

Weitergabe außerhalb des
Versuchslaboratoriums darf
nur auf Veranlassung des
Laboratoriumleiters erfolgen.

2523 = 103

30/9.06^{Le}

Aufgabe : 62b

Aufgabe : Kohlenwasserstoffsynthese aus CO + H₂

Bearbeiter: Wintzer, Breywisch, Reisinger

Stand am 1. Dezember 1941

Technikumversuche in Me 776 (Dr. Wintzer)

Um die Frage nach der richtigen Gaszusammensetzung zu lösen, wurden systematische Versuche unter vergleichbaren Bedingungen mit verschiedenem CO-Gehalt im Gas angestellt. Doppelversuche in jeweils 2 Öfen gleichzeitig. Gleichgehalten wurden folgende Bedingungen:

Rohrweite des Synthesofens	siehe Text und Kurve
der Katalysator	am Schluß des Berichtes.
die Kontaktschichthöhe	
der Synthesedruck	

verändert wurde lediglich der CO-Gehalt des Synthesegases von 41 % über 48 % auf 60 % CO. In der Aufarbeitung wurde die Syntheseprodukte in 4 Anteile aufgeteilt. Getrennt untersucht wurden die Fraktionen bis 200°C, von 200-230°C, von 230-350°C. (Die Fraktion über 350°C kann bisher noch nicht genügend genau analysiert werden). Dabei zeigte sich vorläufig mit steigendem CO-Gehalt ein sehr schwaches Absinken der Alkoholprocente der zunächst am meisten interessierenden von 230-350°C siedenden Fraktion. In den bis 200°C-siedenden Anteilen sinkt der Alkoholgehalt mit steigendem CO-Gehalt im Gas sehr stark, was dem Verhalten der kleinen von 200-230°C siedenden Fraktion ist keine eindeutige Tendenz des Alkoholgehaltes zu erkennen.

Der Olefingehalt der Hauptfraktion (230-350°C) ändert sich eindeutig mit zunehmendem CO-Gehalt im Synthesegas. Da die 3 CO-Konzentrationen in der Reihenfolge 41 % - 48 % - 60 % an ein und denselben Kontakt gefahren wurden, kann das Absinken des Alkoholgehaltes mit steigendem CO teilweise auf Alterung des Katalysators zurückzuführen sein. Versuche zur endgültigen Klärung des CO-Einflusses unter Ausschaltung der Kontakt-Alterung sind im Gange.

Als Vorversuche für die Druckwasserwäsche in Me 450 wurde auch im halbtechnischen Maßstab ein 2-Stufenversuch mit einer CO₂-Wäsche zwischen beiden Synthese-Stufen angestellt. Die Arbeitsbedingungen der Vorversuche waren kurz folgende:

Synth. Druck = 24 atü

Druckwasserwäsche arbeitet ebenfalls unter 24 atü

Eingangs-CO₂-Gehalt des Gases 15 %

Gewaschen wurde ca. 25 m³ Gas/h. Als vorläufiges Ergebnis liegt bisher vor: Bei einer H₂O-Menge von 75 m³ auf 1000 m³ Effektivgas enthält das Gas nach der CO₂-Wäsche noch ca. 5 % CO₂. Dabei tritt ein Gesamtgasverlust von etwa 10 % auf. Berechnet auf CO + H₂ ein Verlust von 3 - 5 %. Das heißt, der Wäscheeffekt ist etwas schlechter als bei technischen

Anlagen, der Gasverlust ist etwas größer. Jedoch liegen unsere Zahlen (75 m³ H₂O, 5 % CO₂) gegenüber den üblichen, das sind 50 - 60 m³ H₂O/1000 m³ Gas 3 % CO₂ verhältnismäßig nahe. Die Abweichungen sind daher wahrscheinlich auf technische Mängel der kleinen Apparatur zurückzuführen.

Die bisherigen Versuche mit dem 150 l fassenden 12 mm Plattenofen waren unbefriedigend. Es waren nach kurzer Laufzeit bereits beträchtliche Temperatursteigerungen notwendig. Beim Ausbau zeigte starke Verrostung, besonders in den oberen Kontaktschichten, daß die Wärmeabfuhr nicht einwandfrei war. Es hatte bisher in diesem Ofen der H₂O-Kreislauf durch Thermo-Syphoneinwirkung bewirkt werden sollen. Da sehr wahrscheinlich der H₂O Umlauf ungenügend war, wurde eine Kreislaufpumpe mit ca. 3 m³ H₂O/h Leistung ausgebaut. Die bisher vorliegenden Ergebnisse, die Alkoholgehalte der Oxo-Fraktion liegen bei Belastungen 1 : 100 und 1 : 200 bei ca. 50 % und deuten an, daß die Wärmeabfuhr besser geworden ist. Der endgültige Befund kann erst nachdem der Ofen bei voller Belastung (1 : 350) gefahren ist und beim Ausbau der Kontakte angegeben werden.

Prüfung von Kontakt 2643 ein Eisenfällungskontakt mit 3,5 % Al₂O₃ als Aktivator

Der bisher in halbertechnischen Maßstab herausgeprobte Kontakt ist der Katalysator 2643. Er brachte bei einer Synthesetemperatur von 202-250°C Produkte mit ca. 60 % Alkohol in der Oxofraktion, diese Fraktion hatte dabei eine Breite von 20 %. Jedoch altert dieser Kontakt verhältnismäßig rasch, nach ca. 150 Tagen Fahrzeit wurde ein Produkt mit ca. 16 % Oxofraktion (230-350°C) erzeugt mit einem Alkoholgehalt von 40 %.

Versuche zur Verbesserung der Kontaktreduktion (Dr. Breywisch)

Die Reduktion des Eisenschmelzkontaktes WK 17 wird zur Zeit in 48 Stunden bei 500°C und einer Belastung von 1 : 3000 durchgeführt. Das Ziel dieser Versuche ist die Herabsetzung der Reduktionszeit unter Anderem durch eine eventuelle Erhöhung der Aktivität. Die spezielle Anordnung ist nach früheren Versuchen festgelegt worden.

In diesen Versuchen wurde die Reduktionstemperatur zwischen 370 und 400°C und die Zeit zwischen 6 und 48 Stunden variiert. Nach den bisherigen Ergebnissen kann die Zeit auf die Hälfte d.h. 12 Stunden herabgesetzt werden. Die günstigste Reduktionstemperatur beträgt dabei 400°C.

Versuche zur Reduktion des Kontaktes und O.W.-Gas oder Methanol-Gas führten nicht zum Ziel.

Versuche zur Regeneration von verbrauchtem Schmelzkontakt

Verbrauchter Kontakt soll nach dem Ausbau wieder zur oxydierenden Schmelze gebracht werden und dann nach der Reduktion normale Aktivität zeigen.

Da der Kontakt ohne Schutzmaßnahmen ausgebaut, so wird er wegen seiner feinen Körnung (1 - 2 mm) an der Luft so weitgehend durchoxydiert, daß er im Sauerstoffstrom nicht mehr zündet. Den Kontakt unter Schutzgas auszubauen und zu transportieren, würde erhebliche apparative Schwierigkeiten mit sich bringen.

Es wurde versucht, den Kontakt ein Ölmedium flüchlich zu oxidieren, so daß er sich beim Ausbau nicht mehr erhitzt. Zu diesem Zweck wurden mehrere verbrauchte Chargen mit heißem und kaltem katalytischen Stickstoff behandelt. Während ein heiß behandeltes Kontakt noch zu weit oxydierte, ließ sich ein Kontakt, der kalt mit 1000 Pa₂/1 Kontakt behandelt war, ausbauen, ohne daß er an der Luft weiter oxydiert wurde, und im O₂-Strom zünden. Man erhält eine homogene Schmelze. Ein daraus hergestellter Kontakt arbeitet normal.

3.) Versuche zur Aufarbeitung des Syntheseproduktes

Die Aufarbeitung des Primärproduktes sollte bisher wie folgt vorgenommen werden. Das Produkt wird zur Aufspaltung der Ester und Entfernung der Säuren mit Alkali-Lösung behandelt. Darauf wird es in Fraktionen zerlegt, aus denen die Alkohole durch Veresterung mit Borsaure gewonnen werden. Das Verfahren hat verschiedene Nachteile: 1.) Bei der Behandlung mit Alkali-Lösung geht ein Teil der niederen Alkohole in die wässrige Phase über. 2.) Durch die Anwesenheit des Rückstandes (langkettige Paraffine und Alkohole) lösen sich die hochkatalytischen gebildeten Seifen zu einem großen Teil in der öligen Phase auf und bleiben auch bei wiederholtem Nachwaschen darin gelöst. 3.) Bei der Fraktionierung in einer Kolonne hält der Rückstand (15 - 20 % des Gesamtproduktes) niedrig siedende Alkohole zurück, so daß der untere Schnitt bei den höheren Fraktionen unbrauchbar wird.

Es wurden Versuche unternommen, das Verfahren wie folgt abzuändern: Das Produkt wird vor der Entesterung von der Benzinfraction (-160°) befreit. Die Alkohole sollen daraus durch Extraktion, z.B. mit Methanol-Wasser gewonnen werden. Das Öl bis 360° wird bei gutem Vakuum ohne Fraktionierung abgetrieben. Es entfällt bei dieser Methode der Druckverlust in der Kolonne und die damit verbundene hohe Sumpftemperatur. Diese wichtigste Fraktion (160-360°) wird für sich entestert und in für die Behandlung mit Borsaure passende Fraktionen zerlegt. Aus dem Rückstand wird durch Behandlung mit Wasserdampf ein großer Teil der wertvollen Bestandteile abgetrieben.

Eine Apparatur für Wasserdampfdestillation ist im Bau. Die Extraktions- und Entesterungsversuche werden in einem neu aufgestellten Druckbehälter fortgesetzt.

II. Syntheserversuche die teilweise betreffend:
Ein beträchtlicher Teil der bisherigen Arbeiten bis zum Vortage betraf die katalytischen Untersuchungen hinsichtlich der halbt. technischen Syntheseeinrichtungen in Nr. 776. Die Leitung der Ergebnisse obliegt gemäß Vereinbarung Herrn Dr. Winter, der die halbt. technischen Versuche führt (Vergl. Berichte Dr. Winter).
Syntheserversuche, die teilweise im Kleinen (Nr. 245) betreffend, werden zur Zeit keine mehr unternommen.

II. Kontaktentwicklungsarbeiten
Kontaktentwicklungsarbeiten sind während der Berichtszeit von Herrn Dr. Peinze an Herrn Dr. Poblath übergegangen. (Vgl. die in Arbeit befindlichen Berichte Dr. Peinze).
Eigene direkte Arbeiten des Unterzeichnenden auf diesem Gebiete werden keine mehr ausgeführt.

B. Aufarbeitungsversuche von SynolsyntheseproduktenI. Der Gang der Aufarbeitung von Synolprimärprodukten

Der zweckmäßigste Aufarbeitungsgang von Synolprimärprodukt in Hinblick auf eine zu errichtende Versuchsanlage ^{sich bis heute} grundsätzlich nicht geändert und gliedert sich in folgende Arbeitsstufen:

- 1.) Die Entsäuerung evtl. gleichzeitig mit 2.) (Entesterung)
- 2.) Die Entesterung (Verseifung)
- 3.) Die Fraktionierung, wobei folgende Schnitte gelegt wurden:
Fraktion: -160°C , $160-220^{\circ}$, $220-270^{\circ}$, $270-320^{\circ}$, $320-370^{\circ}$
und Rückstand $> 370^{\circ}$.
- 4.) Verarbeitung der einzelnen Schnitte auf Alkohole, indem diese durch Veresterung mittels Borsäure in sehr hochsiedende Borsäureester überführt werden, von denen die leicht siedenden Neutralölbestandteile leicht destillativ entfernt werden können.

Zu 1 und 2. Alle diese Teilstufen sind versuchsmäßig bearbeitet worden. Die Arbeiten bezüglich der Entsäuerung und der Entesterung legten zwar die Maximalbedingungen fest, unter denen unter allen Umständen entsäuert und verseift werden kann, bzw. wie man zweckmäßigerweise beide Maßnahmen in einer Arbeitsstufe vornimmt; sie zeigten andererseits die wesentlichste Schwierigkeit auf, mit der man dabei zu rechnen hat: Die Emulsionsbildung beim Auswaschen der Alkaliseifen nach der Entsäuerung und Verseifung. Jeder Versuch, eine einmal gefundene Auswaschbedingung, unter der einmal keine Emulsionsbildung eintrat, für diesen Arbeitsgang zu standardisieren, scheiterte an der Verschiedenartigkeit und der verschiedenen Beschaffenheit der Synolprodukte.

Es ist damit zu rechnen, daß man beim Entsäuern und Entestern des gesamten Primärproduktes eine nicht restlose Auswaschung der Alkaliseifen in Kauf nehmen muß, zumal sich die Verseifungs- bzw. Entsäuerungslauge, mit dem wesentlichsten Teil der Seifen gut abtrennen läßt und Emulsionsbildung erst bei der Wassernachwäsche eintritt.

