

Untersuchung des Reaktionswassers eines Mitteldrucksyntheseversuches mit Eisenkontakt und wasserstoffreichem Anfangsgas.

Das zur Untersuchung gelangende Reaktionswasser wurde zunächst aus dem bei der Synthese anfallenden Reaktionsgemisch von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen abgetrennt. Es war zu Anfang farblos und nahm nach einigen Tagen eine hellbraune Farbe an. Das Reaktionswasser war klar, reagierte auf Lackmus sauer und enthielt deutliche Mengen an gelösten Eisensalzen.

Quantitative Bestimmung der im Reaktionswasser enthaltenen Alkohole und Fettsäuren.

735 cm³ des Reaktionswassers wurden mit einem Überschuss an Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Nach der Verseifung konnte eine bis 100° siedende und die Alkohole enthaltende Fraktion von 73,2 cm³ abgetrennt werden.

Eine qualitative Prüfung dieser Fraktion ergab die Anwesenheit von Ketonen (Aceton, Methyläthylketon) und die Abwesenheit von Aldehyden.

Die Siedekurve der nochmaligen Destillation dieser Alkoholfraktion an einer gut trennenden Mikrokolonne (15 theo. Böden) ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Auf Grund der Siedekurve und unter Berücksichtigung der konstant siedenden azeotropischen Gemische von Äthyl- und Propyl-Alkohol mit Wasser, konnte der Gehalt des Reaktionswassers an reinen Alkoholen berechnet werden. Die Zahlen sind in Tafel 1 enthalten.

Tafel 1.

Gehalt des Reaktionswassers an reinen Alkoholen in Gew.-%.

Methylalkohol	0,6 Gew.-%
Äthylalkohol	3,2 "
n - Propylalkohol	1,3 "
n - Butylalkohol	0,5 (bis 0,6)" ¹⁾
Summe	5,6 Gew.-%

THIS DOCUMENT IS
 ADMIRALTY PROPERTY
 AND ITS REGISTERED NUMBER IS
 P G/21579/NID

NO MARK OF ANY KIND SHOULD BE MADE ON IT, BUT ANY NECESSARY ANNOTATIONS SHOULD BE MADE EITHER ON THE WORK RECORD OR ON A SEPARATE SHEET OF PAPER, QUOTING THE REGISTERED NUMBER

1) Die in der Siedekurve (Abb.1) bei 92° siedende Fraktion wurde aus Analogie zu den anderen Alkoholfraktionen als ein azeotropisches Gemisch von Butylalkohol und Wasser angenommen. Mangels an Literaturangaben wurde der exakte Nachweis nicht erbracht

Nach der Verseifung des Reaktionswassers mit Natronlauge und nach der Abtrennung der Alkohole wurde die über 100° siedende Frak-

tion am Wasserbad eingedampft. Die Natriumsalze wurden mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und im Entscher-Stuedel-Apparat 150 Stunden mit Äther extrahiert.

Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieben 1,7g reine Fettsäuren.

Auf das gesamte Reaktionswasser bezogen sind das 0,23 Gew. %.

Zur weiteren Kennzeichnung wurden die Fettsäuren mit Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure verestert und das Estergemisch an der Mikrokolonne destilliert.

Als einzige Fraktion wurden 1,8 cm³ Methylacetat erhalten, da sich bei weiterer Erhöhung der Destillationstemperatur das Estergemisch der höheren Fettsäuren in Gegenwart der Schwefelsäure zersetzte. Methylformiat war nicht vorhanden.

Die aus dem Methylacetat errechnete Essigsäuremenge beträgt 1,36 g oder das Fettsäuregemisch besteht zu etwa 80 Gew. % aus Essigsäure. Der Rest von 20 Gew. % setzt sich aus den der Essigsäure folgenden höheren Fettsäuren zusammen, die sich schon bei der Aufarbeitung durch ihren typischen Geruch zu erkennen gaben.

Ameisensäure ist nicht oder nur in Spuren vorhanden.

Im ursprünglichen Reaktionswasser liegen die Fettsäuren zu etwa 80% in freier Form vor, wie die Säure- und Esterzahlbestimmungen zeigten. Diese Tatsache beweist auch die in Abb. 2 wiedergegebene Siedekurve der bis 100° siedenden Fraktionen des ursprünglichen Reaktionswassers, die etwa denselben Verlauf hat als die entsprechende Fraktion des verseiften Reaktionswassers.

F. Weinrotter

30.4.1941

P. W.

Abb. 1.

Reaktionswasser nach der Verseifung: Fraktion bis 100° siedend.
Einsatz zur Methylierung 10 cm³.

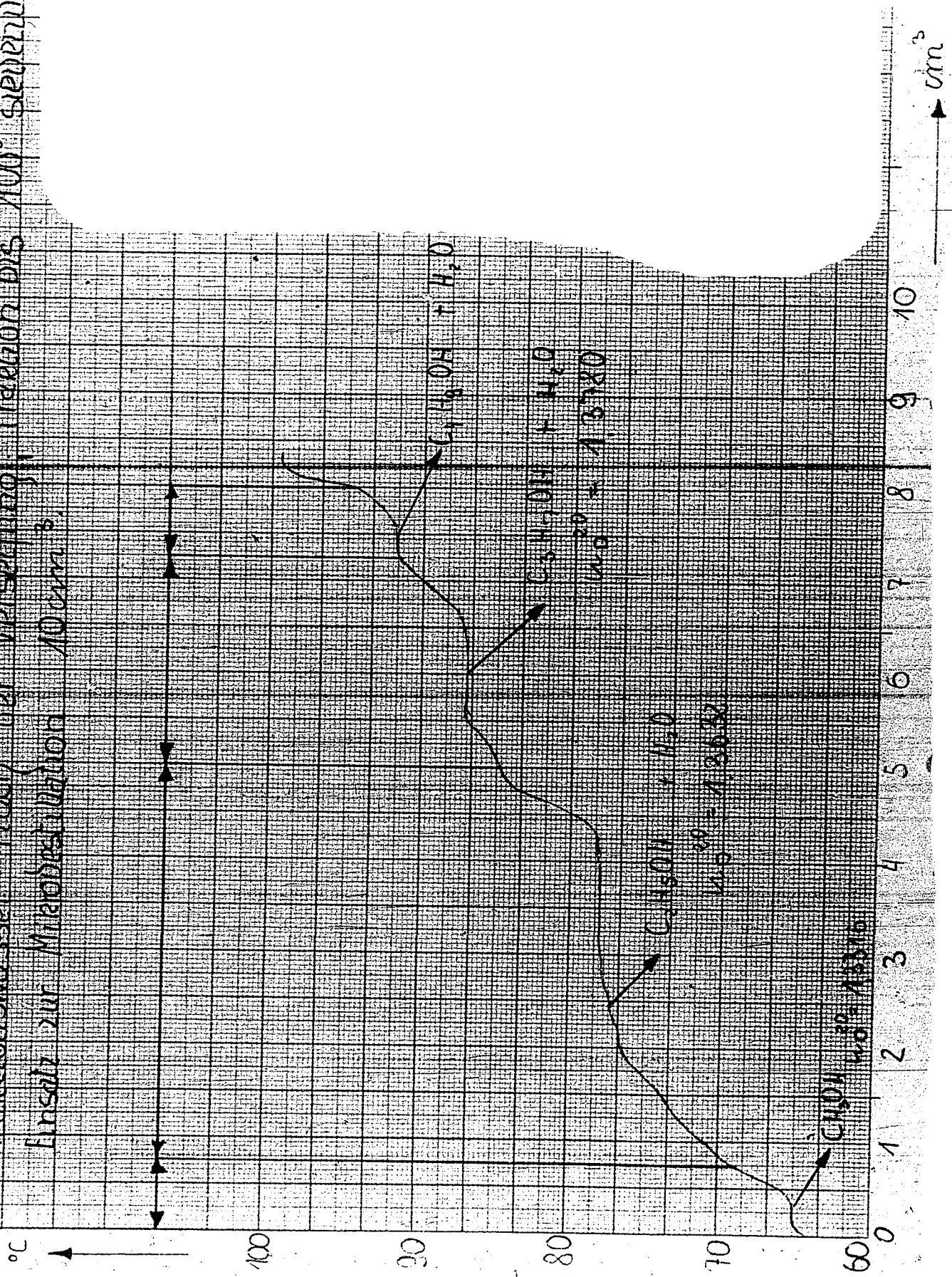
