

Abt. HL Spi/BS.

Oberhausen-Holteln, den 6. Januar 1938

Herrn Prof. Martin

Herrn Dr. Hagemann

je besonders.

- Betr.: 1.) Herstellung von Alkoholen der C₃- u. C₄-Fraktion aus Gasol;
2.) Herstellung von Isopropyläther aus Isopropyl-
alkohol.
-

Durch eine Arbeit im August-Heft 1936 der Zeitschrift "Refiner" von H.E. Bue und E.E. Aldrin angeregt, in der die gute Verwendbarkeit und die günstige Beeinflussung der Klopf-
festigkeit von Treibstoffen durch Zusatz von Isopropyläther
behandelt wird, wurde bei uns das Problem der Erzeugung von
Isopropyläther aufgegriffen. Die Patentliteratur über dieses
Gebiet war nicht sehr reichhaltig. Wir hielten uns nach
einigen Vorversuchen im Wesentlichen an eine Wiedergabe des
amerikanischen Patentes Nr. 1.482 804 von Matt. D. Mann,
das in chem. Zentralblatt kurz angeführt war und das eine
Destillation eines Isopropylalkohol-Schwefelsäure-Gemisches
vorschlug. Wir führten die Versuche mit gekauftem Isopropyl-
alkohol durch, da seine Herstellung aus Propylen auch noch
nicht geklärt war. Da die Ätherherstellung über den Alkohol
recht glatt ging, ausserdem aber der Alkohol an sich als
Kraftstoffzusatz wegen seines ausgezeichneten Blendwertes
und seiner lösungsvermittelnden Eigenschaften wertvoll er-
schien, wendeten wir uns im Anschluss an die Klärung der
Frage der Ätherherstellung der Frage der Erzeugung von Propyl-
und in der Folge auch Butylalkohol aus den entsprechenden
Olefinen zu. Damit wurde gleichzeitig die Aufarbeitung der
bei der Ätherherstellung anfallenden Propylmengen ge-
klärt. Obwohl die Herstellung von Isopropylalkohol erst im
Anschluss an die Versuche der Isopropyläther-Erzeugung durch-
geführt wurde, wird im Folgenden wegen des organischen Aufbaus
die Behandlung der beiden Probleme in umgekehrter Reihenfolge
beschrieben.

6880

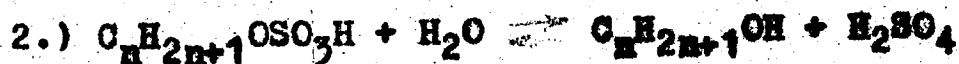
I.) Alkohol-Herstellung.

Wir wählten als Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Gasol die Anlagerung der Olefine an H_2SO_4 mit anschliessender Verseifung der entstandenen Schwefelsäurealkylester durch Erhitzen mit H_2O -Dampf zu Alkohol und H_2SO_4 .

In unserem Falle liegen daher folgende Reaktionsgleichungen vor:



Da wir nicht von reinen C_3 -Fraktionen ausgingen, sondern von $C_3 + C_4$ -Mischungen, war das Reaktionsprodukt ein Gemisch von saurem Propyl- und Butylschwefelsäureester, die sich verhältnismässig leicht verseifen lassen:



Da diese Reaktion reversibel ist, kann die Hydrolyse zu Alkohol nie ganz vollständig durchgeführt werden. Ausserdem tritt bei diesem Prozess leicht eine Nebenreaktion ein:



Dies ist dann immer der Fall, wenn die Konzentration der freien Säure zu hoch ist (über 40%). Eine weitere den Prozess störende Nebenreaktion tritt bei der Absorption ein; nämlich die Polymerisation:



Sie ergibt in unserem Falle neben geringen Mengen dunkler, harzartiger, nicht verwendbarer Polymerprodukte ein Polymerbenzin, das eine Oktanzahl von 83-84 zeigt. Die Polymerisation nimmt mit der Schärfe der angewandten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration der Säure) zu.

Die Bildung von neutralen Estern - die wegen ihrer Giftigkeit unerwünscht sind - erfolgt nur in Mengen von 1 - 2 % der absorbierten Olefine. Nach der Verseifung können die aus den Dialkylsulfaten $((C_n H_{2n+1})_2 SO_4$ entstandenen Äther nachgewiesen werden.

Wir erhalten demnach nach der Verseifung aus Propylen

den Isopropylalkohol ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHOHCH}_3$), aus Butylen-(1) und Butylen-(2) den sekundären Butylalkohol (s.B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CHCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOHCH}_3$).

Bei der Durchführung der Versuche musste daher vor allem darauf geachtet werden, dass es zur Bildung des Monoesters kommt und dass die Nebenreaktionen soweit als möglich zurückgedrängt werden.

A.) Absorption des gasförmigen C_3H_6 in H_2SO_4 .

Apparatur: Bei den orientierenden Vorversuchen wurden zuerst gewöhnliche, dann Schott'sche Waschflaschen hintereinander geschaltet und die verschiedensten H_2SO_4 -Konzentrationen u. Temperaturen ausprobiert. Es zeigte sich, dass der Weg, den das Gas durch die H_2SO_4 zurücklegen musste, und damit die Berührungzeit u. Fläche in den Flaschen zu klein war, um eine gute Absorption ohne Polymerisation zu erzielen. Auch 1 m hohe Absorptionskolonnen aus Glas, die mit Raschig-Ringen gefüllt waren und im Gegenstromprinzip arbeiteten, erforderten einen zu langsamen Durchgang des Gases, um Absorptionseffekte zu zeigen. Erst Waschkolonnen (\varnothing 30 mm, 1000 mm hoch), die mit Glasperlen dicht gefüllt waren, führten zum Erfolge. Sie waren mit Kühlmänteln umgeben und besaßen zentrisch eingesetzte Einleitungsrohre, die von oben bis in die ausgezogene Spitze der Kolonnen reichten, wo sich ein Hahn zum Ablassen der H_2SO_4 befand.

