

Rue

Bericht

**Aber die Untersuchung des Reaktionswassers aus der Synthese
über Eisenkatalysatoren.**

Vergang: Sehr. Prof. Martin an Dr. Realem v. 14.1.41.

Die Bearbeitung des vorliegenden Themas konnte wegen anderer Arbeiten erst im April begonnen werden und wurde durch Krankheit des Bearbeiters mehrere Male unterbrochen.

Problemaufstellung: Es soll im folgenden festgestellt werden, welcher Natur die im Reaktionswasser gelösten Syntheseprodukte bei Verwendung von Eisenkontakten sind, und ob eine Gewinnung dieser Produkte lohnend sein könnte.

Arbeitsgang: Die im Reaktionswasser gelösten Reaktionsprodukte sind teils saurer, teils alkoholischer Natur, neben geringen Anteilen Estern. Die Säuren sind als Propion- und Buttersäure in geringer Menge (NH- 2) vorhanden. Eine Gewinnung ist schwierig und uninteressant. Dagegen würde eine Gewinnung von Alkoholen von C₂ ab erwünscht sein, falls eine einfache Aufarbeitungsmethode aufgefunden würde.

Mit Wasser bilden die Alkohole abgesehen von Methanol verschiedene Gemische, die bis 100°C siedeln.

Das Reaktionswasser wurde bis 99,5° destilliert. In Durchschnit gingen bis zu dieser Temperatur 10 - 15% der eingesetzte Menge über. Der Siedebeginn liegt bei 93 bis 94°.

Das Rohdestillat wurde über eine 1/2 m hohe Raschigkolonne nochmals destilliert. Bis 99°C gingen 5% von Destillatmenge, entsprechend 2,5 - 4% des Originalreaktionswassers, über.

Dieses 2. Destillat wurde in einer 3fachen Kuppelkolonne feingeschnitten (Tafel 1). Das Ausgangsprodukt hatte eine Dichte bei 20° von 0,899 und einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1,3535$. Die Fraktionierung ergab keine scharf getrennten Fraktionen, so dass anhand dieser Aufarbeitungsmethode weder die Menge der vorhandenen Alkohole noch die Kettenlänge derselben nachgewiesen werden konnte. Auch eine nochmalige Fraktionierung der Hauptfraktion 5 (14,4%

des Rückflusses) nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Destillieren über gekauten Kalk ergab keinen einheitlichen Alkohol (Tafel 2). Vielmehr geht aus den Befunden für die Fraktion 1 der Tafel 2 hervor, dass außer Alkohol noch andere Verbindungen anwesend sind, die sich durch Destillation nicht trennen lassen.

Es wurde daher versucht, auf anderen Wegen zu dem Einzelalkohol zu kommen. Bekanntlich bilden die Alkohole mit Aminen und Wasser ternäre Gemische, die bei konstanten Temperaturen sieden.

Die Vordestillation (Abtreibung von 10 - 15% des Reaktionswassers) wurde beibehalten. Das Rückdestillat wurde mit 40% Schwefel versetzt und destilliert. Zwischen dem Siedegrenzen 75,1° und 80,0° ging ein wässrig-flüchtiges Gemisch über, das sich in der Vorlage in zwei Schichten trennte. Die untere wässrige Schicht machte 21,2% des Rückdestillates aus. Bei weiterer Feindestillation in der Köppelkolonne konnten wiederum keine definierten Alkoholfraktionen erhalten werden (Tafel 3).

Als weiterer Aufarbeitungsweg wurde versucht, die Alkohole mit Ameisensäure zu verestern, und das Estergemisch zu zerlegen.

Au 1000 cm³ Reaktionswasserdestillat, das durch Abtreiben von 10 - 15% des Reaktionswassers und nachmaliges Destillieren über eine 7/8 m hohe Raschigkolonne gewonnen war, wurden 4% Ameisensäure und 10% Schwefelsäure 29%ig zugegeben. Das Gemisch wurde über die Köppelkolonne destilliert und ergab die in Tafel 4 aufgeführten Fraktionen.

Die Fraktion 1 mit einem Anteil von nur 2,9% des eingestetzten Reaktionswasserdestillates besteht aus Methyl- und Äthylalkohol. Für eine destillative Trennung hat anscheinend die Packung der Kolonne nicht ausgereicht. Aus der analytischen Probe und der Brechungsindex der Fraktion geht jedoch hervor, dass es sich tatsächlich um eine Mischung von Methyl- und Äthylalkohol handelt.