Wesentlich besser, wenn auch nicht ideal gut, gelingt die Entsäuerung und Entesterung von Teilschnitten des Primärproduktes, oder gar des nur vom höchstsiedenden Rückstand (über 400°C) befreiten Gesamtprimärproduktes.

Zu 3. Die Erfahrungen bei der Fraktionierung von Synolprimärprodukten sind im wesentlichen in folgenden Erkenntnissen niedergelegt:

- ~~1.) Eine sorgfältige und doch rasche Fraktionierung der Synolprimärprodukte ist das entscheidende Moment für eine möglichst quantitative Gewinnung der in ihnen enthaltenden Alkohole.~~
- 2.) Die Fraktionierung bis zu Sumpftemperaturen um $200-220^{\circ}\text{C}$ bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Bei höheren Sumpftemperaturen, insbesondere bei langsam verlaufenden Destillationen ("Quälen" des Sumpfes) können empfindliche Alkoholverluste eintreten, die teilweise durch Dehydratisierung derselben an der Blasenwandung, teilweise durch Dehydrierung und

- teilweise durch in Reaktion treten mit weiteren, noch unbekannteren Substanzen des Sumpfes, bedingt sind.
- 3.) Die unter 2 erwähnten Alkoholverluste werden durch Anwesenheit feinsten Rest- oder Kontaktpartikelchen insbesondere durch deren Staub besonders begünstigt.
- 4.) Der Gehalt an über 400°C siedenden Bestandteilen in Synolprimärprodukten, der etwa 17-25 % beträgt, erhöht die Dauer einer Fraktionierung wesentlich, indem sich die Dampfgleichgewichte viel langsamer einstellen, als dies bei rückstandslosen Primärprodukten der Fall ist.

Aus diesen Erkenntnissen hat sich die Vorstellung entwickelt, daß man vor einer genauen Fraktionierung eines Primäranfalles zuerst den hochsiedenden (400°C) Anteil daraus abtrennt. Man erreicht dies am schnellsten durch Abtreiben der Anteile bis 400°C aus einer Verdampfungsblase mit aufgesetztem Übergangsröhr ohne Kolonnensäule im Vakuum.

Das abgetriebene Produkt wird nun einer fraktionierten Destillation unterworfen, bei der die oben geschilderten Nachteile weitgehendst ausgeschlossen werden.

Versuche im Labormaßstab, bei denen die schonendste Abtreibung aller flüchtigen Bestandteile bis um etwa 400°C durch Verwendung von Wasserdampf im Vakuum vorgenommen wurde, bestätigen in jeder Hinsicht die oben dargelegten Erkenntnisse und Vorstellungen.

II. Spezielle Bearbeitung von Synolaufarbeitungsteilstufen

Über die Berichtszeit wurde im wesentlichen die Isolierung der Alkohole durch Borsäureveresterung bearbeitet.

Zunächst erfolgte eine Behandlung der einzelnen Synolfractionen mit technischer Borsäure im Labormaßstab. Hierbei ergab sich, daß man zweckmäßigerweise wie folgt arbeitet:

Eine Synolfraction, die beispielsweise von 220-270° siedet, wird mit 120 % der ihrem Alkoholgehalt entsprechenden und zur Bildung des Neutralestere der Borsäure notwendigen Menge Borsäure versetzt und nach Zusatz einer Hilfsflüssigkeit, beispielsweise Benzol, am Rückfluß zum Sieden der Hilfsflüssigkeit erhitzt.

Die Hilfsflüssigkeit hat den Zweck, das bei der Umsetzung entstehende Wasser, mit dem sie azeotrop in den vorgeschalteten Abscheider destilliert, laufend dem Veresterungsgemisch zu entziehen. Beim Abkühlen in der Vorlage tritt Schichtentrennung ein, was die Abtrennung des Wassers ermöglicht. Die Veresterung ist beendet, wenn kein Wasser mehr anfällt. Im Anschluß daran wird zunächst die Hilfsflüssigkeit bei Normaldruck, darauf über Vakuum die Neutrale von den hinterbleibenden Borsäureestern abdestilliert. Die Borsäureester werden schließlich durch Behandlung mit Wasser oder verdünnten Borsäurelösungen bei 95°C in die freien Alkohole und Borsäure verseift.