Arbeitsweise: Es wurde zuerst das Abgas von der Isopropyläther-Herstellung verwendet, das ca. 99 % C_3H_6 enthielt. Durch die Einleitungsrohre wurde es in den Kolonnen nach unten geführt und stieg durch die eingesetzte H_2SO_4 nach oben, um so diesen Weg durch alle Kolonnen zurückzulegen. Da der Widerstand, die Berührungsfläche Gas- H_2SO_4 u. die Zeit der Berührung gross waren, fand eine gute Absorption statt. Es wurde eine gewogene Menge H_2SO_4 eingesetzt, eine gemessene Anzahl Liter C_3H_6 durch die Kolonnen geleitet und aus der Gewichtszunahme der H_2SO_4 und der Menge Gas hinter der Absorptionsbatterie die Grösse der Absorption festgestellt.

Konzentration der H_2SO_4 u. Temperatur: Beide spielten bei der Absorption eine grosse Rolle. Das Wesentlichste dieser beiden Faktoren sei hier zusammenfassend erwähnt:

- 1.) Je höher die Konzentration der Säure, desto besser die Absorption, aber - parallel auftretend - desto grösser die Polymerisation bes. bei erhöhter Temperatur (Versuch 38 u. 42)
- 2.) Je niedriger die Temperatur, desto schlechter die Abs. (V. 40 u. 41).
- 3.) Geht man mit der Konzentration der Säure über 90 % muss man unbedingt unter $+ 10^\circ C$ bleiben.
- 4.) Die optimalsten Bedingungen wurden bei einer verdünnten (75 - 85 %igen) H_2SO_4 und erhöhter Temperatur $65^\circ - 80^\circ C$ gefunden.

Katalysatoren: Von all den angewandten Katalysatoren wie Salze von Mg, Hg, Cu, Bi, Cd, Fe, Co, Ni, K_4FeO_6 zur Erhöhung und Beschleunigung der Absorption nimmt Ag_2SO_4 eine überragende Stellung ein. Es genügt ein Zusatz von 0,5 - 1 %, um die Absorption ganz wesentlich zu erhöhen, die Polymerisation zu verhindern und die Verseifung mit bester Ausbeute durchzuführen (Versuch 32 u. 34 im Vergleich zu V. 38). Nach Klärung dieser Fragen wurde ein Gas zu den weiteren Versuchen genommen, das hauptsächlich die C_3 -Fraktion (42 % C_3H_6 u. 48,5 % C_3H_8) enthielt. Die bisherigen optimalsten Bedingungen:

Konzentration der H_2SO_4	: 75 % - 85 %
Temperatur	: $65^\circ - 80^\circ C$
Geschwindigkeit	: 40 - 60 l C_3 Fraktion/h
Katalysator	: 1 % Ag_2SO_4

wurden beibehalten. Dabei erhielt man eine 85 - 92 %ige Absorption, die - wie Versuch 14, Tabelle I zeigt - langsam abnimmt. Dieses findet seine Begründung in der Verdünnung der H_2SO_4 , die bei der Bildung des Isopropylesters eintritt. Um die Abnahme der Absorption zu verhindern, muss nach einem bestimmten Durchgang von Gas die verdünnte - noch freie - H_2SO_4 und der schon gebildete Ester mit konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung versetzt werden, um die Anfangskonzentration zu erhalten. Es tritt dann wieder eine 90 - 100 %ige Absorption ein. Der schon gebildete Ester beschleunigt

6883

nigt die Reaktion wahrscheinlich durch Verbesserung der Löslichkeit. Im Grossbetrieb würde man im kontinuierlichen Gegenstrom arbeiten, wodurch das Nachlassen der Absorption in Fortfall käme.

Verseifung: Der Schwefelsäure-Isopropylester wurde aus den Kolonnen auf Eis fliessen gelassen und mit H_2O soweit verdünnt, dass eine 30 %ige H_2SO_4 resultierte. Nachher wurde durch H_2O -Dampfdestillation der Alkohol von der H_2SO_4 getrennt. Das übergelassene Gemisch von Alkohol und H_2O , das schwach sauer reagiert, wird mit K_2CO_3 ausgegallert und der Alkohol mit geglühtem Na_2SO_4 getrocknet. Wie Versuch 14 zeigt, beträgt die Verseifung 84 %.

Nichtverwendung von Ag_2SO_4 : Da Ag_2SO_4 durch das Patent der I.G. Nr. 397.685 geschützt ist, sollte versucht werden, es durch andere Katalysatoren zu ersetzen oder durch veränderte Versuchsbedingungen ganz ohne Katalysator auszukommen. Es wurden an Stelle von Ag_2SO_4 eine Reihe anderer Katalysatoren verwendet, weil 75 - 85 %ige H_2SO_4 ohne Katalysator eine zu geringe Absorption bei schlechter Verseifung ergab. Doch alle zeigten einen geringen oder sehr schnell abnehmenden Einfluss auf die Absorption (Tabelle II).

Dann wurde die Konzentration der Säure erhöht und ohne Katalysator gearbeitet. Tabelle III lässt die Erhöhung der Absorption durch Konzentration einerseits und Temperatur andererseits erkennen. Versuch 42 zeigt uns, dass bei Anwendung von konz. H_2SO_4 in der Kälte eine 98 %ige Absorption stattfindet, doch ist die Polymerisation so stark, dass als Verseifungsprodukt eine ölige, gelbe Flüssigkeit entsteht; Verwendung von Polymerisationsverhinderern wie K_4FeO_6 , P_2O_5 drückten nur den Wert der Absorption herab, ohne bei der Verseifung wesentliche Unterschiede in der Alkohol-Ausbeute zu ergeben.

Da man auf dem Wege über Konzentrationserhöhung nicht zum Ziele kam, wurde die Batterie der Washkolonnen vergrössert und 2 lange Kolonnen (2 m hoch) ohne Glasperlen-Füllung vorgeschaltet, um die Gaswäsche mit der "Gashelm-Bildung" auszunützen. Diese Auswaschung war in einer I.G. Patentan-