Die Fraktionen 3 + 4 konnten einwandfrei als Äthylalkohol identifiziert werden. Ebenso die Fraktionen 5 + 6 als Iso-Propylalkohol, Fraktion 7 als n-Propyl und 8 als iso-Butylalkohol.

Das Verhältnis der Ameisester zueinander dürfte daher ungefähr wie folgt liegen:

Methylformiat:	2 g
Aethylformiat:	25 "
i-Propylformiat:	4 "
n-Propylformiat:	1 "
i-Butylformiat:	1,5 "

Beim Abstreifen des Rohdestillates wurde auf dem Destillat eine ölige Schicht beobachtet. Die Menge betrug ca 0,1 Vol.-%.

Die Untersuchung dieses Materials ergab:

D ₂₀	= 0,7827
D ₂₀	= 1,4200
NE	= 4
VE	= 7,5
OH-Z	= 116
CO-S	= 4
H ₂ -S	= 41

Aus der Analyse geht hervor, dass es sich bei diesem Produkt nur teilweise um Alkohole handelt. Die Veresterung mit Ameisensäure und nachfolgende Fraktionierung ergab die in Tafel 5 aufgeführten Fraktionen. Während die ersten beiden Fraktionen als Acetyl- und Propylformiat angesprochen werden können, bestehen die beiden letzten Fraktionen aus mit Wasserdampf übergehenden Gemischen von höheren Estern, Aethern und Kohlenwasserstoffen sehr paraffiniger und olefinischer Natur.

Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor:

- 1.) Im Reaktionswasser der Hincosynthese sind im Durchschnitt 4 - 4,5 g Alkohole im Liter enthalten.
- 2.) Der Anteil an Aethylalkohol beträgt ca 90 - 95% der vorhandenen Alkohole.
- 3.) Propylalkohole sind mit ca 1%, Butyl- und höhere nur mit 1-2% vertreten.
- 4.) Eine technische Gewinnung der Alkohole dürfte daher nicht infrage kommen.

Bearbeiter: Vennebusch

Anlagen.

Durchschrift

2. Destillat (Alkohol u. Wasser)

Tafel 1

Feinfraktionierung in Koeppl-Kolonne. Einsatz 2000 ccm.

Fraktion	Siedebereich °C	Dichte 20°C	n _D ²⁰	Anteil %	C-Zahl	Bemerkungen
1	60.5 - 77.5	0.8190	1.3520	2.7	?	Für Methanol liegt der Drehungsindex zu hoch. + Fraktion 2-8. Nach dem Drehungsindex handelt es sich um wässrige Lösungen von Äthylalkohol. Fraktion 9-11 acetotrope Gemische höherer Alkohole.
2	77.5 - 88.2	0.8195	1.3510	4.4		
3	88.2 - 89.0	0.8228	1.3528	6.0		
4	89.0 - 89.0	0.8410	1.3551	10.2		
5	89.0 - 89.5	0.8610	1.3576	34.4		
6	89.5 - 89.8	0.8750	1.3586	9.2		
7	89.8 - 89.9	0.8820	1.3582	5.3		
8	89.9 - 91.0	0.8883	1.3562	1.6		
9	91.0 - 91.5	0.8977	1.3508	2.7		
10	91.5 - 95.0	0.9230	1.3523	6.3	F	
11	95.0 - 98.0	0.9440	1.3477	5.4		
				86.8		

Fraktion 5 aus Teil 1

Tafel 2

analyt. Substanz in 200 mg Substanz: Fraktion 5, 320 mg
Bemerkungen:

Fraktion	Substanz	Dichte	Temp	Wt. %	Wt. %	Wt. %
1	710-715	0.8120	135.00	42.50		
2	715-720	0.8226	135.50	2.00		
3	720-725	0.8327	136.00	2.16		
4	725-730	0.8432	136.50	2.50		
				65.16		

71.15 °C scetropus demisp

Refraktindex = 1.429-1.430

Dens = 0.8120

Wt. = 1.3506

Flüssiger Anteil des ternären Gemisches Alkohol - Toluol - Wasser
 Feinfraktionierung in der Koppel-Kolonne