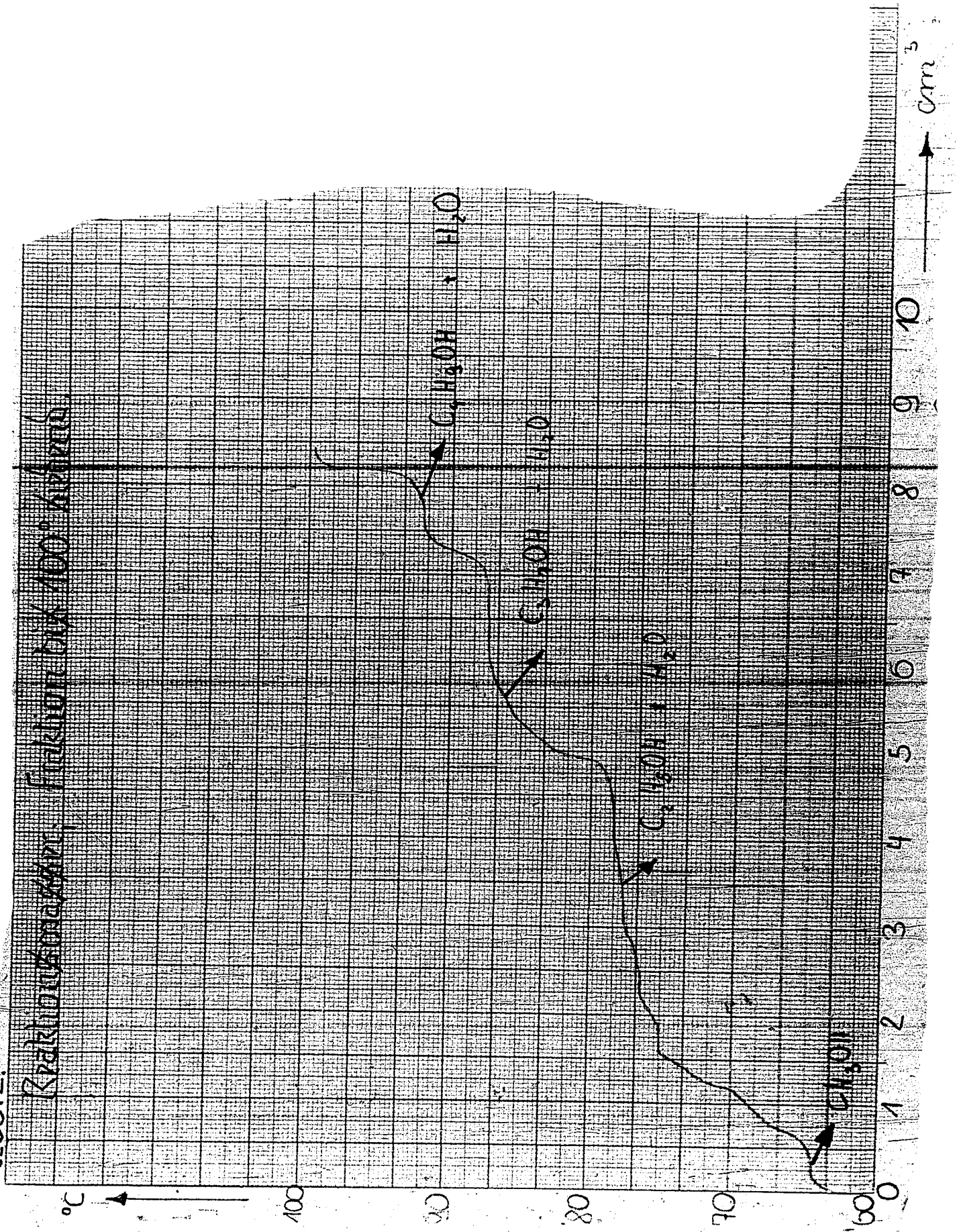
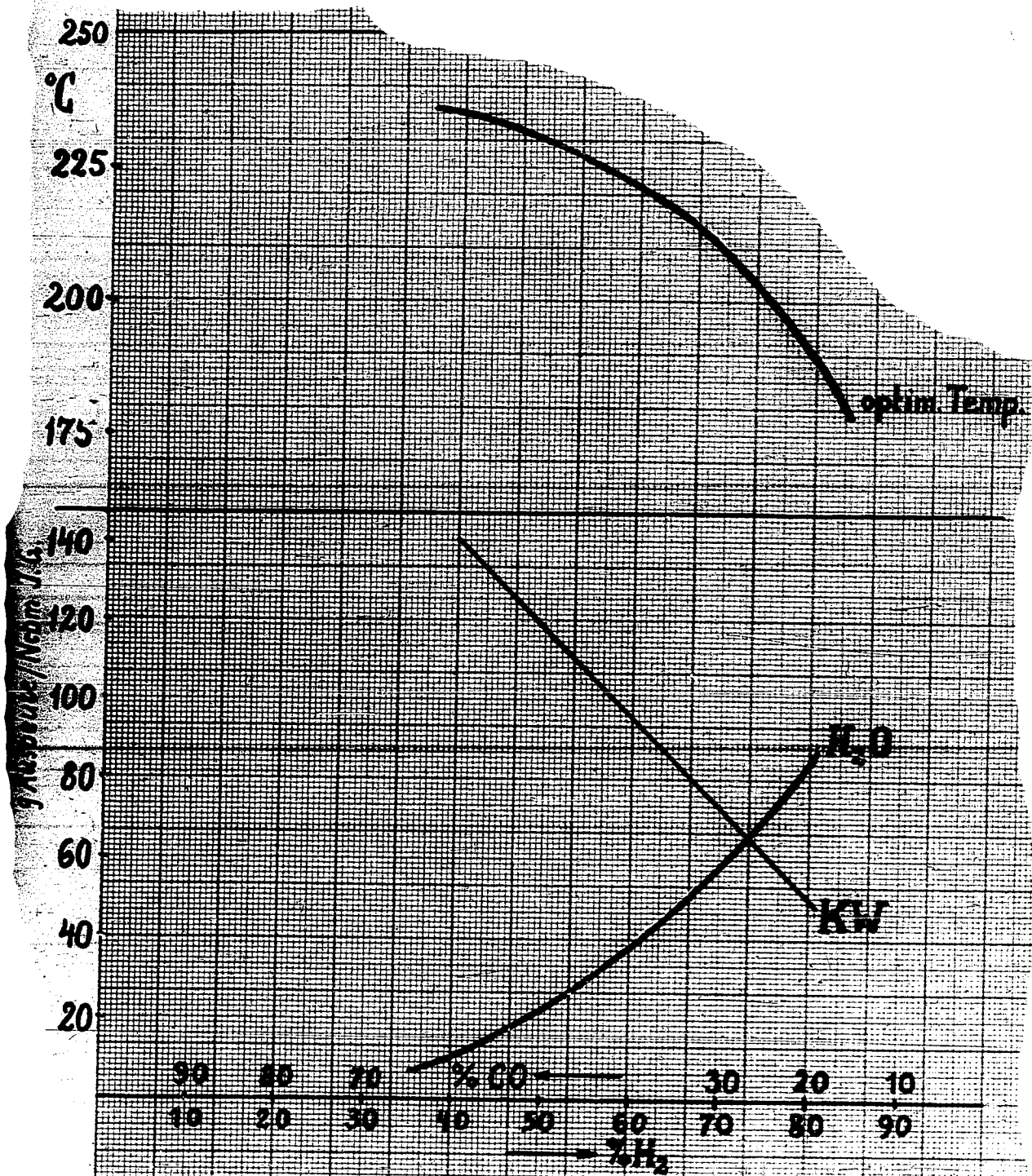


Abb. 2.

Рационализация фракции ВКХ / 100° КММ





Reaktionstemperaturen u. Ausbeuten an flüss. u. Gasol-KW. u. Reaktionswasser nach 4 Betriebswochen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Synthesegases.