

211  
3453 - 30/5.07 - 15

Betr.: Weiterentwicklung der Arbeit über die Herstellung von Alkoholen der C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Fraktion aus Gasol.

Nachdem die Arbeit abgeschlossen worden ist, soll in dem vorliegenden Bericht ein Überblick über die Entwicklung der Versuche gegeben werden, die von den Laboratoriumsversuchen über die Versuche in der techn. Versuchsanlage zur Planung der Grossanlage geführt haben.

Die Untersuchungen gliedern sich in 3 Hauptgruppen, und zwar:

I.) Absorption.

- a) kontinuierliche,
- b) chargenweise,
- c) mit H.A.K.-Turbo-Rührer.

II.) Verseifung.

- a) diskontinuierliche,
- b) kontinuierliche.

III.) Korrosion.

Als Abschluss folgt die Beschreibung der im Bau befindlichen Grossanlage bei Fa. Rheinpreussen in Homberg.

I.) Absorption.

Die Arbeitsweise im Laboratorium ist aus dem Bericht vom 8. Januar 1938 zu ersehen. Es wurde in einem Rührautoklaven in flüssiger Phase diskontinuierlich bei ca. 50°C, 15 at, mit 75 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gearbeitet. Da für die Grossanlage eine kontinuierliche Absorption geplant war, wurde in der halbertechnischen Versuchsanlage ein Absorptionsturm gebaut, der im Gegenstromprinzip in flüssiger Phase arbeiten sollte.

a) Kontinuierliche Absorption.

Schema I) zeigt das Bild der techn. Versuchsanlage. Sie

bestand im Wesentlichen aus einer Waschkäule mit 2 Berührungskügel ( ca. 8 m hoch ), Zu- und Ableitungen, sowie Vorratsbehälter für Gasol und Schwefelsäure und Auffanggefäße für den Ester und das Gasol.

Da man gesehen hatte, dass die Absorption eine Zeitreaktion ist, wollte man durch eine gute Verteilung der einzelnen aufsteigenden Gasolteilchen in der  $H_2SO_4$ , die sich im Gegenstrom in der Waschkäule bewegte, die Berührungszeit Schwefelsäure-Gasol vergrößern. Zu diesem Zwecke wurde das Gasol durch eine Bleidüse in die Waschkäule eingepresst. Die ersten Absorptionsresultate waren schlecht. Man glaubte daher durch eine Erhöhung der Anfangstemperatur die Reaktion beschleunigen zu können und unwickelte den Absorptionsturm mit einer Bleischlange, die mit Dampf beheizt wurde. Doch weder eine Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches auf  $30 - 40^\circ C$ , noch eine Anwendung von Schwefelsäureüberschuss konnte eine verbessernde Wirkung auf die Absorption ausüben. Es war nun klar, dass die Ursache in der immer noch schlechten Verteilung des Gasols in der Schwefelsäure zu suchen war. Man ging daher daran die Düsenfrage zu klären und verwendete eine kleine Versuchsapparatur aus einem Hochdruckwasserstandsrohr, das in entsprechenden Armaturen für die Zuleitung der Schwefelsäure und des Gasols eingedichtet war, um die Wirksamkeit der einzelnen Probe-Düsen beobachten zu können. Diese Versuche zeigten einwandfrei, dass selbst bei Verwendung von Glaskapillaren mit  $0,01 \text{ mm } \phi$  die Absorption gering war. Dies hatte seinen Grund in der starken Entmischbarkeit der beiden Komponenten, die durch den hohen Unterschied im spezifischen Gewicht  $0,5$  und  $1,65$  bedingt war. Man konnte sehen, wie der staubförmige emulsionsartig feinverteilte Gasolnebel nach dem Düsenaustritt sich sehr schnell zu kleinen Gasoltröpfchen formte, die sich vergrößerten, um nachher unter der charakteristischen Gashelmbildung die zweite Hälfte des Rohres sehr schnell zu passieren. Dadurch sank die Aufenthaltsdauer und damit die Berührungszeit der beiden Stoffe sehr stark. Die daraufhin durchgeführten Absorptionsversuche in der techn. Anlage mit 4 Glaskapillaren bestätigten die Beobachtungen vollkommen. Auch das Rohres mit Koksstücken (  $\phi 2 - 3 \text{ mm}$  ) konnte die Aufenthaltsdauer und damit die Absorption nicht v

+ ) die zu Düsen  
umgebaut waren

Da die Werte der kontinuierlichen Absorption im Gegenstromprinzip selbst die feinere Verteilung des Gasols in der Schwefelsäure nicht im geringsten an den Absorptionseffekt in Rührautoklaven heranreichten, entschloss man sich daher auch für die Grossanlage für den diskontinuierlichen Betrieb bei der Absorption.

#### b) Chargenweise Absorption.

Für unsere halbtechnische Versuchsanlage wurde folgende apparative Versuchsanordnung (Schema II) <sup>gefolgt</sup> als Reaktionsgefäß wurde ein innen verbleiteter Rührautoklav von ca. 35 l Inhalt verwendet, der einen Aussennmantel für Temperaturregulierung hatte. Im Innern des Autoklaven befand sich ein Rührer. Da man bei Verwendung eines Rührers mit einer 4-blättrigen Schraubenschäufel ca. 2 Stunden für eine 70 - 80% Absorption brauchte, wurde weiterhin ein Rührer mit 4 grossen senkrechten Flügeln aus V<sub>2</sub>A-Blech verwendet. Die Flügel des Rührers waren mit Bohrungen (ca. 50 mm  $\phi$ ) versehen, die gegeneinander versetzt waren, um die entstehenden Strömungen zu stören. Er war in seinen Abmessungen so gehalten, dass die Flügelkanten möglichst an die Wandung des Autoklaven bzw. Wellenbrechers heranreichten. Am Boden des Autoklaven befand sich ein Ablasshahn mit anschliessendem Schauhrohr, um beim Ablassen die Trennschicht zwischen Säure und Gasol genau beobachten zu können. Ausserdem gehörten zur Apparatur je eine Bombe für Schwefelsäure, Einsatz- und Endgasol mit den dazugehörigen Leitungen und Ventilen.

Arbeitsweise: Man absorbierte chargenweise, liess zuerst Schwefelsäure, nachher Gasol in den Autoklaven einfliessen, brachte die Temperatur der Mischung zwecks Beschleunigung der Absorption auf ca. 30°C und verfolgte den Ablauf der Reaktion während des ganzen Rührvorganges an dem Anstieg der Temperatur und des Druckes und an der Abnahme des Olefingehaltes. Nach ungefähr 1 Stunde nahm der Olefingehalt nur noch ganz langsam ab, die Reaktion konnte als beendet angesehen werden. Die Absorption betrug dann ca. 75 - 80%. Man liess kurze Zeit das Reaktionsgemisch im Autoklaven absitzen um nachher die Alkylschwefelsäure vom Gasol beim Entspannen trennen zu können. Der Unterschied der beiden Flüssigkeiten im Schauglas beim Ablassen war gut wahrzunehmen. Um den Rest

der Olefine auch noch zu absorbieren, wurde später in 2 Stufen gearbeitet. Zu dem im Autoklaven zurückgebliebenen olefinar-men Gasol kam bei der Nachabsorption frische Schwefelsäure, die dann wieder mit frischem Gasol in der 1. Absorption zusammen kam. Die Alkyl-Schwefelsäure wurde nach der Absorption abgelassen, die Gewichtszunahme festgestellt, das Endgasol wurde in eine Druckflasche umgeleitet, gewogen und das Polymer-Benzin beim Entspannen des Gasols, das analysiert und gemessen wurde, abgetrennt und gewichtsmässig erfasst. Aus den Versuchen, die nach oben beschriebener Arbeitsweise durchgeführt worden waren resultierte Folgendes:

- 1.) Dass bei einem Gasol-Schwefelsäure-Verhältnis von 1:1 bei einer einstufigen Absorption mit 75%iger  $H_2SO_4$  in ca. 60 Minuten eine 75 - 80%ige Absorption, in einer 2. Stufe eine 90 - 95%ige Absorption der Olefine zu erreichen war.
- 2.) Dass die Polymerbenzinbildung, auf die später noch näher eingegangen wird, bei einem Gasol mit einem  $C_3H_8 : C_4H_8$ -Verhältnis 1 : 2 ca. 22 - 24% betrug, auch wenn man verdünnbare Säuren und kürzere Absorptionszeiten anwandte.
- 3.) Dass die Reaktionsdauer wesentlich abhängig war von der Intensität der Rührung, der Temperatur, der Konzentration der Olefine und der Schwefelsäure.
- 4.) Dass regenerierte Säure etwas bessere Absorptionsresultate zeigte als Frischsäure.

Tabelle 1) zeigt eine Zusammenstellung von ca. 30 Absorptionsversuchen, die eine durchschnittliche Olefin-Aufteilung von 72% für die Esterbildung und 24% als Polymer-Benzin aufweisen, wobei von 10 kg 75%iger  $H_2SO_4$  3,96 kg Olefine absorbiert wurden. Bei der Ausbeuteberechnung der Verseifung wird auf diese Tabelle noch einmal zurückgegriffen werden. Ausserdem liegt im Anhang ein vollkommen durchrechner Absorptionsversuch ( Nr. 46 ) als Beispiel vor.

#### c) Absorption mit dem M.A.N.-Turbo-Rührer.

Da der Flügelrührer technisch nicht anwendbar ist, wurden nach Rücksprache mit M.A.N. eine Reihe von Absorptionsversuchen mit Rührerformen ausgeführt die technisch in Frage kommen. Der Turbo-Rührer war folgendermassen gebaut ( s. Schema V.)

An der Achse, die am unteren Ende ein Laufrad mit 4 Schaufeln trug, war oben ein Mantel befestigt, der unten weiter wurde und in der Höhe des Laufrades abschloss, sodass

dieses genau hineinpasste. An der Aussenseite des Mantels befanden sich noch 3 Schaufelpaare in verschiedener Höhe. sämtliche Schaufeln waren verstellbar und konnten die Flüssigkeit nach oben oder unten oder auch gegenläufig fördern. Ausserdem besass der Mantel 3 Lochkränze, bestehend aus je 12 Löchern, die am Umfang in einer Ebene gleichmässig verteilt waren, durch welche die vom unteren Propeller nach oben geförderte Flüssigkeit in den äusseren Flüssigkeitsraum austreten konnte. Die Austrittsöffnungen waren mit Gewinden versehen, damit sie im Bedarfsfalle geschlossen werden konnten. Die Dimensionen des Rührers waren so gewählt, dass sie den Abmessungen des Autoklaven angepasst waren ( $\varnothing$  oben 100 mm,  $\beta$  unten 150 mm, Höhe des Mantels 300 mm). Um ein Rotieren des Behälterinhaltes - besonders bei höheren Drehzahlen zu vermeiden - wurden später seitlich Wellenbrecher und am Boden des Autoklaven ein Leitblech angebracht, das sich sehr gut bewährte.