Einheitsmischung

Teil 3

13101285

Fraktion	Siedebereich °C	Dichte 20°	n _D 20	Anteil %	C-Zahl	Bemerkungen
1	70.0 - 77.5	0.845	1.3550	4.82		Methanol scheidet wegen der Höhe des
2	77.5 - 80.0	0.845	1.3550	8.52	C ₂	Dampfdruckexponenten aus.
3	80.0 - 82.0	0.849	1.3562	21.55		Nach dem Dampfdruckexponenten
4	82.0 - 87.0	0.856	1.3570	46.25	C ₃	Äthyl- und Propyläthyl.
5	87.0 - 90.0	0.894	1.3542	46.2		
6	90.0 - 96.0	0.926	1.3547	3.69	C ₄	
7	96.0 - 100.0	0.987	1.3469	8.82		4. höher als tropf. Gemische mit Wasser.
Rest H ₂ O				17.1		
				100.00		

Ve.
 Buchner
 10.7.01

Trennung der Ameisensäureester der Reaktionsmischer - Alkohole

Tafel 4

Flasche: 1000 ccm

Freiwillige Siedetemperatur	Dichte 20°C	n _D ²⁰	Anteil %	C-Zahl	Bemerkungen
35.0 - 57.5	0.9350	1.3550	2.5		Methylformiat: D ₂₀ = 0.976, n _D ²⁰ = 1.3440, Sdp.: 45.4°
57.5	0.9090	1.3562	2.2		Zwischenstufe
57.0 (55.0-57.0)	0.9250	1.3600	10.0	C ₂ H ₄	Ethylformiat: D ₂₀ = 0.923, n _D ²⁰ = 1.3570, Sdp.: - 57.°
57.0 - 62.0	0.9150	1.3622	13.2		
62.0 - 71.0	0.9030	1.3672	2.8	C ₃ H ₆	i.-Propylformiat: D ₂₀ = 0.893, n _D ²⁰ = 1.3594, Sdp.: 66.7°
71.0 - 81.0	0.9080	1.3672	2.4	iso	
81.0 - 84.3	0.8898	1.3778	0.5	C ₃ H ₇ n	n.-Propylformiat: D ₂₀ = 0.901, n _D ²⁰ = 1.3777, Sdp.: 81.3°
81.3 - 82.0	0.8847	1.3868	1.4	C ₄ H ₈ iso	i.-Butylformiat: D ₂₀ = 0.885, n _D ²⁰ = 1.3857, Sdp.: 86.2°
			35.0		

Me
Bachner,
18. 7. 01.

Öliger Anteil des Reaktionswasserdestillates mit Ameisensäure

Tafel 5

Einsatz = 60 ccmm.

Bemerkungen:

Öliger Anteil des Reaktionswasserdestillates mit Ameisensäure
Veresterung u. Fraktioniert.

Fraktion	Siedebereich °C	Dichte 20°C	n _D ²⁰	Anteil %	Bemerkungen
1	60.0 - 68.0	-	1.3622	6.6	Aethyl- u. Propylformiat.
2	68.0 - 81.0	-	1.3755	3.3	Mit Wasserdampf flüchtiges Gemisch höherer
3	81.0 - 98.0	0.8350	1.3995	36.7	Äther, Ester und Kohlenstoffe. (Kohlensäure & Äther)
4	98.0 - 99.0	0.8168	1.4142	36.7	
				83.3	

Dücher,
18. 3. 1914

16

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

101288

Oberhausen - Holtten, den 29. 7. 1938
RB. BG. vdH.

Reaktionswärme 1349

Herrn Dr. L o c h m a n n
Forsch. Labor.



Betr.: Wasserproben Ofen 92, 12.7.38

Die Versuchsdaten für Ofen 92 am 12.7.38 sind folgende:

Zeit der Probenahme: vormittags
Kontakt: 773, Zusammensetzung: 940-48-82 MgO-1875.
Ofentemperatur: 194°
Dampfdruck: 13,0 atü
Betriebsstunden: 740
Belastung: 1140 Nm³/h Sygas I
= 919 Nm³/hJd. Gas (CO:H₂ = 1:2)
Flüssige Produkte: 2444 kg/Tag
A.K. Wasser: nicht gemessen, ca. 8000 kg/Tag
Rea. Wasser: 4586 kg/Tag.

Der Betriebsleiter:

