in Rechnung gesetzt wurde. Die Destillation wurde in einer 2m hohen mit Raschigringen 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 5,8 Gew.%.
gez. Schmidt
" Michael

1) Die Siedepunkte der Säuren sind:

Ameisensäure	101°
Essigsäure	118°
Propionsäure	141°
n-Buttersäure	162°
iso " "	154°

2) Die Ameisensäure wurde durch Reduktion von Silbernitrat identifiziert.

3) Die Siedepunkte dieser Verbindungen sind:

Acetaldehyd	20°
Aceton	56°
Athanol	78°
Propanol sek.	82°
" prim.	97°
höhere Alkohole	>100°