

Treibstoffwerk, den 11.3.1945
Dr.Gr./S.

Über die Bildung von Oktansulton

3364

In früheren Versuchen über die Alkoholsynthese, die von Dr. Hügel und Dr. Koch ausgeführt waren, wurde unter bestimmten Bedingungen die Bildung einer kristallisierten Verbindung beobachtet, deren nähere Untersuchung ihre Identität mit dem von Baldeschwieler-Cassar (Amer. Chem. Soc. 1929 II S. 2969 - 2978) beschriebenen Oktansulton ($C_8H_{14}SO_3$) ergab. Diese Verbindung entstand nach unseren früheren Beobachtungen in erheblich größerer Ausbeute als von Baldeschwieler beschrieben, wenn Gasol mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Äther gewaschen und die Säure danach mit Wasser verdünnt wurde.

In den nachstehend beschriebenen Versuchen wurden die Reaktionsbedingungen, die zur Bildung des Sultons führen, eingehender untersucht.

Als Ätherschwefelsäure wurde in allen folgenden Versuchen ein Gemisch von 78 Gew.% Schwefelsäure (96 %) und 22 Gew.% Äthyläther, also ein Molverhältnis von 2,55 Mol H_2SO_4 : 1 Mol Äthyläther angewandt. In diesem Säuregemisch wurde das Gasol gasförmig unter Kühlung mittels Glasfritte eingeleitet, wobei nur ein Teil der Olefine absorbiert und stets eine erhebliche SO_2 -Entwicklung beobachtet wurde. Die Temperatur in der Säure während des Gasdurchganges wurde nach Möglichkeit auf 25 - 35° gehalten, da bei höheren Temperaturen die Ausbeute an Sulton anscheinend sich verminderte. Das mit Gasol behandelte Säuregemisch wurde anschließend mit Wasser im Verhältnis 2 : 1 verdünnt. Dabei bildeten sich zwei Schichten aus, von denen die obere hauptsächlich aus Äthyläther und Polymerebenzin besteht, während in der unteren Schicht verdünnte Säure in Gemisch mit Alkohol vorliegt. An der Trennlinie bei der Schichten scheidet sich eine dunkel gefärbte feste Verbindung aus, die bei längerem Stehen zu Boden sinkt. Dieser feste Niederschlag stellt das Rohsulton dar. Im allgemeinen wurde nach der Verdünnung zwecks weitgehender Abscheidung des Sultons das Produkt 24 Stunden stehen gelassen, bevor der Niederschlag abfiltriert wurde. Das rohe abgetrennte Sulton

wurde mit leichtsiedendem Benzin gewaschen und in Wasser unkristallisiert und lieferte dann ein reines, weißes Kristallpulver, dessen Schmelzpunkt von $128,5^{\circ}$ sowie dessen übrige Eigenschaften mit denen des von Baldeschwieler beschriebenen Oktansultons übereinstimmen.

Ein Einfluß verschieden langer Zeitdauer zwischen der beendeten Gaseinleitung und der Verdünnung mit Wasser auf die Ausbeute an Sulton konnte in zwei Parallelversuchen nicht festgestellt werden. Es genügt also, unmittelbar nach der Gaseinleitung die Verdünnung mit Wasser vorzunehmen.

Das Sulton ist in Atherschwefelsäure bei normaler Temperatur gut löslich. 25,8 Gewichtsteile Sulton lösen sich bei normaler Temperatur in 100 Gewichtsteile Atherschwefelsäure. In konzentrierter Schwefelsäure in Abwesenheit von Ather ist die Löslichkeit sogar noch wesentlich größer. Aus diesen Lösungen fällt das Sulton bei Verdünnung mit Wasser unverändert und restlos wieder aus.

Es ist also nicht anzunehmen, daß erst durch das Verdünnen mit Wasser die Bildung des Sultons eintritt, vielmehr scheint sich während der Absorption das Produkt zu bilden.

An Stelle des Athyläthers wurde technischer Isopropyläther aus der Alkoholanlage zur Herstellung der Atherschwefelsäure angewandt. Das prozentuale Mischungsverhältnis war dabei das gleiche. Infolge der Anwesenheit von Polymerbenzin im technischen Äther war das Säuregemisch tief dunkel gefärbt. Die Ausbeute an Sulton bei Anwendung dieses Reaktionsgemisches war erheblich ungünstiger, wobei noch nicht entschieden ist, ob die Anwesenheit der Ätherverunreinigungen oder das geänderte Molverhältnis von Schwefelsäure und Äther eine Rolle spielt.

Da in Gegenwart des Äthers eine deutliche Bildung von SO_2 bei Durchgang der Gasolkohlenwasserstoffe beobachtet wurde, wurde ferner geprüft, ob der Äther nur infolge der Bildung von SO_2 auf die Sultondarstellung begünstigend wirkt. Es wurde daher versucht, in Abwesenheit von Äther durch gleichzeitiges Einleiten von SO_2 und Gasol in konzentrierte Schwefelsäure eine Sultonbildung zu erzielen, doch blieben diese Versuche bisher

erfolglos.

Die Konzentration der Schwefelsäure spielt für die Bildung des Sultons eine erhebliche Rolle, da in einem Gemisch von Äther und 75 %iger wässriger Schwefelsäure keine Sultonbildung beobachtet wurde. Die Mischung bestand in diesem Falle aus 131 g H_2SO_4 und 74 g Äther.

Einfluß des Druckes

Ein Versuch, die Umsetzung des Gasols mit der Ätherschwefelsäure bei erhöhtem Druck im Autoklaven zu erreichen, führte gleichfalls zu keinem Erfolg. In flüssiger Phase scheint also das Gasol nicht in der gleichen Weise zu reagieren wie beim Durchleiten in gasförmigen Zustand.

Prüfung verschiedener Gasolgas

Die bisherigen Versuche wurden sämtlich mit Primärgasol der Fischer-Tropsch-Synthese (aus der Lurgi-Stabilisation stammend) durchgeführt. An Stelle dieses Gasols wurden Versuche mit Propylen, mit Amylen im Gemisch mit Pentan und mit 2-Butylen, das aus der Kaskade der Alkoholanlage entwickelt wird, ausgeführt. In allen diesen Fällen konnte keinerlei Sultonbildung beobachtet werden. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß der Isobutylengehalt im Primärgasol allein die Sultonbildung ermöglicht. Da der Isobutylengehalt im Primärgasol ca. 1,5 - 2 Gew.-% beträgt, sind auch mit Primärgasol keine erheblichen Ausbeuten an Sulton zu erwarten. In Vergleichsversuchen wurde folgende Ausbeute in Abhängigkeit vom durchgesetzten Gasol festgestellt:

Versuch-Nr.	Dauer des Gas-durchganges Stunden	angewandte Mengen			Gewichtszunahme der Schwefelsäure g	Ausbeute an Sulton g
		H_2SO_4 96 % g	Äthyläther g	Primär- gasol g		
1	11	1560	440	1000	70	19,5
2	18	1560	440	2000	201	43,0
3	29	1560	440	4000	480	100,5

Da der Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Sulton 58,5 Gew.-% beträgt, werden also ca. 1,2 - 1,4 % des angewandten Gasols in

3367

allen Fällen zu Sulton verarbeitet. Es liegt daher auch aus diesem Grunde die Vermutung nahe, daß nur Isobutylene der Umwandlung zu Sulton zugänglich ist und unter den angewandten Versuchsbedingungen weitgehend zu Sulton umgesetzt wird.

Der für die Herstellung der Ätherschwefelsäure eingesetzte Äther scheidet sich nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser zum größeren Teil als obere Schicht ab. Es scheint nach vorläufigen Versuchen durch die gleichzeitige Bildung von Polymerbenzol eine so starke Verunreinigung des Äthers einzutreten, daß seine Wiedergewinnung und Wiederverwendung Schwierigkeiten machen wird. Die Versuche sollen daher mit dem Ziele fortgesetzt werden, die Sultonbildung auch in Abwesenheit von Äther mit gleicher Ausbeute zu ermöglichen. Von den bisher gewonnenen Sultommengen wurde eine Probe von ca. 200 g an Prof. Helberger vom Chem.-Techn. Institut T.H. Charlottenburg zur Prüfung einer technischen Verwendbarkeit verschickt.

Helberger