Die ersten Versuche wurden so durchgeführt, dass die Schaufeln im Innern des Mantels die Flüssigkeit nach oben, die Aussenschaukeln nach unten förderten, wobei nur der oberste Lochkranz geöffnet war, die Umdrehungszahl ca. 600 U/min. betrug und kein Leitblech vorhanden war. Gegenüber dem alten Flügelrührer waren die Absorptionskurven nicht sehr verschieden, der Anstieg war etwas steiler und die Absorption betrug in 60 Minuten ca. 80%. Auch das Öffnen der anderen 2 Lochkränze, die Verstellung der Schaufeln (innere nach oben, äussere verschieden), das Weglassen der äusseren Rührschaufeln, das Anwenden verschiedener Geschwindigkeit, änderten das Absorptionbild nicht wesentlich (Vers. 1 - 12). Dies geschah als zuerst nur mit einem seitlichen Wellenbrecher und später noch mit Bodenleitblech gearbeitet wurde. Die Absorption (Vers. 15) betrug hierbei nach 15 Min. schon 83%, nach 20 Min. 90% (U = 600/min., Aussenflügel gegenläufig, Olefinanfangsgehalt = 40%). Eine Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit auf 900 U/min. ergab keine Verbesserung (Vers. 17). Beim Weglassen der Aussenschaukeln blieb das Absorptionbild sowohl bei einer Umdrehungszahl von 900 als auch bei 600 das gleiche. Es wurde in diesen Fällen (Vers. 18 und 19) nach 15 Minuten eine 83%ige Absorption erreicht, die auf ca. 90% weiter anstieg. Dies waren die besten Ergebnisse, die mit rotierendem Mantel erzielt werden konnten. Da ein solcher Rührer ca. 7 - 8000 RM teurer ist als ein Schraubenrührer mit

feststehendem Mantel, wurden anschliessend Versuche mit am Deckel des Autoklaven befestigten Mantel durchgeführt. Die Anstiegskurve der Absorption ist bei diesen Versuchen nicht so steil, doch wurde in den besten Fällen in 15 Minuten eine ca. 70 %ige Absorption erzielt, die nicht über eine durchschnittlich 80 %ige Endabsorption stieg. Eine weitere kleine Verbesserung ist durch das Öffnen der anderen Lochkränze erzielt worden. Auch bei dieser Versuchsanordnung gab es keinen grossen Unterschied der Absorption bei der Anwendung von 600 U und 900 U/min. Es konnte leider wegen der schwachen Konstruktion der Stopfbüchse des Autoklaven die Umdrehungszahl nicht weiter gesteigert werden.

Die graphische Darstellung dieser Versuche finden sich auf den Kurvenblättern A/I - A/IV. Hier sind auch verschiedene Versuche zusammengestellt, welche die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure (Blatt A/III/8) oder der Umdrehungszahl (Blatt A/II Vers. 102 und 103) sehr anschaulich wiedergeben. Trotz der besseren Ergebnisse der Rührversuche <sup>mit</sup> rotierendem Mantel wurden aus Preisgründen von Rheinpreussen bei der Firma M.A.H. für die Grossanlage drei Rührorgane bestellt, die mit feststehendem Mantel ohne Aussenschaufeln mit 3 Reihen von Austrittsöffnungen versehen sein sollen.

### Verseifung in der techn. Versuchs-Apparatur.

#### a) diskontinuierliche Verseifung.

Die erste Anlage wurde der Laboratoriumsverseifungsapparatur nachgebildet und bestand aus einem ausgemauerten Destillationsbehälter (Schema III, 1) von ca. 200 l Inhalt, auf dem eine kurze ca. 1 m hohe Kolonne (2) ohne Füllung aufsass. Daran schloss sich ein Röhren-Kühler (3), der mit 2 verschiedenen schaltbaren Ablaufgefässen (4 und 5) verbunden war. Der Behälter war aus Eisen, mit Blei ausgelegt und säurefest ausgemauert. Die Kolonne und der Kühler waren aus Eisen. Die Beheizung wurde zuerst mit Tauchsiedern aus Quarz, später mit Dampf in einer Bleischlange (6) durchgeführt, wobei die Temperatur in einem Mischventil (7) durch Wassereingabe reguliert werden konnte. Der Alkylschwefelsäureester wurde aus einem Vorratsbe-

hüter durch eine Niebleitung (9) in die Destillationsblase gesaugt, wobei ihm in einem Mischventil (11) eine bestimmte Menge Wasser - je nach dem gewünschten Prozentgehalt der  $H_2SO_4$  in Ester- zugegeben wurde. Es wurde ausschliesslich eine ca. 20 %ige Schwefelsäure angewandt, nachdem in Laboratoriumsversuchen ( Tabelle V, Vers. 1 - 11 ) festgestellt worden war, dass die Olefinabspaltung bei steigender Konzentration besonders über 30 %  $H_2SO_4$  Gehalt hinaus - stark ansteigt (29 %ige  $H_2SO_4$  ca. 2 % Olefine, 39 %ige  $H_2SO_4$  31% Olefine).

Die Verseifungsversuche in der oben beschriebenen Apparatur mit ca. 200 kg Einsatz zeigten zuerst sehr hohe Olefinabspaltungen, die in ihren Ursachen an Hand von parallel durchgeführten Laboratoriumsversuchen geklärt werden konnten. Einmal erwiesen sich die Tauchsieder als ungeeignet, da an den herausragenden, zu heissen Flächen Dehydratisierung der Alkoholdämpfe zu Olefinen stattgefunden hatten. Ausserdem konnte durch genaue Versuchsführung festgestellt werden, dass es notwendig ist, die gesamten bei der Verseifung aus dem Verseifungsgefäss entweichenden Gase aufzufangen, da bei der etwas unregelmässigen Gas- und Dampfentwicklung eine auch nur einigermassen exakte analytische Erfassung durch Stichproben unmöglich war. Für die Durchkonstruktion der Grossanlage war es ferner erforderlich, den Einfluss der verschiedenen Konstruktionsmaterialien auf evtl. Olefinabspaltungseigenschaften klarzustellen. Es wurde sowohl in Laborversuchen wie in der Grossapparatur gezeigt, dass die verwendeten Materialien, wie säurefestes Mauerwerk, Bleischlange, Bleideckel und Eisenteile im Kühler und Rohrleitungen praktisch ohne Einfluss auf die Olefinabspaltung sind. Ein gewisser Einfluss war festzustellen, wenn die an Stelle der Tauchsieder späterhin für die Heizung verwendeten Bleischlangen mit zu hoch gespanntem Dampf betrieben wurden; so konnte ein deutlicher Anstieg der Olefinabspaltung bei ansteigen der Dampfspannung von 2 auf 6 bis 9 atm nachgewiesen werden. Ferner war für die Grossanlage wesentlich zu klären, ob die Schichtenhöhe über den Heizflächen von Einfluss auf die Olefinabspaltung ist. Es konnte aber gezeigt werden, dass hier ein wesentlicher Einfluss sicher nicht besteht. Ebenso wurde die Dauer des Verseifungsvorganges dadurch geprüft, dass in

Modellversuchen die sich entwickelnden Alkoholdämpfe durch einen Rückflusskühler wieder in das Verseifungsbad geleitet und lediglich die Olefinabspaltung gemessen wurde. Es zeigte sich hier, dass eine gewisse Olefinabspaltung eintritt. Auch der Einfluss der Anwesenheit von Polymerbenzin auf die Olefinbildung wurde geprüft. Es konnte festgestellt werden, dass zumindest die in die Verseifung gelangenden Polymerbenzinsmengen ohne Einfluss auf die Gasabspaltung sind. Die wesentlichsten Ursachen für die Olefinbildung sind also

- 1.) zu hohe Säurekonzentration,
- 2.) Überhitzung durch Anwendung zu hoch gespannten Dampfes,
- 3.) zu lange Verseifungszeiten.

Es konnten nach Klarstellung aller dieser Faktoren in dem oben geschilderten Verseifungsgefäß Versuche mit unter 1% Olefinabspaltung durchgeführt werden. Auch Versuche, die mit direktem Dampf in der techn. Versuchsanlage durchgeführt wurden, ergaben nur eine 1 - 2%ige Olefinabspaltung

#### b) kontinuierliche Verseifung.

In weiteren Versuchen wurde der Verseifungsvorgang so durchgearbeitet, dass Unterlagen für die kontinuierliche Führung in der Grossanlage geschaffen wurden. Im Laboratorium war schon früher eine kontinuierliche Verseifung, bestehend aus einer einfachen Kolonne ohne Böden gebaut worden, bei der oben der verdünnte Ester einfluss und der Alkoholdampf durch einen Kühler abgeführt wurde, während unten die verd.  $H_2SO_4$  abfloss und der Dampf eintrat. Diese Versuche ergaben damals eine ziemlich hohe 5 - 10%ige Olefinabspaltung da Überhitzung überaus leicht auftreten konnte und ausserdem ein fraglos sehr starker Rücklauf in der schlecht isolierten Kolonne stattfand. Die Apparatur hatte ausserdem den Nachteil, dass ihre Länge beträchtlich sein musste, wenn eine vollständige Verseifung des Esters zu Alkohol erzielt werden sollte, da die Verseifung eine gewisse Zeit benötigt. Es wurde daher die neue kontinuierliche Verseifungsapparatur in Kaskadenform gebaut, nachdem man sich in Besprechungen für diese Form der Gross-Verseifung geeinigt hatte. Schema IV gibt eine Laboratoriumsapparatur wieder, die bei Fa. Rheinpreussen verwendet wurde. Sie besteht aus 2 Rundkolben als

Verseifungsbehälter, die miteinander so verbunden sind, dass direkter Dampf und Ester im Gegenstrom kontinuierlich zugeführt werden, während Alkoholdampf und Restsäure entsprechend abgezogen werden. Die Apparaturanordnung hat neben des kontinuierlichen Arbeitens den Vorteil, dass sie schädliche Überhitzungen vermeidet und der Aufenthalt des Esters beliebig verlängert werden kann. Der Olefinverlust betrug bei einem Dauerversuch über mehrere Tage 2,7 %. Die Kalkulation dieser Verseifung befindet sich auf Tabelle III, eine andere in der techn. Versuchsanlage auf Tabelle IV.

Bevor auf die Gesamtkalkulation der Alkoholbildung näher eingegangen wird, soll hier noch einiges über die Eigenschaft der sich bei der Absorption bildenden Poly-Benzine gesagt werden.

Der Siedeverlauf aller Produkte bei den einzelnen technischen Absorptionsversuchen war ziemlich gleich und unterschied sich höchstens im Gasverlust stark voneinander. Bei einem Siedebeginn von ca. 30° gingen bis 100° 8 - 10 Vol% über; von 100 - 120° 50 - 60 Vol% und oberhalb 120° noch einmal 8 - 10 Vol% mit einem durchschnittlichen Siedende von 190 - 200°C. Da auch bei Verwendung von schwächerer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als 75%iger Polymer-Benzin erhalten wurde, lag die Annahme nahe, dass in unserem Gasol Isobutylene, das sich leicht zu Iso-Oktan dimensiert, enthalten sein muss. Diese Vermutung wurde durch die Tatsache bestätigt, dass die Poly-Benzine in hydriertem Zustand eine Motor-Oktananzahl von 96 hatten, was nur bei Entstehung aus Isobutylene der Fall sein kann. Ausserdem wurde durch systematische Untersuchungen, die von Herrn Dr. Kolling auf Anregung von Herrn Dr. Tramm nach der amerikanischen Arbeit von Matuszak durchgeführt wurden, auch analytisch eindeutig Isobutylene nachgewiesen. Die Daten einiger Poly-Benzine sind in Tabelle VI zusammengestellt. Wegen ihrer hohen Oktananzahlen sind sie ein wertvolles Nebenprodukt dieses Prozesses.

#### Bilanz der Alkohol-Bildung in der halbtechnischen Anlage.

Aus Tabelle I geht hervor, dass die durchschnittliche Aufnahme an Olefin je 10 kg 75 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,86 kg beträgt, sodass aus 10 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12,86 kg Estersäure entstanden sind.

Die Verseifung dieser Ester ( es wurde der Durchschnitt von 9 Verseifungsversuchen, die quantitativ verliefen, genommen, ergab, dass aus 1000 kg Ester 274 kg Alkohol (wasserfrei) + Polymerbenzin gewonnen werden. Das entspricht einer Ausbeute von 3,55 kg Alkohol + Poly-Benzin je 12,86 kg Ester. Theoretisch sind demgegenüber aus 2,86 kg absorbiertem Olefin bei Annahme einer Zusammensetzung von 35 Gew%  $C_3H_6$  + 65 Gew%  $C_4H_8$

2,46 kg Butylalkohol = 1,86 kg  $C_4H_8$

1,43 kg 1-Propylalkohol = 1,00 kg  $C_3H_6$

Sa.: 3,89 kg Alkohol

zu erwarten.

Es tritt eine Differenz von 0,34 kg Alkohol auf. Sie findet folgende Erklärung: In allen Reaktionsprodukten der Verseifung - in wasserfreiem Alkohol-Polymerbenzingemisch -, die geprüft wurden, fanden sich wie auf Grund der Hydroxylzahl nachgewiesen wurde, ca. 10% Polymer-Benzin. Bei der Annahme, dass das gebildete Polymerbenzin aus Butylen stammt, enthält das Gemisch von 3,55 kg Verseifungsprodukt:

0,35 kg Polymer-Benzin

1,77 kg Butylalkohol

1,43 kg 1-Propylalkohol

3,55 kg.

Die Olefinaufarbeitung nach diesem Verseifungsprodukt ist:

0,35 kg  $C_4H_8$  als Poly-Benzin

1,34 kg  $C_4H_8$  als Butylalkohol

1,00 kg  $C_3H_6$  als Propylalkohol

2,69 kg

Daraus geht hervor, dass von der aufgenommenen Olefinmenge (2,86 kg) 0,17 kg nicht als Flüssigprodukt wiedergewonnen werden konnten, sondern als gasförmig abgespaltenes Olefin anzunehmen ist. Dies entspricht einer Olefinrückbildung von 5,9 Gew%.

Demnach würden sich die auf 10 kg 75 %iger  $H_2SO_4$  entfallenden 3,96 kg Olefine (Tabelle I) in der Gesamtkalkulation folgendermassen verteilen:

Zinsatz:	3,96 kg Olefine	
Als Alkohol	2,34 kg	59 %
Als Poly-Benzin		
1) primär gebildet	0,934	23,6 %
2) in Reinalkohol	0,350	8,9 %
Abgosp.Olefine	0,170	4,3 %
Nicht absorbiert	0,166	4,2 %

Die Kalkulation entspricht dem erhaltenen Durchschnitt von 30 Absorptionsversuchen und 9 Verseifungen, die in der halotechnischen Anlage durchgeführt worden sind. Sie bedeutet also kein Optimum.

Tabelle VII gibt die Kalkulation einiger quantitativ durchgeführter Laboratoriumsversuche bei Rheinpreussen wieder, die eine genaue Verteilung der Olefine bei Absorption und Verseifung zeigen. In Gruppe II dieser Tabelle ist ein Absorptionsversuch mit Atherachwefelsäure angegeben, der im Wesentlichen das gleiche Bild zeigt.

### III. Korrosion.

Da die Frage der Korrosionsfestigkeit der zu verwendenden Materialien für den Bau der Gasanlage von grosser Bedeutung war, wurden mit den verschiedensten Eisen- und Stahlarten Korrosionsversuche durchgeführt.

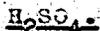
Schon die Absorptionsversuche im Laboratorium in einem Autoklaven mit  $V_2A$ -Zinsatz und  $V_2A$ -Rührorgan zeigten eine praktisch vollkommene Korrosionsfestigkeit des  $V_2A$ -Stahles gegenüber dem Gemisch von Gasol und 75 %iger  $H_2SO_4$ , deren Konzentration im Verlaufe der Absorption bis auf ca. 50 - 55% abnahm. Dieses Erkenntnis bestätigte sich bei den Korrosionsversuchen vollkommen. Während die Behandlung mit 75 %iger Säure allein einen starken Angriff verursachte, wurde er bei Anwendung von unserem Reaktionsgemisch ganz gering. Die Wahrscheinlichkeit ist gross, dass sich auf der Oberfläche des Stahles eine dünne Haut von Polymerisat festsetzt, die als Schutzschicht wirkt und einen weiteren korrodierenden Angriff verhindert. Genaues Zahlenmaterial liegt in der beigelegten Tabelle VIII vor. Kurz zusammengefasst kann folgendes hervorgehoben werden:

- 1.) Es konnte eine ziemliche Gleichwertigkeit zwischen den Krupp-Edelstählen ( $V_2A$ ,  $V_4A$ ,  $V_{16}A$ ) und den Bühler-Stählen ( $3\frac{1}{2}S_4$  und  $3\frac{1}{4}S_8$ ) festgestellt werden
- 2.) Die H.S.B.-Stähle, auf die man grosse Hoffnungen gesetzt hatte, zeigten sich für die Verwendung bei Ventilen als ungeeignet.
- 3.) Überraschend günstige Resultate zeigten die Remanitstähle; am günstigsten lag der Remanit 1880SS, der auch für Stahlgussventile der Grossanlage Verwendung finden soll.
- 4.) Ausser den Korrosionsversuchen gegenüber dem Reaktionsgemisch (Ventilfrage) wurde eine 2. Gruppe Versuche durchgeführt, welche die Beständigkeit gegenüber dem Roh-Poly-Benzin, das schwach sauer reagierte, feststellen sollte. Es zeigte sich dabei, dass gewöhnlicher Stahl eine genügend hohe Beständigkeit aufwies. Die Klärung dieser Frage war wegen des Materialentscheides für die Stabilisierkolonne des Poly-Benzins notwendig.

Beschreibung der Grossanlage an Hand der schematischen Zeichnungen G/I und G/II.

Die Anlage wird täglich 14 t Gasol mit ca. 6,2 t Olefinen zu höheren Alkoholen verarbeiten und damit eine Jahresproduktion von ungefähr 2000 t wasserfreiem roh- $C_3$ - +  $C_4$ -Alkohol und 540 t Polymer-Benzin (primär gebildet) haben. Der Reinalkoholanfall wird 1800 t, der gesamte Polymerbenzinaanfall 740 t betragen. Sie besteht aus folgenden teilen:

1.) Absorptionsanlage zur Behandlung des Gasols mit 75%iger



Betriebsdruck:	15 - 20 at
Betriebstemperatur:	ca. 40 - 50°C
chargenweiser Betrieb:	(2 Stunden)
Einsatzmenge: Gasol	14.000 kg/24 h
75%ige $H_2SO_4$	14.000 kg/24 h

2.) Verseifungsanlage d. Esters

Kontinuierlicher Betrieb ca. 16 Stunden am Tag

Einsatz:	Ester ca. 1250 kg/h
	$H_2SO_4$ ca. 1875 kg/h
	Dürchschrift

Produkte: wässriger Alkohol ca. 350 kg/h reiner Alkohol  
ca. 2500 kg/h 25-30%ige  $H_2SO_4$

3.) Anlage zur getrennten Gewinnung von nahezu olefinfreiem flüssigen Gasol und Polymer-Benzin (Stabilisier-Anlage)

Betriebsdruck: ca. 17 - 20 atü  
Zuflussmenge: ca. 350 kg/h  
Produkte: Polymerbenzin ca. 60 kg/h  
Gasol ca. 290 kg/h

Die oben genannten Produktmengen sind Anhaltswerte.

4.) Entwässerungsanlage des Rohalkohols

5.) Konzentrierungsanlage für die anfallende verdünnte Schwefelsäure.

1.) Die Absorptionsanlage besteht aus 3 Rührwerksbehältern (1) von ca. 4 m<sup>3</sup> Inhalt für 20 atü Betriebsdruck, innen stark homogen verbleit mit Rührwerk von der Firma J.A.N. Zwei Behälter werden ständig im Betrieb sein, während der 3. als Reserve dient. Der Betrieb ist chargenweise, (und zwar sind 12 Chargen pro 24 Stunden vorgesehen, sodass für jede Charge, einschliesslich der Füll- und Entleerungszeiten etwa 2. Stunden zur Verfügung stehen. Die Arbeitsweise im laufenden Betrieb ist folgender:

Die  $H_2SO_4$  wird aus dem Schwefelsäure-Lagerbehälter (5) (20 m<sup>3</sup> Inhalt) mit Hilfe von 3 Kreiselpumpen (6) in eine Dosiervorrichtung (7) gefördert und von da in den Rührwerksbehälter I geleitet, in dem sich olefinarmes Gasol befindet. Es folgt die 1. Absorption, nach der die  $H_2SO_4$  in den Schwefelsäure-Zwischenbehälter I - die Anlage besitzt 2 Stöcke je 1,5 m<sup>3</sup> Inhalt (2) - gedrückt wird, während das Gasol über den Gasolsammelbehälter (10 m<sup>3</sup> Inhalt) (8) zur Stabilisierung weiter geleitet wird. Frisches Gasol wird aus dem Gasollagerbehälter (3) mittels einer mehrstufigen Kreiselpumpe (4) in den Rührwerksbehälter I geführt und die  $H_2SO_4$  aus dem Schwefelsäurezwischenbehälter I zur 2. Absorption dazugegeben. Nach dieser kommt die  $H_2SO_4$  bzw. deren Ester in den Estersammelbehälter (8 m<sup>3</sup>) (9), um von da der Verseifung zugeführt zu werden, während das olefinarme Gasol im Behälter I verbleibt, um wieder mit frischer Säure zusammengebracht zu werden. Bei Rührwerk- und  $H_2SO_4$ -

Zwischenbehälter II ist der Gang von  $H_2SO_4$  und Gasol der gleiche. Die Zwischen-Miveaumessung soll bei allen Gefässen durch Ermittlung des Differenzdruckes zwischen zwei Stickstoffeinblasestellen gemessen werden, der sich mit dem spez. Gewicht der Flüssigkeitssäule ändert und so den Wechsel von  $H_2SO_4$  auf Gasol anzeigt. Zur Verbindung der genannten Anlage teile untereinander dienen verbleite Rohrleitungen.

2.) Vorseifungsanlage. Der  $H_2SO_4$ -Ester wird aus dem Ester-sammelbehälter in Mischer (10) gepumpt, in die aus einem Hochbehälter (11) Wasser zufließt, um nachher durch einen Polymer-Benzin-Abscheider (12) (  $6 m^3$ -Inhalt ) in die Kocher (14) ( 4 Stück je  $1 m^3$  Inhalt ) zu fließen. Die Strömungsgeschwindigkeit durch den Benzin-Abscheider ist gering ( ca. 2<sup>h</sup> Aufenthaltsdauer der Flüssigkeit ). Das sich abscheidende Benzin wird in einen Sammelbehälter (13) (  $1 m^3$  Inhalt ) abgelassen. Die 4 Kocher sind kaskadenförmig angeordnet, die gesamte Aufenthaltsdauer der Flüssigkeit beträgt ca. 1 Stunde. Die Beheizung geschieht mit direktem Dampf im Gegenstrom.

3.) Stabilisier-Anlage für das Polymer-Benzin. Aus dem Gassammelbehälter wird das Gemisch Gasol-Poly-Benzin durch eine Neutralisationsanlage, die aus 2 Batterien mit je 3 parallel geschalteten Gasol-Waschtöpfen mit fester Natron gefüllt - bestehen, in einen Vorwärmer gepumpt und fließt von da in eine <sup>Druck-</sup>Oxidestillierkolonne, zwecks Trennung von Gasol und Poly-Benzin.

4.) Die Entwässerungsanlage des Rohalkohols. Das wesentliche Schema der Anlage ist aus Zeichnung G/II zu ersehen. Doch ist sie von der Firma Arenarius auf Anregung von Rheinpreußen so umgebaut worden, dass sie den Isopropylalkohol und sek. Butylalkohol getrennt liefert. Sobald die nötigen Unterlagen für die endgültige Anordnung zur Verfügung stehen, soll die Beschreibung als Nachtrag dem Bericht hergegeben werden.

5.) Die <sup>Zentrifuge</sup> Konsentivierungsanlage der  $H_2SO_4$  (Zeichnung G/II) wird von Fa. Bamag, Berlin gebaut, nachdem die verschiedensten Vorschläge der einzelnen Gruppen Kühnle, Kopp und Kösch-Pauling oder Bamag geprüft worden waren. Die Anlage arbeitet in 2 Stufen, da eine <sup>Zentrifuge</sup> Konsentivierungsanlage in einer Stufe wegen der Schwierigkeiten, die in Bezug auf Beständigkeit

des zu verwendenden Materials bestehen, nicht auf dem Markte zu haben ist.

Das gesamte Zeichenmaterial von Fa. Lurgi für die Absorptions- und Stabilisations-Anlage steht uns zur Verfügung.

Anlage - Kosten:

Die Aufteilung der Anlage-Kosten ist folgende:

Anlage für Absorption, Stabilisierung und Verseifung (Fa.Lurgi)	325.000 M	} einschließ- lich Monta- ge
Entwässerungsanlage (Fa.Arendaerius)	90.000 M	
Konzentrierungs-Anlage für $H_2SO_4$ (Fa. Bamag)	80.000 M	
Tank-Anlage (15 Stück)	50.000 M	
Gebäude	150.000 M	
	<hr/>	
	695.000 M	
Zuführung etc.	85.000 M	
Sa.:	<hr/>	
	780.000 M	

Tabella I.

Zusammenstellung einiger Absorptionsversuche.

Vers.	kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kg Olefine	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Zunahme	kg Poly-Benzin	Kalkulation
29	10	4,0	3,125	1,025	<p>Aus der Summe geht hervor, dass auf 10 kg 75%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,96 kg Olefine entfallen, die sich folgendermassen ver- teilen: 2,86 kg = 72,2% als Ester 0,934 " = 23,6% " Poly-Benzin 0,166 " = 4,2% nicht absor- biert</p>
30	10	4,33	2,925	1,151	
31	10	4,49	3,200	1,125	
32	10	4,25	3,100	1,281	
33	10,1	3,61	2,675	0,867	
34	10	3,62	2,305	1,007	
35	9,9	3,69	2,445	0,922	
36	10	3,88	2,950	1,113	
37	10	3,89	3,045	0,958	
38	10	3,48	2,875	0,921	
39	10	3,83	2,925	0,875	
40	10	3,735	2,425	0,920	
41	10	3,92	3,500	0,900	
42	16,9	4,25	3,000	1,132	
43	9	4,11	3,550	0,950	
44	10	4,22	2,830	0,90	
45	10	3,97	2,950	0,85	
46	10	3,94	2,800	0,839	
47	9	4,34	2,500	1,02	
48	10	4,27	2,400	0,875	
49	10	4,20	3,000	0,963	
50	10	3,90	2,875	0,857	
51	10	3,96	2,775	0,885	
52	10	3,89	2,800	0,925	
53	10	4,05	2,700	0,875	
54	10,2	4,22	3,475	0,905	
55	10	4,18	3,200	0,885	
56	10	4,23	3,200	0,750	
Summe	285,1	112,950	81,55	26,676	

In Tabelle I gehörend.

Datum: 26.7.1930.

Versuch 46.

Mengens: 1) Gasol: 9,698 kg      Olefine: 3,94 kg  
 2)  $H_2SO_4$ : 11,175 kg ( 10,0 + 1,175)  
 Analyse des Gasols: 39,9 Vol%  
 $C_3H_6 + C_4H_8 = 48,6$  Gew.%      L.G. = 2,3.

A.) Hauptabsorption:

Zeit	Touren- zahl/h	Druck	Autoklave Temp.i.	Temp.a.	% $CO_2$	Probeziehen % $C_3H_6$	% Absorption
7 <sup>20</sup>	ca. 600	8,9	30	44			
7 <sup>25</sup>		12,5	48	48	2,3	30,5	
7 <sup>30</sup>		11,8	46	48	1,8	22,4	
7 <sup>35</sup>		12,4	47,8	47,6	2,3	17,7	
7 <sup>40</sup>		12,8	49	48			
7 <sup>45</sup>		12,9	50	47,2	2,0	15,0	
7 <sup>50</sup>		12,9	50,2	47,2			
7 <sup>55</sup>		13,0	50,5	47,2	1,1	14,0	
8 <sup>05</sup>		12,6	49,8	43,5	1,6	13,7	76,2

B.) Nachabsorption:

11 <sup>00</sup>	ca. 600	7,7	28,0	27,4			
11 <sup>05</sup>		8,8	32,5	36	4,0	5,0	
11 <sup>10</sup>		9,9	38	41,5	4,1	4,0	
11 <sup>15</sup>		10,6	41,7	46	4,2	4,3	
11 <sup>20</sup>		10,8	43	44,1			
11 <sup>25</sup>		12,0	48,2	49,2	1,8	4,2	
11 <sup>30</sup>		12,0	48,4	50,0			93,5



Verselfungsversuche in d. techn. Appakatur.

Hr.	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$	Einsatz an Olef. in kg.	Apparatur	Zusatz	Charakteristika	$\% \text{Olefine}$ abgespalt.
10	20,8	7,55	Techn.Anlage	Benzol	Durchmisch <sup>ung</sup> schlecht	2,3
12	20,0	2,77	Rühr-Ataklav	"		1,2
13	20,3	1,04	" "	"		1,5
14	17	4,68	Techn.Anlage		Dünne Schicht	4,7
15	18,5	1,2	Rühr Autokl.		vorsichtige Beheizung	3,7
16	19	7,3	Techn.Anlage		1,5 at Dampf 105°	0,5
17	18,9	7,28	" "		1,5 at Dampf 130°	2,5

Bemerkung. Plötzliches Eintreten der Reaktion ( Zu 10 )  
starke  $\text{H}_2$ -Entwicklung ( Zu 12 )  
" " " " ( Zu 13 )

Die Versuche 1 - 10 sind wegen der unexakten Gasprobenziehung nicht vergleichbar. Ein Gasometer wurde bei den Versuchen 16 und 17 verwendet.

Tabelle III.

Verseifung von Schwefelsäure-Ester (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) in Kaskadenanord-  
nung.

Ausgangsester: 32% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 11,5% ROH (Ermittelt durch Verseifung  
d = 1,197 von Ester, der auf 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verdünnt war)

Das bei der Verdünnung des Esters auf 32% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sich abscheidende  
Poly-Benzin wurde vorher abgetrennt.

Esterzufluss: 2000 ccm/h = 275 g ROH/h  
Aufenthaltsdauer in d. Kaskade 2,3 Stunden

Alkohol-Einsatz:	1904 g = 100%	1420 g Olefine
Alkohol-Ausbeute:	1806 g = 94,8%	
Alkohol 1. Restsäure	46,7 g = 2,5%	
Olefinverl. als Gas	38,0 g = 2,7%	
	100%	

Die Dichte des ausgesalzenen Alkohols war verhältnismässig niedrig  
0,794 (bei 20°C). Bei Fraktionierung dieses Alkohols ging ein  
Vorlauf bis 70°C über, dessen Brechungs n<sub>D20</sub> = 1,9818 war und  
auf Hexen (-4) (n<sub>D20</sub><sup>d</sup> = 1,3821) schliessen lässt. Anteil an Hexen (-4)  
beträgt 1 - 2% vom Alkohol.

Ablaufende Restsäure: 27% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Siedetemperatur: (Dampf) oberes Gefäss 87 - 89°  
unteres " 97 - 98°

Der abdestillierende Alkohol enthielt 70 - 75% ROH. Das bei der  
Verseifung abgespaltene Gas war frei von Iso-Butylen (0,3%).

Tabelle IV.

Verseifung von  $H_2SO_4$  - Ester ( $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ) in der techn. Versuchsanlage.

<u>Ausgangsester:</u>	30,3 kg	(55,3 % $H_2SO_4$ )	
	<u>53,5 kg</u>	$H_2O$	
<u>verd. Ester:</u>	83,8 kg	(20% $H_2SO_4$ )	— 7,3 kg Olefine
Alkohol-Einsatz:	9,68 kg	100%	7,3 kg Olefine
Alkohol-Ausbeute:	9,30 "	96%	
Olefinverl. als Gas <sup>*)</sup>	0,045 "	0,5%	
Alkohol in Restsäure	} 0,345 "	3,5%	
+ Verlust			

\*) Es entwickelten sich 299 l Gas, die in einem Gasometer aufgefangen wurden

299 l + 37 l (Gas-Inhalt d. Gasometerkappe) = 336 l

Gasanalyse =  $C_3H_6 + C_4H_8 = 5,3 \%$

Die Beheizung der Verseifungsapparatur geschah mit 1,5 at-Dampf  
(Reduzierventil in der 6 at-Dampfleitung).

Tabelle 5.

Verseifungsversuche im Laboratorium der Fa. Rheinpreussen.

Nr.	Ausgangsgemisch			Verd. auf % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vers. Dauer in Minut.	Zusammenset- zung des De- stillates		sder abs. Olef. entw.	Bemerkung
	Zusammensetzung H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> O %	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N %			ROH %	H <sub>2</sub> O %		
1	53	17,6	29,4	18,5				2	
2	53	17,6	29,4	22,0				2	
3	53	17,6	29,4	26,2				1,4	
4	53	17,6	29,4	27,5				3	
5	53	17,6	29,4	29,0				2,7	Mit Rührung
6	54,5	18,3	27,2	29,0				1,5	Ohne "
7	54,5	18,3	27,2	31,0				3,5	
8	54,5	18,3	27,2	33,0				6,4	
9	54,5	18,3	27,2	35,0				7,6	
10	54,5	18,3	27,2	37,0				15,2	
11	54,5	18,3	27,2	39,6				31,0	
12	53,0	17,6	29,4	28,0				2,0	
13	53,0	17,6	29,4	28,0				2,8	Mit Silica-Steiner
14	55,5	18,6	25,9	18,4		48	52	0,9	mit Steinverkl.d. Röhren.-Kessels
15	58,5	22,3	19,2	19,5				2,0	Dest.m.Schlamm auf ROH-Kessel
16	56,5	22,3	19,2	19,5				2,0	Dest.m.Eisenkolofe
17	59,3	19,8	20,9	34,2				13,5	
18	58,3	19,6	22,1	33,7				11,6	mit Benzolzusatz dest.unt.Rührung
19	58,3	19,6	22,1	33,7				13,0	Ohne Benzolzusatz " Rührung
20	58,5	22,3	19,2	19,5				2,7	Benzoldampfdest.
21	58,5	22,3	19,2	18,5	138			4,7	Heizung durch Blei- schl.m.überhitzten Dampf (Glaskolb.)
22	58,5	22,3	19,2	20,0		30	70	1,9	Vergleichsversuch (o.Blei)m.Busenbr
23	57,8	23,0	19,2	19,2		44	56	2,0	Neues Reakt.gem. Flasche II
24	58,5	22,3	19,2	19,0	200	46,7	53,3	5,0	Wie 21
25	58,5	22,3	19,2	19,5	80			2,6	" 21, aber m.gewöh- lichem Dampf geh.
26	57,8	23,0	19,2	19,3				2,4	" " " "
27	57,8	23,0	19,2	19,5				1,9) 2,8)	Hohe Schicht, Bl. Schlange i.Glasge- fäß

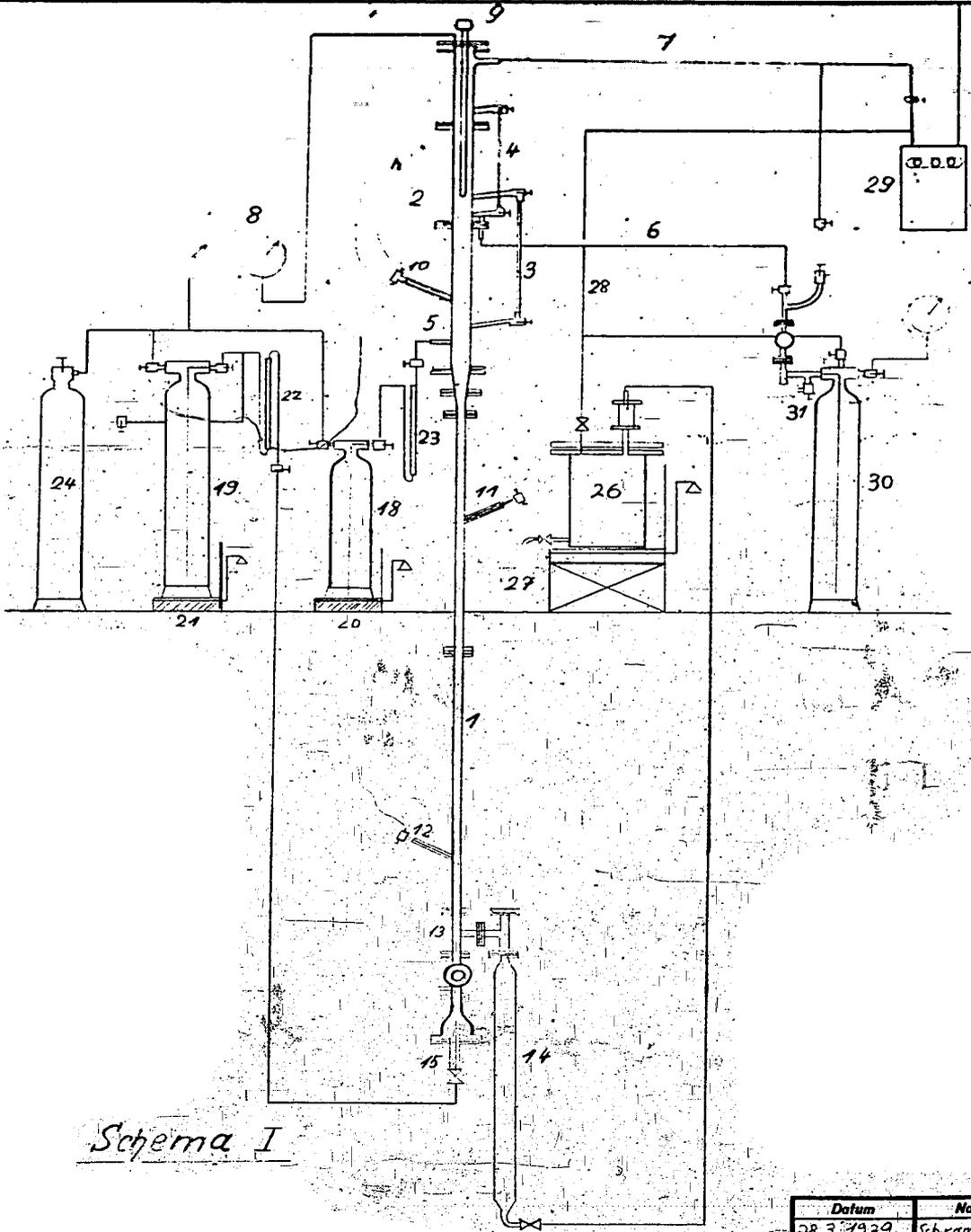
Nr.	Ausgangsgemisch			Verd. auf % $H_2SO_4$	Vers. Dauer in Minut.	Zusammensetzung des Destillates		Zier abs. Olef. entw.	Bemerkung
	% $H_2SO_4$	% $H_2O$	% $CnH_{2n}$			ROH	$H_2O$		
28	57,8	23,0	19,2	19				2,4 3,4	Hohe Schicht Bl. Schlange 1. Glasgefäß
29	57,8	23,0	19,2	19	142	39	61	1,8	Hohe Schicht Oberh. Dampf
30	57,8	23,0	19,2	19	40	27	73	4,2	hoh. Bl.-Gefäß geh. m. kondens. Dampf 2,5 atü
31	57,8	23,0	19,2	19	85	18	82	2,3	" " "
32	57,8	23,0	19,2	19	114	40	60	3,0	hoh. Bl.-Gefäß geh. m. Busenbr. ohne Aufsatz
33	57,8	23,0	19,2	19	37	20	86	2,3	" " m. Aufs.
34	56,2	20,8	23	19	100	16,9	83,1	2	Bleispäne u. Platin, Glasap. Busenbr.
35	56,2	20,8	23	19	129	16,4	83,6	1,7	Bleispäne allein
36	56,2	20,8	23	19	73	21	79	1,7	H. Bleigef. u. Platin kond. Dampf 2 - 2,5 atü
37	55,5	18,6	25,9	18,5	21	21	79	4,6	H. Bleigef. geh. m. Kond. Dampf 9 atü
38	55,5	18,6	25,9	18,5	33	21	79	3,3	" " 6 atü
39	55,5	18,6	25,9	18,5	28	18,5	81,5	4,2	" " 8 atü
40	55,5	18,6	25,9	18,5		33	67	4,0	" u. Steine i. D. Kessel 8 atü Roh
41	55,0	19,2	25,8	18,3	360	68	32	2,0	Aufarb. gr. Mengen Reakt. gem. 5,33 kg i. Glaskolb. ohne Abtr. d. Poly-Benz
42	55,0	19,2	25,8	18,3	360	57	43	1,3	" " "
43	55,0	19,2	25,8	18,3	360	44	56	1,0	ohne Abtr. des Poly-Benzins "n. Abtr. d. Poly-Benzins
44	55,5	18,6	25,9	19,8	161	15	85	3,9	Vak.-Destill.
45	55,5	18,6	25,9	19,8		32	68	5,4	414 min. u. Rückfl. gekocht d. abdest.
46	55,6	21,3	23,1	18,5				0,31	" " " $CnH_{2n}$ Butylen.
47	55,6	19,4	25,8	18,5				8,5	

Tabelle VI.

Phys.-chem. Daten zweier Poly-Benzine:

	Destilliert	destilliert u. hydriert
$d_{20}^d$	0,725	0,708
$n_{20}^d$	1,4166	1,400
Reid-Druck	0,3 atü	0,2 atü
Unges.n.K.%	84	0
R.O.Z.	98	97, Motor = 96
Siede-Beginn	42°	86°
Siede-Ende	146°	136°
T' 10%, 50%, 95%	89, 105, 125°	94, 105, 125°
S.E.Z.	104	105

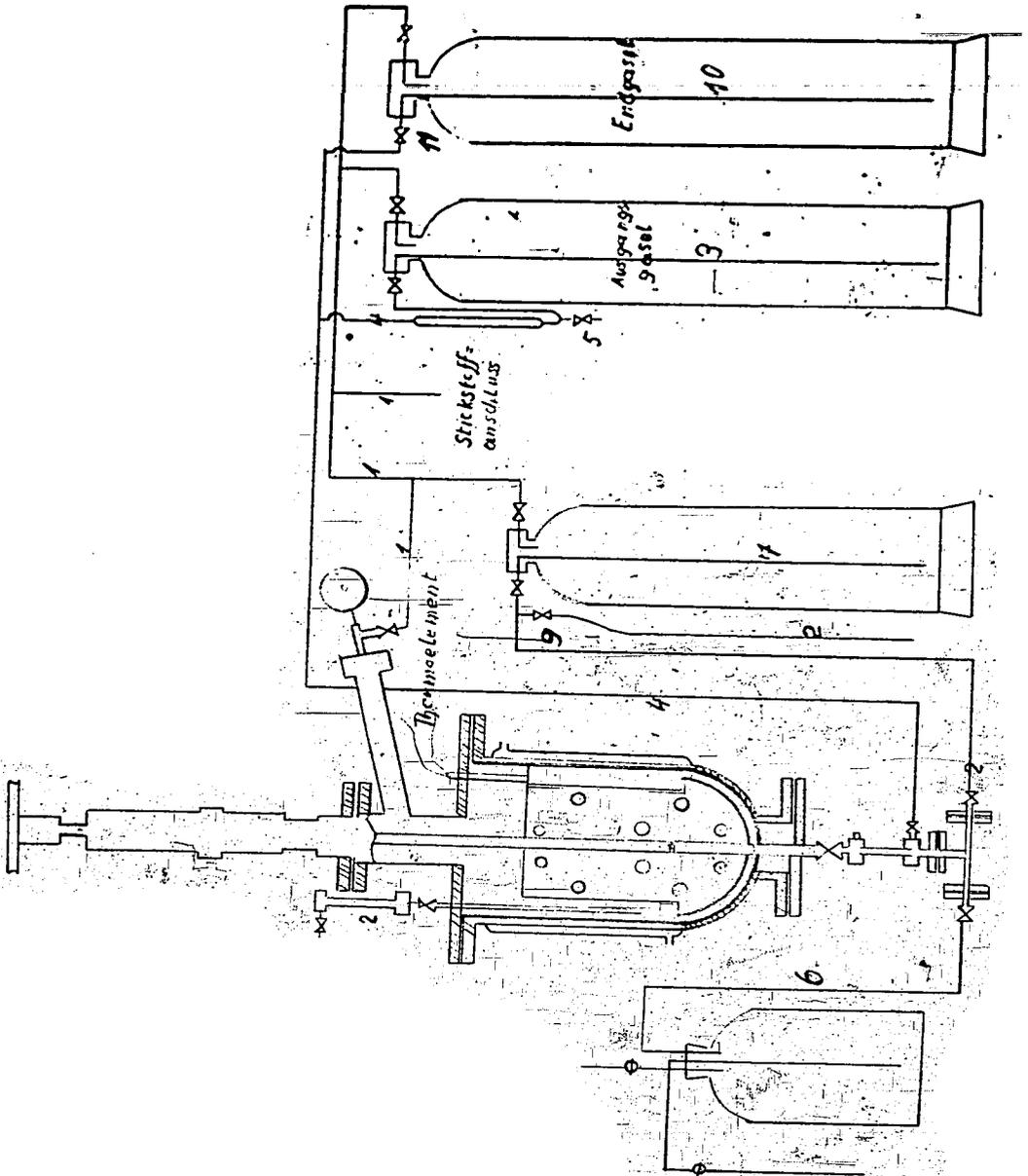
Bemerkung:



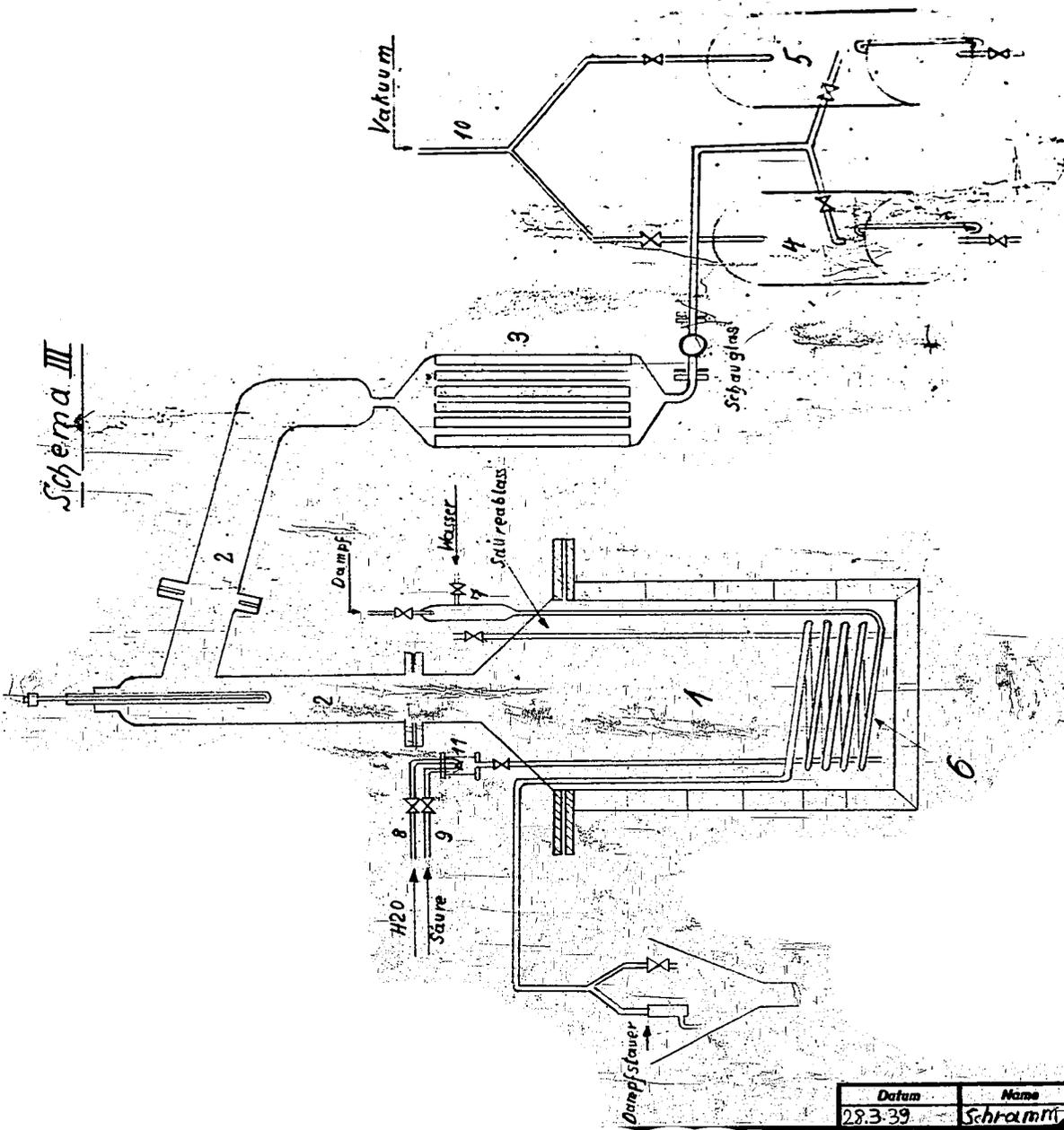
Schema I

Datum	Name
28.3.1939	Schramm

Bemerkung:



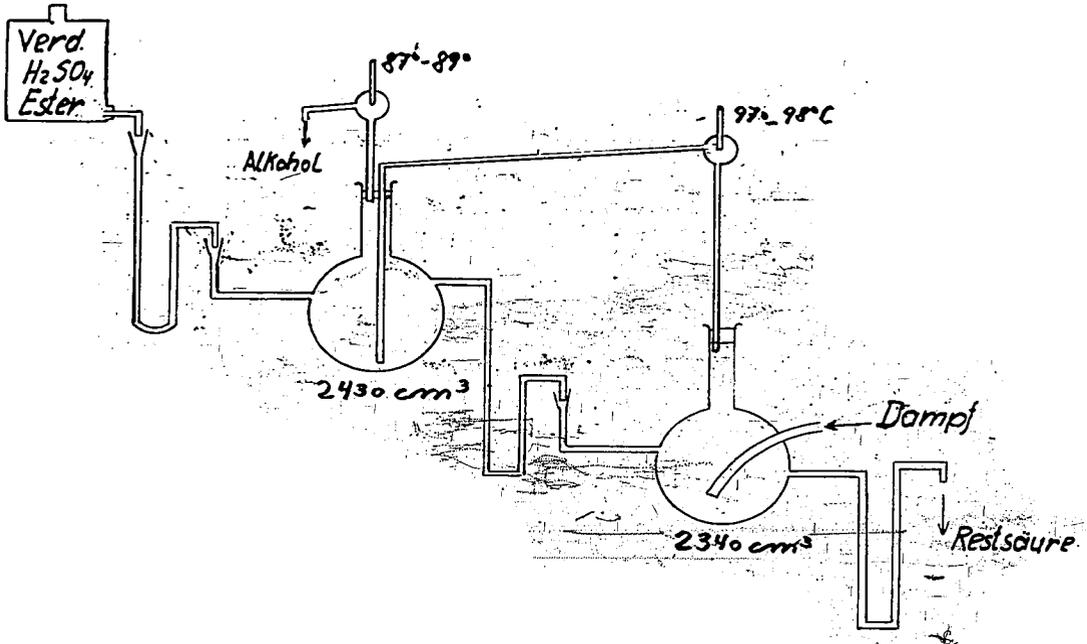
Bemerkung:



Datum	Name
28.3.39	Schramm

Bemerkung:

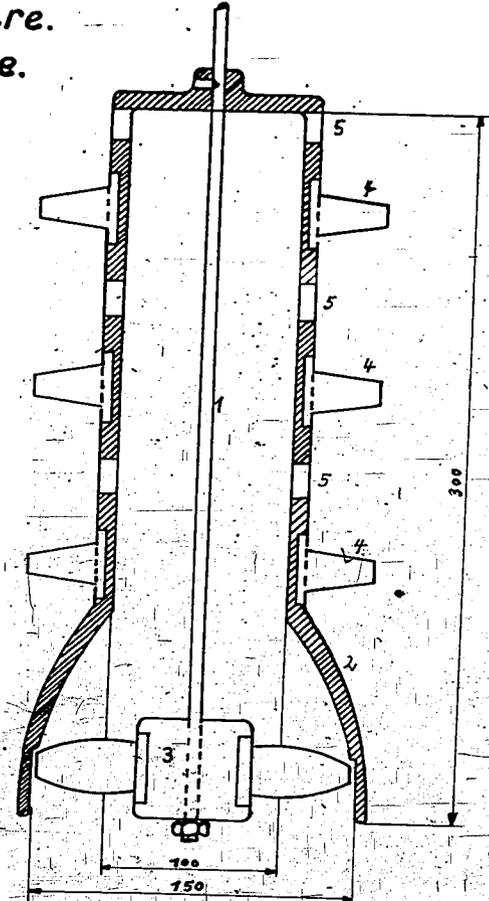
Kaskaden Verseifung (Kontinuierlich)  
Ester - Zufluss 2000 ccm/h  
Aufenthaltsdauer in der Kaskade 2,3-5



Bemerkung:

Rührorgan v. Firma M. A. N.

- 1.) Achse.
- 2.) Mantel.
- 3.) Laufrad mit 4 Schaufeln.
- 4.) 3 Schaufelpaare.
- 5.) 3 Lochkränze.

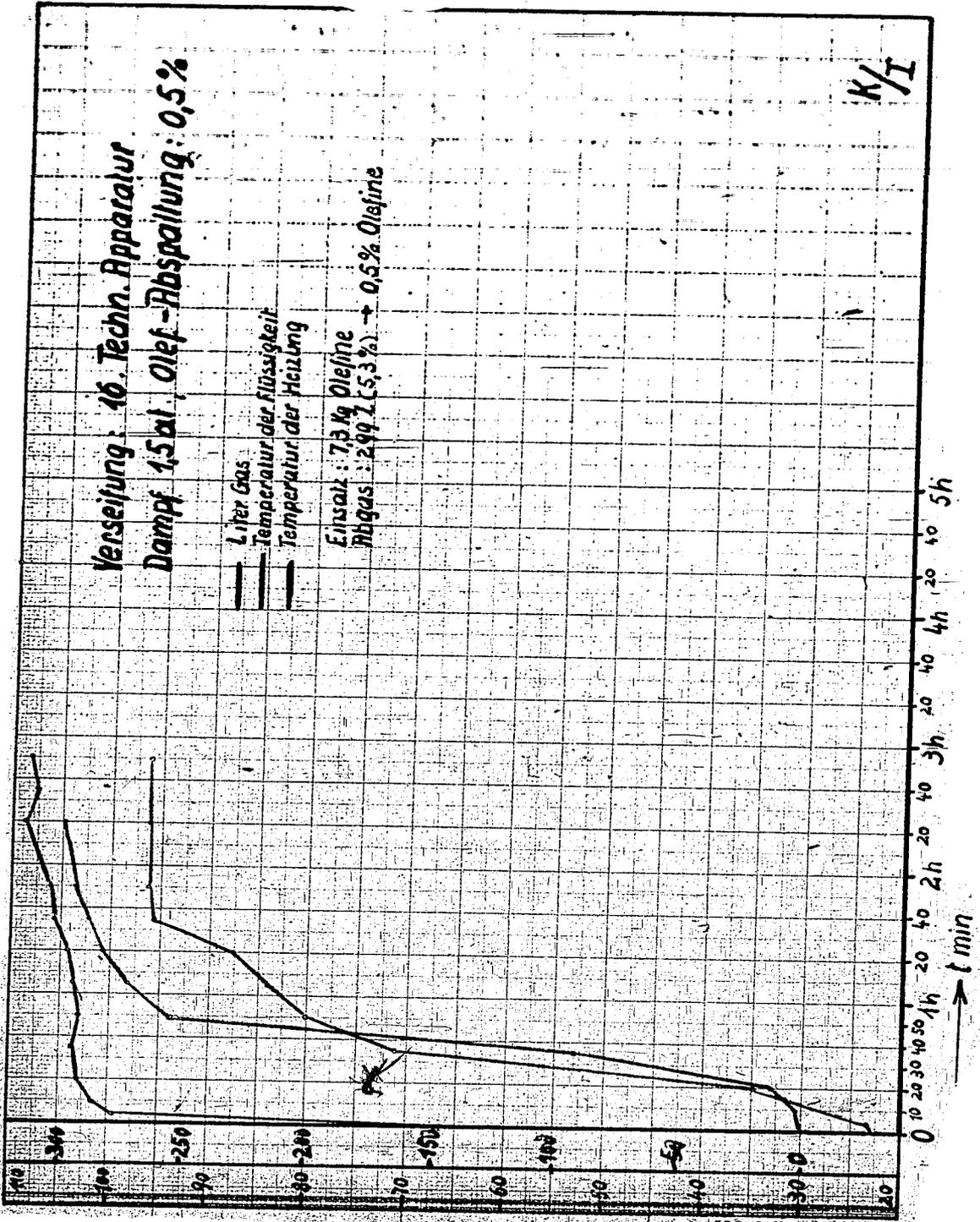


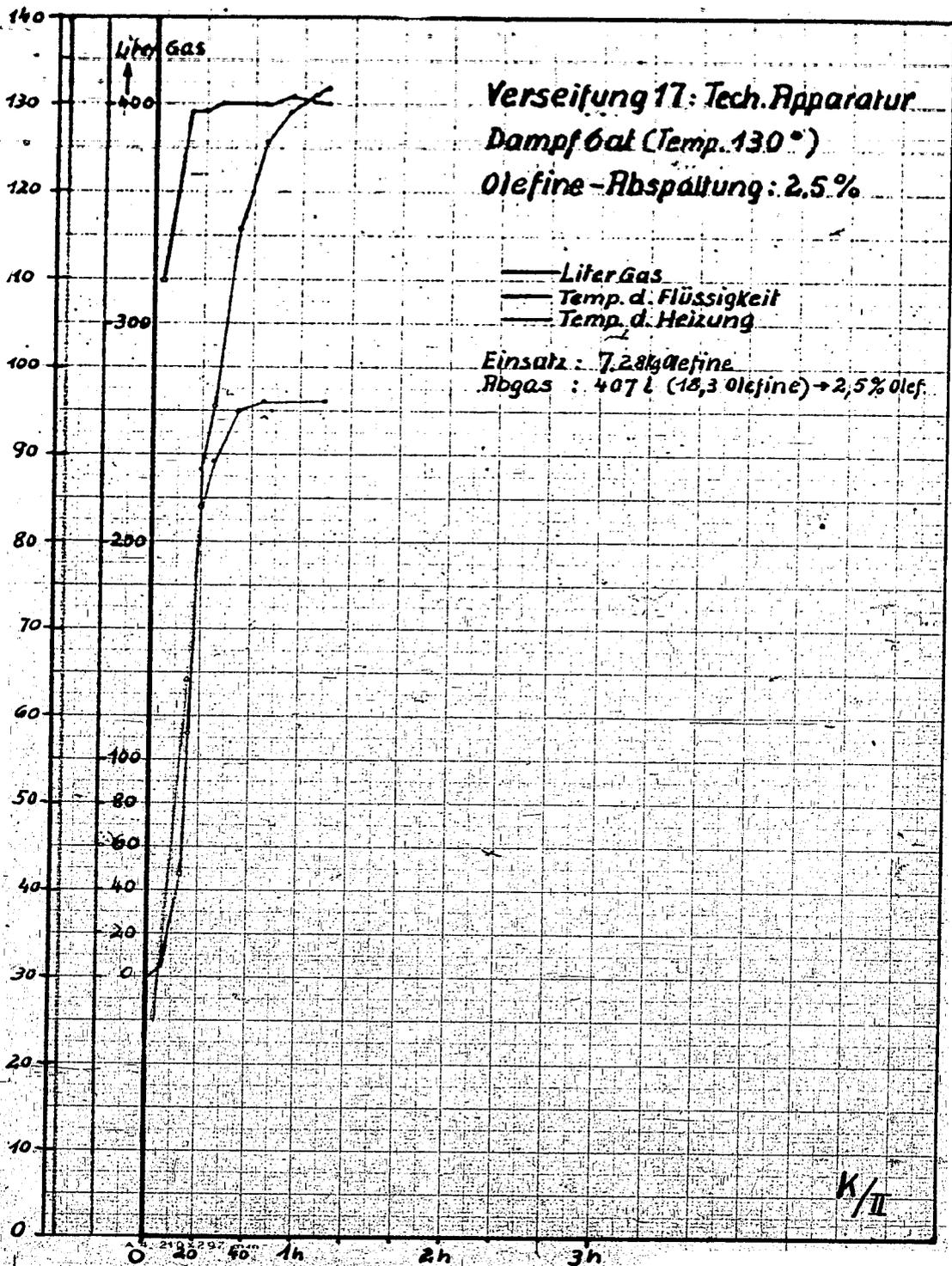
Verseifung: 16. Techn. Apparat  
 Dampf 1,5 at, Olef-Abspaltung: 0,5%

— Liter Gas  
 — Temperatur der Flüssigkeit  
 — Temperatur der Heizung

Einsatz: 7,5 kg Olefine  
 Abgas: 2,99 L (5,3%) → 0,5% Olefine

K/I



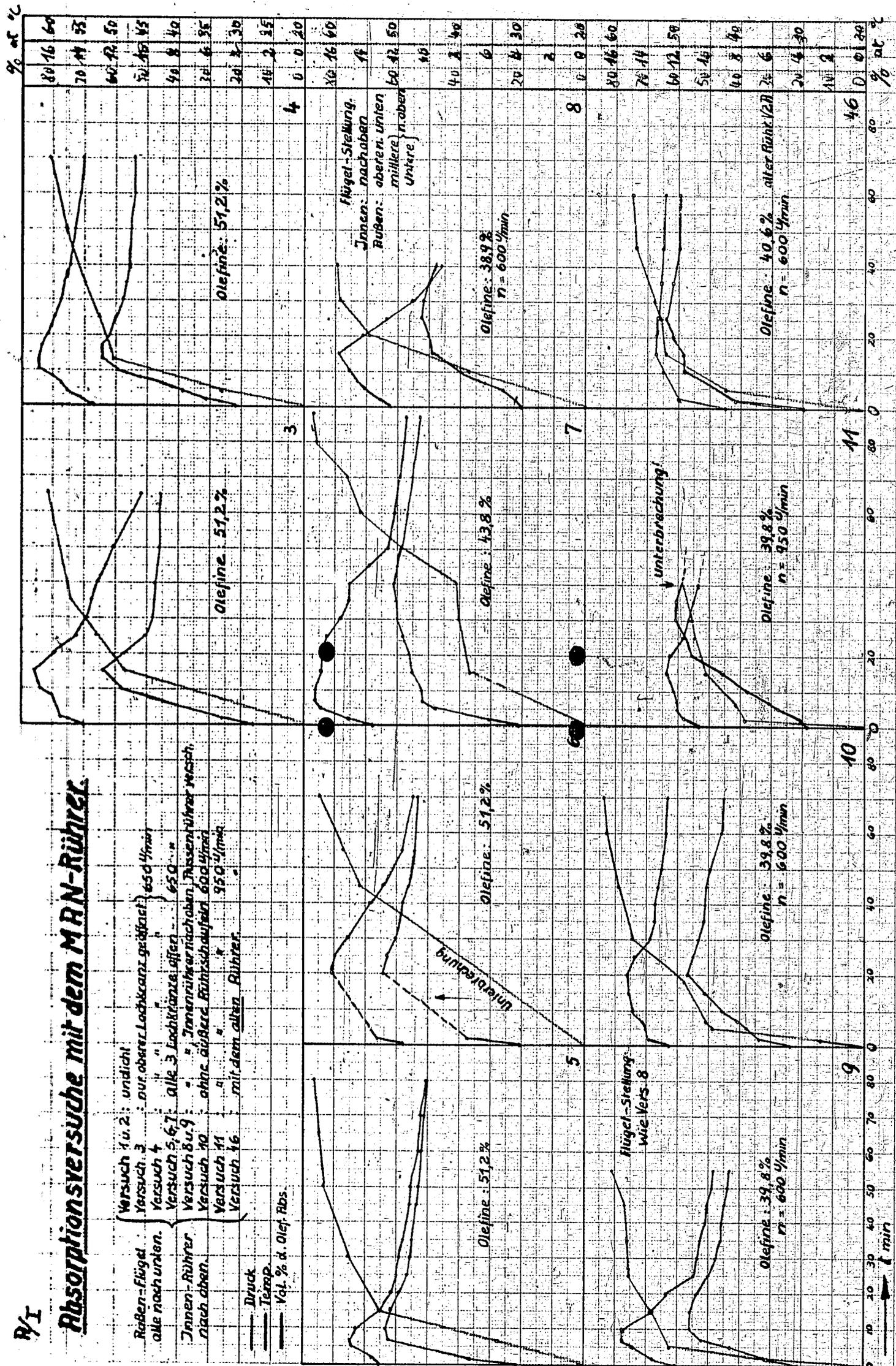


R/I

# Absorptionsversuche mit dem MARN-Rührer.

- Versuch 1 u. 2: undicht
- Versuch 3: nur oberer Lochkranz geöffnet } 650 U/min
- Versuch 4: alle 3 Lochkranze offen } 650 "
- Versuch 5, 6, 7: Innenrührer nach oben, Pressenrührer nach unten
- Versuch 8 u. 9: ohne äußeres Rührschüsselchen } 600 U/min
- Versuch 10: mit dem alten Rührer } 950 U/min
- Versuch 11: mit dem alten Rührer
- Versuch 16: mit dem alten Rührer

— Druck  
 — Temp.  
 — Vol. % d. Olef. Rbs.



Graph No.	Vol. % d. Olef. Rbs.	Time (min)
1	80, 16	60
2	70, 11	53
3	60, 9, 50	
4	52, 45	45
5	40, 8	40
6	30, 6	35
7	20, 4	30
8	10, 0	20
9	80, 16	60
10	75, 11	
11	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	75, 11	
	60, 12	50
	50, 14	
	40, 8	40
	30, 6	30
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20
	80, 16	60
	70, 11	53
	60, 9, 50	
	52, 45	45
	40, 8	40
	30, 6	35
	20, 4	30
	10, 0	20
	0, 0	20



R/III

# Absorptionsversuche mit dem MAN-Rührer

Versuch 108: 600 U/min, Mantel des Rührers am Deckel d. Retortkloves

Versuch 109: 900 U/min

Versuch 110: 900 U/min

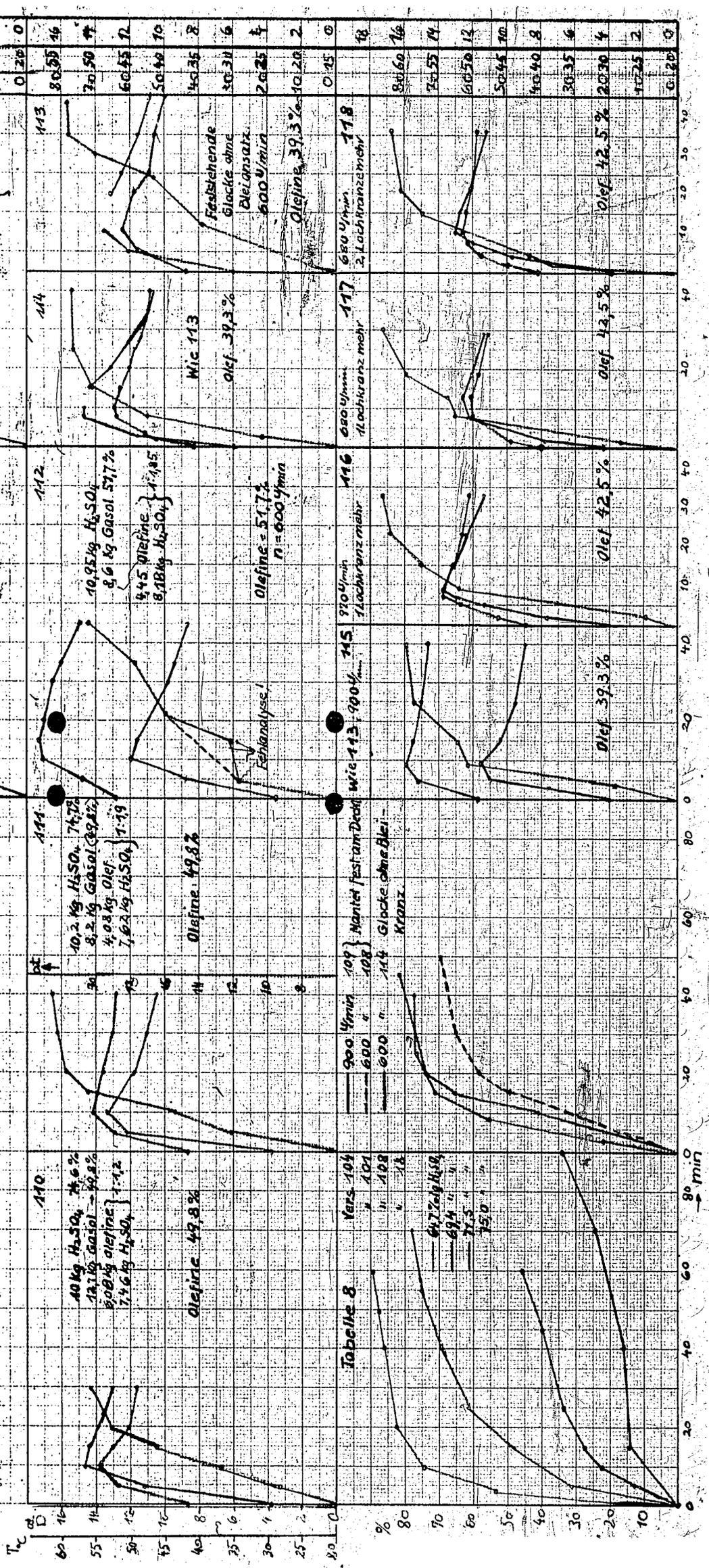
Versuch 111: 900 U/min

Versuch 112: 900 U/min

Mantel d. Rührers festsetzend, verlängerter Bleikranz

sonst wie Versuch 110

## Tabelle 8: Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration d. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



P/v

# Absorptionsversuche mit dem MRN-Rührer.

118 } feststehender Rührer, 2 Lochkränze neu  
 119 } 630 U/min  
 120 } feststehender Rührer, 3 neue Lochkränze  
 121 } 630 U/min