Um die dabei wiedergewonnene Borsäure einem neuen Veresterungsprozeß zuführen zu können, d.h. ein Maximum an Borsäure beim Abkühlen der wässrigen Verseifungslösung kristallinisch zu gewinnen, bei gleichzeitig geringstmöglichen Borsäurerestgehalt im Rohalkohol

als unverseifte Ester, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Verseifung mit nur soviel 3 %iger wässriger Borsäurelösung zu betreiben, daß die heiße wässrige Verseifungslösung etwa 15 - 9 % Borsäure enthält. Dabei stellte sich ein Verseifungsgleichgewicht ein, bei dem ca. 2 - 5 Gew. % (bezogen auf das Gewicht des Borsäureeinsatzes) Borsäure, entspricht einem Verseifungsumsatz von 94 - 98 %, als Ester im Rohalkohol verbleiben, die entweder durch eine Wassernachwäsche entfernt werden können, oder aber bei der Rektifizierung des Rohalkohols als Borsäureester im Sumpf hinterbleiben und der nächsten Verseifung einer Borsäureesterfraktion gleichen edsbereiches wieder zugeführt werden können.

Was die Borsäurebilanz bei den Laborversuchen anbelangt, so hat sich ergeben, daß die angewandte Borsäure bis zu 95 % und darüber wieder gefunden wurde. Diese wiedergefundene Borsäure wurde titrimetrisch gefunden. Tatsächlich wiederverwertbare, also als Substanz wägbare Borsäure fällt an:

(Zahlenangaben in % bezogen auf den Gesamteinsatz an Borsäure)

- 1.) In kristallinischer Form, noch etwas feucht, leicht gelb gefärbt: 40 - 60 %.
- 2.) In Form von 3 - 6 %iger, manchmal unterkühlter wässriger Lösung: 31 - 56 %.
- 3.) In Form eines Restgehaltes des Rohalkoholes an Borsäureestern, die nur bedingt wiederverwertbar sind: 2 - 4 %.
- 4.) Mechanische Verluste und Verluste durch Wasserdampflichkeit: 2 - 5 %.

Die unter Punkt 4 wiedergegebenen Verluste entfallen hauptsächlich auf mechanische Verluste, da die Verluste durch Wasserdampflichkeit, die aus folgenden Zahlen ersichtlich sind, sehr gering sind:

Erhitzt man eine 10 %ige wässrige Borsäurelösung zum Sieden, so gehen mit je 100 g Destillat 0,04 g H_3BO_3 flüchtig; Diese Borsäureflüchtigkeit bleibt konstant, bis 80 % der Lösung eingedampft sind.

Den gleichen Wert erhält man beim Eindampfen einer 3 %igen Borsäurelösung.

In einer technischen Apparatur mit der von uns ausgearbeiteter Kreislaufführung des Verseifungswassers würde der Anfall zu 2.) in der gleichen Form wie unter 1.) anfallen, da immer die gleiche Wassermenge in Kreislauf geführt wird.

Eigenschaften und Reinheitsgrad der über die Borsäureester gereinigten Rohsynolalkohole

~~Die exakte Beurteilung des Reinheitsgrades eines Synolalkoholes bereitet nach wie vor erhebliche Schwierigkeiten, da die genaue Kenntnis der Molgewichte unerlässlich ist. Diese selbst können~~

-
- 1) Das Zahlenbeispiel bezieht sich auf 2 Versuche mit Synolfraction 220 - 270°C als Ausgangsmaterial. (Borsäurebilanzversuche Nr. 1 und 2.)

Aufgabe 628

umso genauer gemessen werden, je schärfer und in je engeren Grenzen die zu prüfenden Alkoholfraktionen sieden. Das für eine genaue Siedeanalyse, bzw. für genaue Fraktionierungen vorliegende Laborkolonnenmaterial genügt jedoch in keinem Falle den Anforderungen und selbst bei Vorliegen einer möglichst genau und in engen Grenzen siedenden Alkoholfraktion wurde eine genaue Angabe des mittleren Molekulargewichtes an der Unkenntnis des Verzweigungsgrades des Alkohols scheitern. Wenn trotzdem in folgendem der Reinheitsgrad verschiedener Synolalkohole, die durch Borsäureveresterung gereinigt wurden, angegeben wird, so geschieht dies mit Vorbehalt unter Hinweis auf die obengemachten Ausführungen. Die Genauigkeit wird auf $\pm 10\%$ geschätzt. (Vgl. Tabelle Nr. 1.)

Aus der anliegenden Tabelle geht hervor, daß die Reinheitsgrade der isolierten Alkohole sehr hoch sein müssen und im allgemeinen mit mindestens 90% angegeben werden können. Außerdem scheint der Reinheitsgrad von der Breite und der Höhe des Siedebandes abzuhängen. Von beiden Faktoren scheint die Siedebandbreite, wenn sie nicht allzu breit ist, von geringerer Bedeutung zu sein, sofern es sich nicht um zu niedrig siedende Bereiche handelt, da die Borsäureester im allgemeinen mehr als 100° höher sieden als die zugehörigen Alkohole. Es ist also offensichtlich genau so möglich, Bandbreiten von 70° zu wählen. Ausschlaggebender als die Bandbreite ist die Lage der Siedebänder. Bei tieferen Fraktionbereichen, etwa bis 150°C und bei den höheren Siedebereichen etwa oberhalb 300°C scheinen die Reinheitsgrade der isolierten Alkohole geringer zu werden. Im ersten Falle dürfte der Grund in der kleiner werdenden Siedelücke zwischen Alkohol und dem zugehörigen Borsäureester zu erblicken sein. Im zweiten Fall ist die zunehmend geringere Trennschärfe der Laborkolonne in höheren Siedebereichen die Ursache, ein Grund, der bei Arbeiten in größerem Maßstabe entfällt. Bemerkenswert ist der relativ hohe Olefingehalt in den isolierten Alkoholen. Wichtig hierbei ist die Tatsache, daß das Verhältnis der gefundenen Olefine zum Gesamtneutralöl im Alkohol wesentlich höher ist als in Neutralöl, was im Anschluß an die Borsäureveresterung abgetrieben wird. Es ist hierfür folgende Gründe maßgebend sein:

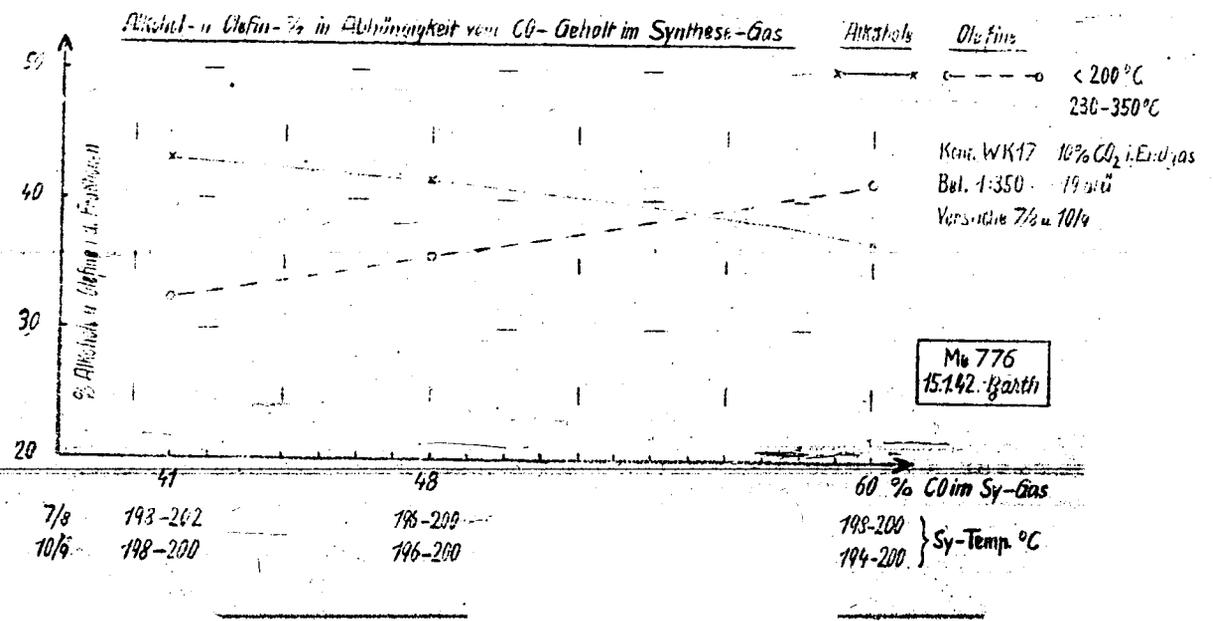
- 1.) Bei der Destillation werden nicht unbeträchtliche Teile des geringsten Alkohols siedend dehydriert oder
- 2.) die gereinigten Synolalkohole enthalten ungetriggerte Alkohole oder
- 3.) Olefinreste sind als Neutralöl wesentlich schwerer als die Borsäureester zu entfernen als die Paraffine des gleichen Siedebereiches oder
- 4.) Die Jodzahl wird durch Substitutionsreaktionen mit gesättigten Alkoholstrukturen vergrößert.

Halbtechnische Apparatur: Seit Oktober 1941 wird eine halbtechnische Apparatur für das Borsäureverfahren betrieben. Als bisheriges Ergebnis können die Laborversuche als bestmöglich angesehen werden.

Alkohol und Olefin % in Abhängigkeit vom CO-Gehalt im Sy-Gas

Kont. Vers.	CO-Gehalt im Sy-Gas	Belastg.	CO ₂ im Endgas	Druck
WK 17 7/8	41 48 60%	1:350	10%	19 atü
WK 17 10/9	41 48 60%	1:350	10%	19 atü

CO-Gehalt im Sy-Gas	% Alk. i. d. Fraktionen			% Olef. i. d. Fraktionen			
	7/8	10/9	Ø	7/8	10/9	Ø	
41%	<200°	43,2	43,1	43,2	32,7	31,8	32,3
	230-350°	38,5	40,8	39,7	27,0	27,7	27,4
48%	<200°	43,5	39,4	41,5	33,1	37,5	35,3
	230-350°	33,8	39,8	36,8	28,8	32,4	30,6
60%	<200°	39,7	34,0	36,9	45,5	37,3	41,4
	230-350°	37,0	37,5	37,3	34,8	37,2	36,0



Barth

Zusammenstellung einiger t

Vers. Nr.	Ausgangsmaterial						Hilfsmaterial		Ausführung der Esterung			
	Synolfraktion oder Synolfractions-Methanol-Extrakt						Bor-säure	Benzol	Blasen Temp	Rück-fluß ge kocht h	Benzol dest. bis g	
	Bem. be- zügl. Herkunft	Herkunft und Eigenschaft	Ein-wa-ge g	An-zahl Mole Alko-hol	Gehalt in Gew.-% Alko-hole Ole-fine		Mol- Gew. Al- koh.	Ein- waa- ge g				Ein- waa- ge g
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
19	Ausgangsmat. Frakt. v. Synol-Extrakt. Vers. 12/5	Frkt. 186-204 C ₈ -Alk.	130	1	61,4	22,6	130	24,8	615	80	1	595
20		Frkt. 204-223 C ₉ -Alk.	795	5	90,5	14,6	144	123,6	2550	80	1	2550
21		Frkt. 223-243 C ₁₀ -Alk.	1000	6	94,0	16,6	158	149,0	3470	80	1	3421
24		Gem. 70,7% Cetylalk. + 29,3% Cetylen	171	0,5	70,7	29,3	242	12,4	Xy- lol 186,1	140	1	Xy lol -130°C 157
29		Frkt. 280-300 C ₁₃ -Frkt.	400	0,61	31,0	52,3	204	15,4	200	80	1	195
26		Frkt. 300-320 C ₁₄ -Frkt.	170	0,21	28,0	55,0	226	6,0	150	80	1	97
27		Frkt. 320-340 C ₁₅ -Alk.	130	0,152	28,6	57,5	246	4,0	100	80	1	97
31		Frkt. 360-380 C ₁₇ /C ₁₈	130	0,092	20,0	61,6	284	2,5	100	80	1	96
58		Frkt. 350-400 norm. Synolfr.	8580	-	18,1	29,9	298	216	4000	"	8	3670
59		Frkt. 300-350 norm. Synolfr.	3280	-	33,1	28,2	242	129	2000	"	"	1860
60		Frkt. 250-300 norm. Synolfr.	15000	-	32,0	32,0	191	702	6000	"	"	5740
64		Frkt. 200-250 norm. Synolfr.	6776	-	30,6	28,2	152	376	4000	"	"	3505

- | | |
|--|---|
| 1) Bestimmung nach Hanus | 6) Bezogen auf berechneten Nei- halt gemäß Spalte 5 |
| 2) Bezogen auf 100 % Benzoleinsatz | 7) Bezogen auf den best. Alkol |
| 3) Überhitzung des Sumpfes bis 20-40°C üb. d. oberste Siedegrenze d. Einsatz- öles | 8) Aus dem Siedebersich ermit- Molgewicht |
| 4) Auf 760 mm Hg umgerechnet nach Nomo- gramm Me 225 | 9) Destill. im Kleinkolben 25 |
| 5) Bezogen auf Einsatz an Gemisch Spalte 3 | 10) Bezogen auf C ₈ -Alkohol } Ext |
| | 11) Bezogen auf C ₉ - " } Ext |

einiger typischer Borsäure-Veresterungs-Kleinversuche

Führung der Veresterung		Entfernung ³⁾ des Neutralöles inkl. Restbenzol									Versell
		Bedingungen			Anfälle u. deren Eigenschaften						
Rückflußgekocht h	Benzol abdest. Anfall bis 100°C		Dest. im Vakuum mm Hg	Siedebereich b. 760 mm	g	%	%	Gehalt in		% Olefine d.Th. 13)	g
	g	% 2)						Alk.	Olefine		
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	595	96,8	7	130- 224	49,9	37,4	97,0	6,3	44,8	93,3	69
1	2550	100,0	7	150- 260	88,5	11,1	118,0	4,3	31,8	50,8	660
1	3421	98,7	15	165- 283	123	12,3	195,0	4,7	32,2	24,0	877
1	Xylol -130°C 157	84,5	7	310- 380	48	28,1	96,0	3,6	96,5	92,7	118
1	195	98,0	3	272- 315	278	69,5	101,0	3,6	n.b.		120
1	97	97,0	2	275- 336	120	70,6	97,5	0,9	73,2	94,0	45,0
1	97	97,0	4	230- 320	95	73,0	102,0	0,4	71,2	90,6	33,0
1	96	96,0	7	310- 380	93,0	71,5	89,4	0,0	77,4	90,0	26,0
8	3670	92,0	5	343- 429	7050	82,3	100,0	0,0	32,4	88,4	1598
"	1860	93,0	5	120- 360	2224	68,0	102,0	3,1	36,6	112,0	1039
"	5740	96,0	5	230- 330	9800	65,3	96,0	0,0	35,4	72,5	5178
"	3505	88,0	5	190- 270	4630	68,5	98,7	0,0	43,6	106,0	2211

recheneten Neutralölgehalte 5

best. Alkoholgehalt
reich ermitteltes

12) Bezogen auf C₁₀-Alkohol

13) Bezogen auf Menge Olefin laut Spalte 6 nach Abzug Spalte 21 vom Gesamt-Einsatz Spalte 3

14) Anfälle an Borsäureester, nicht Alkohol

Alkohol 25er Aufsatz

Alkohol } Extrakt.-Vers.
" } 9 - 12

Fraktions-Kleinversuche

alles inkl. Restbenzol
 Verseifung der Borsäureester mit Wasser bei 95-100°C
 Anfälle u. deren Eigenschaften

%	%	Gehalt in		% Ole-	s	Gew.-%			Siedebereich d. Anfalles, b. 760 mm	Gew.-% Olefin-geh. 1)
		5)	d. Th. 6)			Alk.	Ole-	fine d. Th. 13)		
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
37,4	97,0	6,3	44,8	93,3	69	53	86,4	100	155-185	6,3
11,1	118,0	4,3	31,8	50,8	660	83	92,0	104 ¹⁰⁾ 115 ¹¹⁾	n.b.	4,8
12,3	195,0	4,7	32,2	24,0	877	88	93,3	101 ¹²⁾ 110 ¹³⁾	n.b.	12,4
28,1	96,0	3,6	96,5	92,7	118	98	97,6	95,0	n.b.	0,0
69,5	101,0	3,6	n.b.		120	30	105	98,5	288-310	n.b.
70,6	97,5	0,9	73,2	94,0	45,0	26,5	94,8	96,5	300-327	15,1
73,0	102,0	0,4	71,2	90,6	33,0	25,4	87,5	98,5	310-360	14,5
71,5	89,4	0,0	77,4	90,0	26,0	20,0	100,0	90,5	330-390	33,2
82,3	100,0	0,0	32,4	88,4	1598	18,9	105	89,0	nicht bestimmt	n.b.
68,0	102,0	3,1	36,6	112,0	1039	31,8	96	97,0		18,8
65,3	96,0	0,0	35,4	72,5	5178	34,5	111	87,0		13,2
68,5	98,7	0,0	43,6	106,0	2211	32,6	107	87,0		9,3

auf C₁₀-Alkohol

auf Menge Olefin laut Spalten Abzug Spalte 21 vom Gesamtgehalt Spalte 3

an Borsäureester, nicht