120 Olefine 35,1%

121 Olefine 35,1%

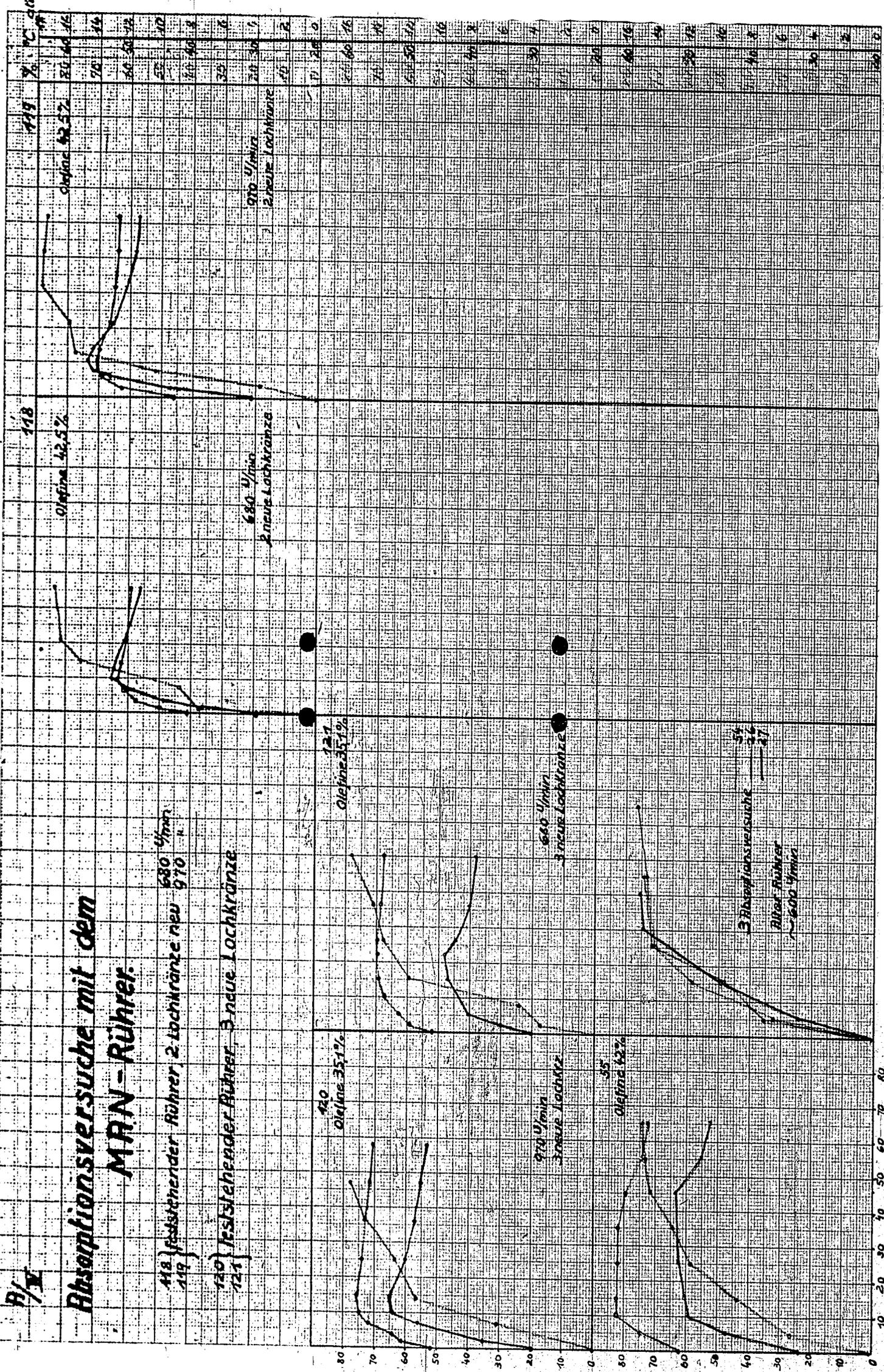
119 970 U/min  
3 neue Lochkränze

118 Olefine 42,5%

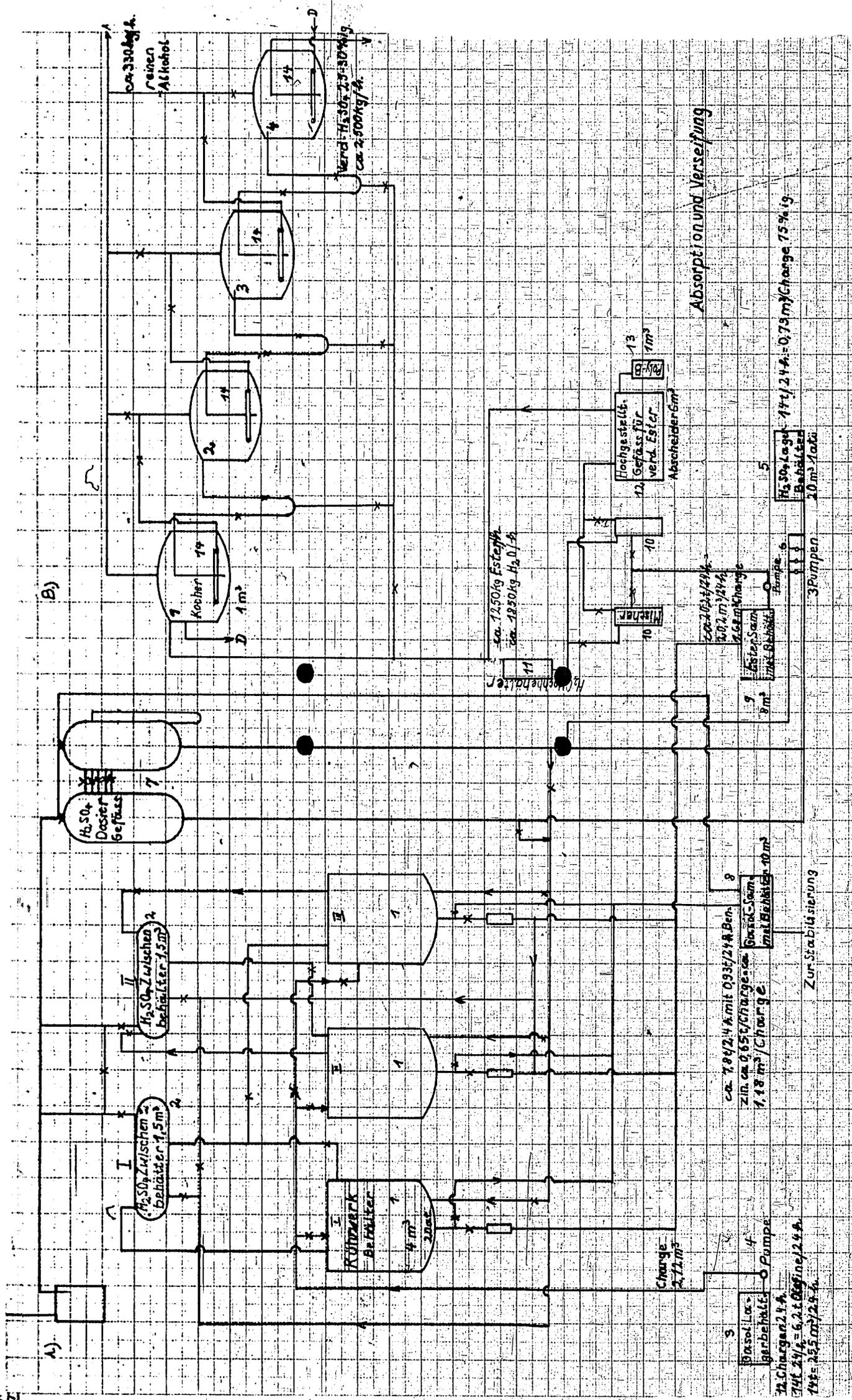
119 970 U/min  
2 neue Lochkränze

119 970 U/min  
2 neue Lochkränze

3 Rührerlaufversuche  
Rührer-Rührer  
~ 1600 U/min



Series	U/min	Lochkränze	Olefine %
118	630	2 neue	42,5%
119	970	3 neue	35,1%
120	630	2 neue	35,1%
121	630	3 neue	35,1%





## Aktennotiz

über die Besprechung mit  
Herrn Dr. Grimme, Rheinpreussen

Verfasser: Tramm

Durchdruck an:

Herrn Professor Martin  
" Dr. Hagemann.

in Moers am 1. Juni 1939

Anwesend:

Herr Dr. Grimme, Rheinpr.  
" Dr. Tramm )  
" Dipl. Ing. Spiske) RCH

Zeichen:

Datum:

Abt. II - Tr/Rtz. 2.6.1939

Betrifft: Alkoholsynthese.

Gelegentlich der Besprechung über den Stand der Alkohol-  
Synthese Rheinpreussen teilte Dr. Grimme mit, dass ersich in  
den letzten Monaten beim Heereswaffenamt dafür eingesetzt hätte,  
Propyl- und Butylalkohol als Zusatzmittel zu Motortreibstoffen  
zuzulassen.

Das Heereswaffenamt sei der Ansicht gewesen, dass Propyl-  
und Butylalkohol nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung  
ständen.

Bekanntlich sind Methyl- und Äthylalkohol <sup>als weitere Gründe</sup> Zusatzmit-  
tel fortgefallen, da man vom motortechnischen Standpunkt aus 3  
wesentliche Einwände erheben konnte:

- 1) Wesentliche Herabminderung des Heizwertes.
- 2) In gewissen Fällen saure Verbrennungsprodukte und
- 3) hauptsächlich die sehr unangenehme Dampfdrucksteigerung  
bei Zugabe von Alkohol zu nicht benzolhaltigen Kraftstoffen

Dr. Grimme machte hierüber einige interessante quantitative An-  
gaben. Zu einem Benzin mit einem Dampfdruck von 0.8 wurde 13 %  
Äthanol bzw. Methanol gegeben. Aus den Dampfdrücken des Benzins  
einerseits und der Alkohole andererseits hätte sich im Falle der  
Zugabe des Äthans nach dem Raoult'schen Gesetz ein Dampfdruck

von 0.66 ergeben müssen, in Wirklichkeit wurde aber ein Dampfdruck von 0.87 gemessen. Im Falle der Zugabe von Methanol hätte sich ein Dampfdruck von 0.67 ergeben müssen, in Wirklichkeit wurde aber 1.0 gemessen. Die gemessenen Zahlen entsprechen einem Dampfdruck des Äthanol's von 1.3 und des Methanol's von 2.9. Ferner gab Dr. Grimme folgende Tabelle für die Reiddampfdrucke in Abhängigkeit von Alkoholzugabe an:

Alkohol	0	2	5	10	15 %
Äthyl-	0.475	0.53	0.54	0.56	0.56
Propyl-	0.49	0.5	0.51	0.52	0.50
Butyl-	0.470	-	0.49	0.48	-

Man sieht daraus, dass, während bei Äthylalkohol der Dampfdruck wesentlich gesteigert wird, diese Steigerung bei Propylalkohol minimal ist und bei Butylalkohol praktisch kaum noch messbar ist. Diese Dampfdrucksteigerung <sup>bei Äthyl- und Methylalkohol</sup> wird durch Zugabe von ca. 30% Benzol praktisch vollkommen rückgängig gemacht. Wesentlich ist, dass der Einwand der Dampfdrucksteigerung für Propyl- und Butylalkohol wegfällt. Ebenso kann der Einwand der Herabsetzung des Heizwertes kaum noch erhoben werden. Die Verbrennungseigenschaften sind wie Messungen Rheinpreussens z.T. zeigen vorzüglich. Die Mischoktanzahlen für aliphatische Benzine liegen über 100, die Ausbeuten bezogen auf Olefine bei 120 - 140. Die Anlagekosten für eine Alkoholherstellungsanlage dürften etwa so hoch sein wie die einer Polymeranlage einschliesslich Lizenzen.

Wie Dr. Grimme mir mitteilte, gehen die Herren des Heereswaffenamtes auf die Anregung Rheinpreussens weitgehend ein und interessieren sich in der letzten Zeit in steigendem Masse für die Zugabe von Propyl- und Butylalkohol.

*Abgelesen*