meldung besonders beschrieben. Man lässt in verhältnismässig engen Röhren einzelne grosse Gasblasen, die den Rohrquerschnitt ausfüllen, aufsteigen. In dem zwischen Gasblase und Rohrwand verbleibenden Ringraum strömt die durch Manometerpumpen-Wirkung gehobene Flüssigkeit stark wirbelnd nach unten. Es kommt also an dieser Grenzfläche zu besonders inniger Berührung Flüssigkeit - Gas. Damit ging eine viel grössere Verwendung von H_2SO_4 als Einsatz Hand in Hand. Die Absorption wurde zwar verbessert, blieb aber immer noch schlecht. Es wurde daher das Gas, das schon durch die Kolonnen gegangen war, durch eine Vakuumpumpe abgesaugt und vor dem ersten Absorptionsturm direkt in die Hauptauführungsleitung eingedrückt, so dass ein Gaskreislauf entstand, in dem das Frischgas eingedrückt wurde. Wie aus dem Versuch 56 ersichtlich, ist die Absorption durchschnittlich 70 %ig, doch ergibt die Verseifung nur geringe Mengen Alkohol. Dies hatte wohl, abgesehen von der grösseren Menge Polymerisat, die sich bildete, den Grund, darin, dass auf die grosse Menge H_2SO_4 , die als Einsatz bei diesen Versuchen verwendet wurde, verhältnismässig nur geringe Mengen Propylen - wegen der langen Dauer der Versuche - zur Einwirkung kamen, die viel schwerer verseift werden konnten. Man sah immer mehr ein, dass der Weg über die Absorption in gasförmigen Zustand - ohne Verwendung von Ag_2SO_4 schwerlich zum Ziele führen dürfte. Es wurde daher ein anderer Weg eingeschlagen:

B.) Absorption des flüssigen C_3H_6 in H_2SO_4 unter Druck.

Apparatur: Nach einigen günstigen Vorversuchen in einem kleinen Druckgefäss, das zu diesem Zwecke hergestellt worden war, wurden die folgenden Versuche in einer Autoklaven mit V_2A -Einsatz durchgeführt.

Arbeitsweise: Eine genau gewogene Menge H_2SO_4 wurde in den Einsatz gegeben, der Autoklave geschlossen, aus einer gewogenen kleinen Bombe das Gasgemisch in den Autoklaven gedrückt und geführt. Die Reaktion macht sich durch Ansteigen der Temperatur und des Druckes bemerkbar. Am Manometer kann die Hauptreaktion, die ~~stark~~ sehr schnell (bes. bei höherer Konzentration) eintritt und abklingt, verfolgt werden. Nach Beendigung der Absorption, die auch hier wegen

6835

der schon vorher erwähnten einsetzenden Verdünnung der freien H_2SO_4 nicht vollkommen ist, wird die Menge des Abgases gemessen, dabei eine Durchschnittsprobe gezogen und analysiert. Die Gewichtszunahme der H_2SO_4 wird festgestellt, das gebildete Benzin wird vom H_2SO_4 -Alkylester ^{abgetrennt} und dieses, wie oben, verseift.

Optimale Bedingungen: Die bei der Absorptionsmethode im gasförmigen Zustand gewonnenen Erfahrungen wurden hier von Anfang an verwertet. Es konnte festgestellt werden, dass die Verhältnisse zwischen Alkohol u. Polymerisat einerseits und der Konzentration der Säure u. der Temperatur andererseits im Wesentlichen gleich geblieben sind, so dass die oben angeführten optimalen Bedingungen für Gas-Absorption hier beibehalten wurden. Tabelle IV veranschaulicht, wie mit steigender Konzentration der Säure die Menge des Polymerisates - hier allerdings ein brauchbares Benzin - zunimmt und die Ausbeute an Alkohol fällt.

Auch bei Verwendung einer C_4 -Fraktion traten keine grösseren Verschiebungen im Reaktionsprozess ein, nur ist die Bildung von Benzin stärker. Dies wurde auch bei den Versuchen in gasförmiger Phase festgestellt. Tabelle V zeigt die Ausbeuten an Alkohol und Benzin bei verschiedener Konzentration u. Temperatur. Die Absorption war bei den Versuchen durchschnittlich 90 %ig. Sie wurde wegen Zeitersparnis nicht bis zur Vollkommenheit durchgeführt. Für den halbertechnischen Versuch ist eine Gegenstromwaschkolonne geplant, die wahrscheinlich restlose Auswaschung bringen wird.

Benzin-Bildung: Es sollte versucht werden durch Anwendung von Katalysatoren die Bildung des Polymerbenzins zu verringern. Zu diesen Zwecke wurde vorher die neue C_3 - und C_4 -Fraktion, die wir damals noch getrennt geliefert bekamen, auf ihren eigenen Benzingehalt (Bestimmung der über $20^\circ C$ siedenden Bestandteile) untersucht. Es stellte sich heraus, dass die C_3 -Fraktion kein Benzin enthielt, während die C_4 -Fraktion 22 % Benzin hatte. Die durchgeführten Absorptionsversuche ergaben bei der C_3 -Fraktion eine Polymerbenzinbildung von durchschnittlich 10 - 12 %. Bei Anwendung der C_4 -Fraktion stieg der Benzingehalt auf 34 - 35 %, was

einer Neubildung von 12 - 13 % Benzin entsprach. Die angewandten Katalysatoren: Komplexe Cy~~x~~anide, Phospherverbindungen, Salze von Ni u. Cu ergaben keine Verminderung der Benzinbildung.-

Trocknung des Rohalkohols.

Da bei der Verseifung der bei der Absorption gebildeten Alkylschwefelsäureester wässriger Alkohol anfällt und die Trennung von Wasser und Alkohol, bzw. auch die analytische Bestimmung des Wassers nicht ganz einfach ist, musste erst dieses Problem behandelt werden.

A.) Wasserbestimmungs-Methoden.

Die in der Praxis angewandten Methoden zur H₂O-Bestimmung basieren fast alle auf der Bestimmung der OH-Gruppen und waren daher für unsere Zwecke ungeeignet.

Es wurde der Versuch gemacht, von Alkoholen mit bestimmten H₂O-Zusatz die phys.-chem. Konstanten wie spez. Gew., Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante etc. zu ermitteln, um Zusammenhänge oder Regelmässigkeiten festzustellen und in eine Beziehung zum Wassergehalt zu bringen. Doch es zeigte sich, dass dieser Weg nicht zum Ziele führt, da sich selbst bei reinen Alkoholen keine regelmässige Änderung des sp. G. u. d. Brechungsindex bzw. der Dielektrizitätskonstanten bei verschiedenem Prozentgehalt an H₂O ergab, und bei uns durch Vorliegen eines Gemisches von 2 Alkoholen die Verhältnisse noch weiter kompliziert wurden. Eine andere Methode, die nur für H₂O-Gehalte 15 - 30 Teil~~h~~ G~~u~~ltigkeit hat, fanden wir beim Versetzen des wässrigen Alkohols mit Benzol, für die azeotrope Destillation. Beim Mischen des Alkoholes mit der ca. 4-fachen Menge Benzol entstehen zwei Schichten. Das Volumen der zum grössten Teil aus Wasser und Spuren von Benzol bestehenden unteren Schicht entspricht dem V. Prozentgehalt an Wasser. Die später durchgeführten exakten H₂O-Bestimmungen ergaben eine Abweichung von nur ± 1 %. Es wird jetzt eine von Dr. Rettig ausgearbeitete Wasserbestimmungsmethode mit Acetylchlorid durchgeführt, die auf dem Verhalten des Acetylchlorids beruht, mit H₂O unter

Bildung von 2 Äquivalenten Säure und mit Alkoholen unter Bildung von 1 Äquivalent Säure zu reagieren. Die Methode liefert einwandfreie Resultate, doch sei hier auf die genaue Beschreibung und Durchführung verzichtet, die in Vorbereitung ist.

Eine zweite Methode basiert auf der Zerlegung von Magnesiumnitrid mit Wasser unter Bildung von Ammoniak. Die für die Monopolverwaltung ausgearbeitete genaue Vorschrift für Motorenalkohol soll noch durchgearbeitet werden.

B.) Prakt. Verfahren der Entwässerung.

1.) Im Anfang versetzten wir den Rohalkohol mit K_2CO_3 , wodurch ein grosser Teil des Wassers ausgeschieden wurde. Es folgte eine 3 malige Trocknung mit $MgSO_4$. Als wir später diesen getrockneten Alkohol mit Benzin mischten, trübte sich diese Mischung milchig, ein Zeichen, dass der so getrocknete Alkohol noch nicht ganz wasserfrei war. Da ausserdem in $MgSO_4$ auch beim stärksten Absaugen ^{Alkohol} zurückblieb, und das Verfahren für die technische Durchführung sowieso nicht in Frage kam, verliessen wir diese Entwässerungsmethode.

2.) Kochen des wasserhaltigen Alkohols mit CaO an Rückflusskühler und nachheriges Abdestillieren führte zwar zu einem vollkommen wasserfreien Produkt, doch waren die Verluste, auch bei Anwendung von Vakuumdestillation, bedeutend.

3.) Unterkühlen des wasserhaltigen Alkohols auf $-40^\circ C$, um das Wasser durch Ankristallisation zu entfernen, scheiterte daran, dass sich ein Alkohol-Wasser-Misch und nicht reines Wasser abschied.

4.) Mischen des Alkohols mit dem zu verwendenden Benzin in dem Verhältnis, wie man es als Kraftfahrstoff gebranchen wollte, Unterkühlen der Mischung, schnelles Abfiltrieren oder Zentrifugieren, entfernte zwar die grösste Menge des Wassers, doch war auch hier die Trennung nicht ganz vollkommen.

Eine Mischung von A-K.-Benzin

mit 10 % Rohalkohol hat	0,15 %	H_2O ,
" 20 %	"	0,5 % "
" 30 %	Dürchschrift	1,1 % "

5.) Durch Versetzen des Alkohols mit Schwerbenzin, Hexan in den verschiedensten Mengenverhältnissen konnte ebenso keine quantitative Abscheidung des H_2O erzielt werden.

6.) Auch der Versuch, den Alkohol mit einer C_4 -Fraktion unter Druck zu behandeln und das abgeschiedene Wasser aus einem dazu geeigneten Reaktionsgefäss abzulassen, brachte nicht den gewünschten Erfolg.

7.) Der Versuch, den mit der C_4 -Fraktion behandelten Alkohol zur Destillation einzusetzen, führte zwar zu wasserfreiem Alkohol, doch war die Methode äusserst langwierig, da man einige Destillationen durchführen musste, was wieder grössere Verluste bedingte. Man erhielt nach der 1. Dest. 35,5 % H_2O frei, nach der 2. Dest. 57 %, nach der 3. Dest. 66 % H_2O frei (bezogen auf den Gesamteinsatz).

8.) Die Versuche unter 7.) wurden auch mit A.K.-Benzin und Benzol an Stelle von C_4 -Fraktion durchgeführt und brachten uns zu der

9.) Azeotropen-Destillation mit Benzol, die bei einem optimalen Mischungsverhältnis von Benzol-Alkohol, das abhängig ist von der Menge des H_2O im Alkohol, schon bei einer Destillation ca. 48 % wasserfreien Alkohol gibt. Ausserdem erhält man ein ternäres Gemisch H_2O -Alkohol-Benzol und ein binäres Gemisch Alkohol-Benzol. Das erstere wird mit H_2O ausgeschüttelt, um es vom Alkohol zu befreien. Der wässrige Alkohol wird zur Destillation ~~ausgesetzt~~ ^{ausgesetzt}, um das binäre Gemisch Alk.- H_2O zu bekommen, während das Benzol für die nächste Destillation verwendet werden kann. Das binäre Gemisch Alkohol-Benzol wird mit dem binären Gemisch Alkohol- H_2O unter Zusatz von Benzol zur 2. Destillation angesetzt. Es ist darauf zu achten, dass die Benzol-Menge gress genug ist, um alles H_2O im ternären Gemisch zu binden, und so gering ist, dass das binäre Gemisch Benzol-Alkohol möglichst klein wird.

In der Praxis wird das Verfahren als kontinuierliches Verfahren zur Entwässerung von Motorsprit in grösstem Massstab bei Äthylalkohol verwendet.

Dieses Verfahren führte zu einem vollen Erfolg.

Versuche mit grösserem Einsatz:

Da man sehen wollte, ob sich die Verhältnisse der Absorption, Polymerisation etc. bei Anwendung grösserer Mengen erheblich ändern, wurden einige Versuche in einem grossen Autoklaven, der zu diesem Zwecke verbleit wurde, mit je 10 kg 75 %iger H_2SO_4 durchgeführt. Es wurde Betriebsschwefelsäure angewandt und das Gasel mittels N_2 in den Autoklaven gedrückt, wobei der Druck im Autoklaven ungefähr dem in der Bombe entsprach (6-10 at). Es trat auch hier eine Erhöhung des Druckes um 5-10 at und der Temperatur um $30^{\circ}-40^{\circ}C$ ein. Tabelle VI zeigt die Gesamtbilanz eines Grossversuches, Tabelle VII die Zusammenstellung der Gesamtelefinbilanz einiger Versuche. Daraus ist folgendes zu ersehen:

- 1.) Die Absorption ist ca. 90 %ig .
- 2.) Die Benzinbildung ca. 10 - 12 %ig.
- 3.) Die Ausbeute an gewinnbarem Alkohol ca. 55 %ig
(abgesehen von den nicht absorbierten Olefinen).
- 4.) Die Verseifung beträgt 73 % .
- 5.) Die Absorptionsverluste sind, wie sich nachher erwiesen hat, keine eigentlichen Verluste, sondern lagen in der Gasmessung und der Analyse begründet.
- 6.) Die Verseifungsverluste betragen durchschnittlich 20 %. Da für den Durchsatz von den grossen Mengen an Ester eine kontinuierliche Verseifung gebaut worden war, lag die Annahme nahe, dass die Verluste durch die neue Verseifungsart entstanden sind.

Prüfung der Verseifungsmethoden.

Um auch in diesen Teilprozess Klarheit zu bringen, wurde der Ester von den einzelnen ^{Versuchen} in 3 gleichen Teilen nach 3 verschiedenen Methoden verseift und zwar

1. durch die kontinuierliche Kolonnen-Dampfdestillation,
2. " gew. H_2O -Dampfdestillation
3. " gew. Destillation.

Es zeigte sich bei der ersten Art ein durchschnittlicher Verseifungseffekt von ca. 70 %, bei der 2. einer von 84 %, der sich bei der 3. Art auf 89 - 95 % erhöhte.

Die Versuche, die Verseifung durch überhitzten H_2O -Dampf noch weiter zu treiben, sind noch nicht abgeschlossen.

Unter Berücksichtigung dieser Daten ergibt sich eine Alkoholausbeute, bezogen auf umgewandeltes Gasol, von ca. 70 % die bei 100 % Absorption auch für den Einsatz an Olefinen zu rechnen wären.

Regenerierung der H_2SO_4 .

Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt nach der Verseifung ca. 25 - 30 % bei Anwendung von H_2O -Dampf, bei der gew. Destillation ca. 30 - 40 %. Sie wird über eine Schicht Tonsil filtriert und nachher im Vakuum bis auf 75 % wieder eingedampft. Dieser Punkt ist bei einer Temperatur von ca. $61^{\circ}C$ bei 10-12 mm Vakuum erreicht. (Nach Versuchen von Dr. Rottig).—

Bei Verwendung von regenerierter H_2SO_4 zu Absorptionsversuchen zeigte sich, dass die Absorptionsfähigkeit gleich geblieben ist, während die Verseifung sogar etwas höhere Ausbeuten ergab. Tabelle VIII lässt die Gesamtkalkulations- und Verseifungsunterschiede bei nicht regenerierter, ein-, zwei- und dreimal regenerierter H_2SO_4 erkennen. Die Verluste an Schwefelsäure werden kaum über 1% des Durchsatzes betragen.

Zusammenfassung:

Aus Tabelle VIII lässt sich ersehen, dass es nach dem letzten Stand der Versuche möglich ist, 65 - 70 % der im Gasol befindlichen Olefine in Alkohol umzuwandeln. Sollte es gelingen in der technischen Versuchsanlage, deren Absorptionsturm im Gegenstromprinzip in flüssiger Phase arbeitet, eine vollkommene Absorption zu erzielen, wobei sich die Verhältnisse der Benzin-Bildung nicht ändern würden und die ~~Wasser~~^{Gas}verluste in der technischen Anlage in Fortfall kämen, so wäre eine 75 - 80 %ige Alkoholausbeute möglich. Ca. 14 - 15 % entfielen auf Benzin u. höhere Polymerisate, der Rest von durchschnittlich 7 % liegt in der bis jetzt noch nicht vollkommenen Verseifung begründet. Das bei der Verseifung entstehende Propylen und Butylen kann aber zum 2. Mal eingesetzt werden.

Patentliteratur: Auf dem Gebiete der Alkoholherstellung aus Olefinen gibt es eine grosse Zahl von Patenten. In den meisten Fällen wird das Olefin gasförmig angewendet. Doch gibt es auch eine Reihe von Patenten, die unter Anwendung von Druck arbeiten, doch wird hier fast immer mit einem Druck über 50 - 100 at. und mehr gearbeitet. Die Temperaturen, die dabei angegeben werden, sind sehr verschieden. Bei allen Verfahren wird die Anwendung von Katalysatoren genannt. Ein Verfahren wie das unsere in flüssiger Phase bei 10 at., 50°C, ohne Katalysator, wurde in der Literatur nicht aufgefunden.

Wirtschaftlichkeitsberechnung auf Grund der bisherigen Ergebnisse.

Aus den in Tabelle VIII angeführten Versuchsergebnissen ergibt sich für die Herstellung von Propyl- u. Butylalkohol folgende Kalkulation, die auf 100 kg Rein-Alkoholerzeugung abgestimmt ist:

A. Erzeugung: 100 kg wasserfreier Alkohol
ca. 12 kg Polymerbenzin (O.-Z. ca. 85).

B. Verbrauch:

a.) Materialien

- 1.) Für 100 kg Alkohol-Produktion sind 180 kg Gasol mit 110 kg Olefinen und 70 kg Paraffinen anzuwenden. Man erhält dabei 7 kg Olefine, die bei der Verseifung entweichen und wieder absorbiert werden können und 14 kg Olefine, die nicht absorbiert werden sind. Der Gesamtverbrauch an Gasol beträgt daher 89 kg.
 - 2.) Ferner werden 190 kg H₂SO₄ (75 %ig) benötigt, die wieder regeneriert werden können, wobei ein Verlust von 1 % in Rechnung zu setzen ist.
 - 3.) Für die azeotrope Destillation sind 87 kg Benzol nötig, die im Kreisprozess laufen, so dass ein Verlust von ca. 2 % als genügend gross erscheint.
 - 4.) Hilfsmaterialien wie Tensil, NaOH etc.
- b.) Energie, Dampf, Anlage, Amortisation etc.

Um einen guten Durchschnitt dieser Kosten zu erhalten, wird die Kalkulation der 5000 t Anlage zu Grunde gelegt und für die Erzeugung von 100 kg Reinalkohol umgerechnet.

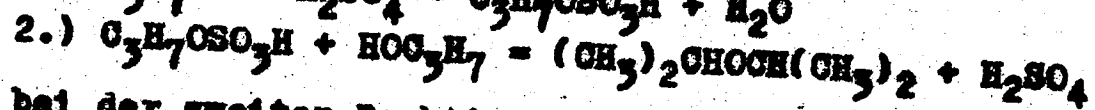
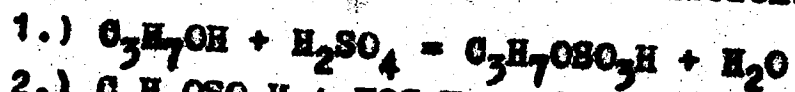
Kosten:

a.)	90 kg Gasol a 0,2 RM	= 18,-- RM
	(1 % Verl.) 2 kg H ₂ SO ₄ (75 %ig) a 0,02	= 0,04
	(2 % Verl.) 1,75 kg Benzol a 0,4 RM	= 0,70
	Hilfsmaterialien	= 0,50
		<hr/>
		19,24
b.)	Energie, Dampf, Anlage etc.	= 23,80
		<hr/>
		43,04
	Gutschrift für 12 kg Benzin a 0,25 RM	= - 3,00
		<hr/>
		40,04 RM

Das heisst, nach dieser Kalkulation kann mit einem Gesteigungspreis von 40 Pfg/kg gerechnet werden.

II. Isopropyläther-Herstellung.

Chemische Reaktion: Die Diisopropylätherbildung beruht auf einer Behandlung von Isopropylalkohol mit Schwefelsäure, wobei Isopropylschwefelsäure entsteht, die durch neue Mengen Alkohol in Diisopropyläther u. Schwefelsäure zersetzt wird:



Da bei der zweiten Reaktion H₂SO₄ regeneriert wird, könnten rein theoretisch kleine Mengen von H₂SO₄ unbegrenzte Mengen von Alkohol in Äther umsetzen. Praktisch ist dies nicht der Fall, da es bei der Bildung von Isopropylschwefelsäure zur Abspaltung von H₂O kommt, das teilweise überdestilliert, zum anderen Teil aber durch die wasseranziehende Kraft der H₂SO₄ in Reaktionsgemisch zurückbleibt und den eben gebildeten Isopropylschwefelsäureester wieder in Alkohol und H₂SO₄ zersetzt. Ist der H₂O-Gehalt der Lösung soweit gestiegen, dass es nicht mehr zur Bildung von Schwefelsäure-Isopropyl-ester kommt, ist der Ätherbildung damit auch ein Ende gesetzt.

Apparatur: Von Anfang an wurde zur Durchführung der Versuche ein 2 l-Claisen-Kolben genommen, der sich gut be-

währte. Er wurde bei späteren Versuchen nur noch verbessert, indem er mit einem eingeschliffenen Rührwerk und einem direkten Zulauf für den Alkohol versehen wurde.

Arbeitsweise: Die Schwefelsäure wurde in den Kolben eingesetzt, die Mischung mit dem Isopropylalkohol vorsichtig unter Kühlung durchgeführt und das Gemisch (es wurden in Anfang gleiche Volumen-Teile beider Flüssigkeiten verwendet) zur Destillation angesetzt. Das übergehende Gemisch von Äther und Alkohol wurde aufgefangen, während das entstandene Propylen zuerst durch eine Gasuhr, später in einen Gasometer geleitet wurde. Da bei dieser einfachen Versuchsdurchführung örtliche Überhitzung - und damit Polymerisation - auftraten, wurde ein Rührer in den Kolben eingebaut und durch Zufuhr von frischem Isopropylalkohol die Gleichgewichtskonzentration und dazu die Temperatur möglichst konstant gehalten. Man sah, dass die Konz. der H_2SO_4 , die Temperatur, das Mischungsverhältnis des Einsatzes, die Grösse und die Geschwindigkeit der zufließenden Menge Isopropylalkohols, wie auch der Zusatz von Polymerisationsverhinderern eine grosse Rolle spielten.

Tabelle IX veranschaulicht im langsamen Ansteigen sowohl der Äther - als auch Gesamtausbeute die Überwindung der einzelnen Schwierigkeiten. An Hand einiger charakteristischer Versuche, deren genaue Wiedergabe folgt, soll die Entwicklung der Arbeit gezeigt werden.

In Versuch 3 A werden gleiche Volumina H_2SO_4 70 %ig und Isopropylalkohol aufeinander einwirken gelassen, langsam überdestilliert, ohne die Temperatur zu beeinflussen. Es tritt schon bei 60° eine Verfärbung des Reaktionsgemisches auf, bei 70° ist die SO_2 -Entwicklung - bedingt durch die starke Polymerisation - sehr heftig, während die Ätherbildung ganz aufgehört hat.

Bei Versuch 12 A wird die Temperatur durch Zufließen von Isopropylalkohol im Dampfraum auf $64^\circ - 65^\circ C$ konstant gehalten. Damit ging ein grösserer Durchsatz von Isopropylalkohol Hand in Hand und die viel später einsetzende Polymerisation bedingte eine bessere Ausbeute.

Versuch 33 A zeigt den günstigen Einfluss der vollkommenen Polymerisationsverhinderung bei Anwendung von P_2O_5 in der Steigerung der Ätherbildung und des möglichen Durchsatzes.

6894

Für Versuch 39 A wurde in den Glaisen-Kelben ein Rührwerk eingeschliffen und das Zulaufrohr für den Alkohol direkt in den Kelben eingeschmelzen. Hier wurde das Maximum der Ätherbildung erreicht, während in den beiden nächsten Versuchen 43 A und 45 A die Ätherausbeute etwas geringer ist, da der Durchsatz von 3800 g Isopropylalkohol für 1000 g 75 %ige H_2SO_4 schon zu gross war.

Optimale Bedingungen:

Die sich aus dieser Versuchsreihe ergebenden optimalen Bedingungen werden im Folgenden zusammengefasst:

- 1.) Konzentration der H_2SO_4 : 70-80 %ig. Je höher die Konzentration der Säure, desto grösser die Zersetzung in Propylen. Bei Anwendung von konz. H_2SO_4 wird praktisch überhaupt kein Isopropyläther gebildet, da der Alkohol zersetzt und das gebildete Propylen weitgehendst polymerisiert wird.
- 2.) Temperatur: Sie soll möglichst unter oder bei dem Siedepunkt des Äthers (69°) durch Zutropfen von Isopropylalkohol konstant gehalten werden.
- 3.) Mischungsverhältnis u. Menge: Das Verhältnis von Alkohol und Säure liegt in grossen Grenzen. Bei Durchsatz von grösseren Mengen Isopropylalkohol wurde die Ausbeute gesteigert, doch ist dieser Steigerung eine Grenze gesetzt. (Versuch 43 A u. 45 A). Es ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeitsmenge im Kelben konstant bleibt.
- 4.) Rühren zur Verhinderung von örtlichen Überhitzungen und zwecks gleichmässiger Destillation hat sich sehr günstig auf die Umsetzung des Alkohols ausgewirkt.
- 5.) Als Polymerisationsverhinderer wurde P_2O_5 angewandt. Ein Zusatz von 0,5 - 1 %, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten H_2SO_4 verhinderte die Polymerisation vollkommen. Andere Katalysatoren wie $FeSO_4$, $CuSO_4$, K_4FeCN_6 zeigten keine Verringerung der Polymerisation.

Verluste.

Aus der Tabelle ^{1/k} ist weiter ersichtlich, dass bis zu Versuch 38 ein Verlust von 16 - 20 %, auf den Gesamteinsatz von Isopropylalkohol bezogen, zu verzeichnen war. Die regelmässige Gewichtsabnahme der Restflüssigkeit, die nach der

Destillation im Glaisen-Kolben verblieb, liess vermuten, dass in der Flüssigkeit entweder Schwefelsäureisopropyl-ester oder unzersetzter Alkohol zurückgeblieben war. Durch eine H_2O -Dampf-Destillation konnte der Isopropylalkohol aus der Restflüssigkeit gewonnen werden. Man destillierte im Glaisen-Kolben das Gemisch nur bis ca. $70 - 72^\circ C$, da dann die Ätherbildung praktisch aufgehört hatte und setzte den Rest zur H_2O -Dampf-Destillation an.

Die letzten Versuche zeigten nach dieser Methode eine 50 - 56 %ige Ätherausbeute; bei einer Ausbeute ^{an Alkohol} von 26 - 30 % und an Propylen von 14 - 18 %.

gez. Traun.

Liske

Orientierende Zusammenstellung des Versuchsteiles.

Versuch	Tabelle	Seite	Inhaltsangabe
32, 34, 38, 42		19	Beeinflussung der gasförmigen Absorption durch H_2SO_4 , Tempera- tur u. Konzentration
40, 41		20	
14	I	20	Gasförmige Absorption u. Verseifung
	II u. III	21	Einfluss einiger Katalysatoren und Temperaturen
56		22	Gasförmige Absorption mit grösseren Einsatz an H_2SO_4
D4 - D18	IV u. V	23	Bruckversuche mit C ₃ - u. C ₄ -Fraktion
G 15	VI	24	Schema einer Gesamtkalkulation
G 15		25	H_2SO_4 -, Ester- und Gesamtbilanz
G 12- G 15	VII	26	Gesamtelefimbilanz einiger Gross- versuche
32 K- 48 K	VIII	27	Absorption mit regenerierter H_2SO_4
3 A - 45 A	IX	28	Übersicht der Isopropyläther- versuche
3 A		29	Wirkung der gewöhnlichen Destil- lation
12 A		30	Einfluss der Temperatur
33 A		31	Einfluss von P_2O_5
39 A, 45 A		32; 33	Einfluss grösserer Durchsatzmengen und inniger Rührung.

6897

Absorptionsversuche mit 6 Kolonnen

Wirkung von Ag_2SO_4 (Vers. 34, 32, 38)

Wirkung d. Konz. (Vers. 38, 42)

Wirkung d. Temp. (Vers. 40, 41)

Einsatz : 700 g 85 %ige H_2SO_4

Temperatur: ca. 70-75°C

Olefingehalt d. verw. Gases = 42,8 %, CO_2 -Gehalt = 4,7 %

Versuch 34: 1 % Ag_2SO_4

ANZAHL d. Ltr. C_3 -Fr.	% C_3H_6	% CO_2	Absorpt.
5- 6	0,4	7,7	99
21- 23	0,8	5,5	98
28- 31	0,7	6,5	98
39- 42	0,4	7,5	99
48- 50	2,2	7,8	95
58- 60	2,8	7,5	93
70- 72	2,4	7,8	94
80- 83	2,5	7,8	94
90- 92	8,5	7,2	80
97-100	3,2	7,0	92
107-110	3,2	7,3	92
118-120	9,3	7,4	78
128-130	11,5	7,5	72
142-144	14,9	7,6	64
158-160	15,1	7,4	63,5

Versuch 38: ohne Katalys.

ANZAHL d. Ltr. C_3 -Fr.	% C_3H_6	% CO_2	Absorpt.
6- 8	25,5	5,0	58
9- 11	12,7	6,7	69
18- 20	23,2	6,2	42
29- 31	20,9	6,2	26
39- 41	16,3	6,5	61
49- 51	29,7	5,6	29
57- 59	18,9	7,1	34
66- 68	23,9	6,0	44
Fortsetzung: nach Unterbrechung während der Nacht			
73- 75	27,8	6,0	33
80- 82	26,0	5,4	13
90- 92	27,9	5,3	9,6
84- 86	33,8	5,4	18,5
96- 98	26,0	6,0	37,0
104-106	33,4	4,8	19,5

Versuch 32: 0,4 % Ag_2SO_4 +
0,25 % K_2FeO_6

ANZAHL d. Ltr.	% C_3H_6	% CO_2	Absorpt.
6- 8	4,9	6,2	88
8- 10	9,2	6,2	79
20- 22	6,9	6,8	84
28- 35	11,0	6,8	74
40-42	9,0	7,0	79
47- 49	10,2	7,2	76
53- 55	8,5	7,2	80
59- 62	8,0	7,2	81
70- 72	13,0	7,0	70
78- 92	11,7	6,0	73
97-102	28,8	5,8	33
109-112	30,9	5,3	28

Versuch 42: 700 g konz. H_2SO_4 ohne
Katalysator. Temp. -22°C

ANZAHL d. Ltr.	% C_3H_6	% CO_2	Absorpt.	Kol.
20- 22	0,9	3,1	98	
26- 28	1,2	3,2	97	
41- 43	1,0	1,5	98	6 Kol.
50- 52	2,0	2,0	98	
61- 63	1,2	1,2	92	3 Kol.
70- 72	1,4	1,6	97	
80- 82	1,1	0,6	97,5	
90- 92	1,1	0,6	97,5	
98-100	0,8	0,6	98	4 Kol.

Da die Polymerisation zu stark war,
wurden die ersten Kolonnen aus-
geschaltet.

6898

Versuch 40:

Einsatz: 700 g 90 %ige H_2SO_4
ohne Katalysator. Temp: 70-75°C

Anzahl d. Ltr. C_3 -Fr.	% C_3H_6	% SO_2	Absorpt.
3-5	0,0	8	100
12-14	0,0	11	100
20-24	0,0	12	100

Versuch 41:

Einsatz: 700 g 90 %ige H_2SO_4 ohne Katalysator. Temp: 22°C

Anzahl d. Ltr. C_3 -Fr.	% C_3H_6	% SO_2	Absorpt.
5-7	36,5	4,6	11
15-17	22,7	5,8	44
25-27	30,3	5,4	26
35-37	33,2	3,1	19

Versuch 14:

Einsatz: 700 g 75 %ige H_2SO_4 + 1 % As_2SO_4

Olefingehalt des Gases: 37,8 % C_3H_6
Temperatur: 70°C, Geschwindigkeit 1/h

Tabelle I veranschaulicht die Abnahme der Absorption durch die entstehende Verdünnung.

Anzahl d. durchgeleiteten Ltr. C_3 -Fraktion	Liter reines C_3H_6	Gramm reines C_3H_6	Zunahme der H_2SO_4	Absorption in %
50	18,9	35,5	31	87
100	37,8	71,0	64	90
150	56,7	106,5	86	81
200	75,6	142	96	68

Verseifung des gebildeten Isopropylästers:

96 g Zunahme der H_2SO_4 entsprechen 197 Isopropylalkohol.

Ansichte nach der H_2O -Dampfdestillation:

Rohprodukt = 205 g

Nach dem 1. Trocknen mit Na_2SO_4 = 140 g

" " 2. " " " = 120 g

Die Fraktion von 78° - 84° = 115 g

Die Verseifung war 84 %ig.

Tabelle II: Veranschaulichung der Wirkungsweise einiger Katalysatoren auf die Absorption von C_3H_6 in H_2SO_4 .

In allen Fällen: Einsatz: 700 g 85 %ige H_2SO_4
 Temperatur: 70 - 75 %.

Anzahl d. Liter C_3H_6 -Frakt.	% Absorption				
	Versuch 24 0,5 % PdK_4OH_6	Versuch 26 0,5 % $HgCl_2$	Versuch 29 0,5 % $Cd(C_2H_3O_2)_2$	Versuch 30 0,5 % $SuSO_4$	Vers. 32 0,4 % Ag_2SO_4 0,25 % $K_4Fe OH_6$
5-10	-	10 %	53,9 %	9 %	88 %
10-15	69 %	15 %	27,0 %	41 %	-
15-20	-	21 %	5,0 %	-	84 %
20-30	-	30 %	-	10,0 %	80 %
30-40	27,5 %	15 %	6 %	5 %	79 %
40-50	3,8 %	16 %	-	-	76 %

Tabelle III: Wirkungsweise erhöhter Konzentration und Temperatur auf die Absorption von C_3H_6 in H_2SO_4 .

Versuch Nr.	Konzentration d. H_2SO_4 in Gew. %	Temperatur $^{\circ}C$	% Absorption
39	85	23	2-7
38	85	80	10-60
41	90	23	11-60
51	konz.	5	94-97
40	90	80	100
42	konz.	24	98

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Versuch 56: Absorption von C₃H₆ in grösserem Einsatz.

2 grosse Kolonnen (je 2 m) u. 4 Kolonnen (je 1 m), Vakuumpumpe

Einsatz: Kolonne I = 565 g)
" II = 1200 g) 2580 g 75 %ige H₂SO₄
4 Kolonnen = 815 g)

Temperatur: + 75°C C₃-Fraktion : 78 l ----- CO₂ = 0,4 %
C₃H₆ = 31,9 %

Gang während der Absorption:

Anzahl d.Ltr.	Zeit	% CO ₂ +SO ₂	% C ₃ H ₆	% Absorpt.	Anzahl d.Ltr.	Zeit	% CO ₂ +SO ₂	% C ₃ H ₆	% Absorpt.
9	10 ³⁵	0,3	7,1	78	A) 2	9 ⁴⁰	0,6	1,6	95
12	10 ⁵⁵	0,3	7,8	75,5	6	10 ⁰⁰	0,5	4,8	88
15	11 ¹⁵	0,6	9,4	70,5	9	10 ¹⁵	0,5	6,9	78
18	11 ³⁰	0,5	9,2	71	12	10 ³⁰	0,6	8,9	72
21	11 ⁴⁵	0,5	8,9	72	16	10 ⁵⁰	0,7	9,0	72
27	12 ²⁰	0,6	9,0	72	20	11 ¹⁰	0,6	9,0	72
27	12 ²²	0,4	9,4	70,5	25	11 ³⁵	0,8	8,8	72,5
30	12 ³⁵	0,6	10,3	68	30	11 ⁵⁵	0,6	8,7	72,5
30	12 ³⁸	0,5	9,3	71	35	12 ²⁰	0,9	8,9	72
33	13 ⁰⁰	0,6	10,6	67	45	13 ¹⁵	1,0	8,4	74

A) Am nächsten Tag den Versuch fortgesetzt. Zur 1. Kolonne noch 145 g H₂SO₄ hinzugegeben.

Gewichtszunahme der H₂SO₄: Kolonne I = 8 g (Verlust beim Ablauf)
Kolonne II = 20 g
4 kl. " n = 5 g
Summe = 33 g = 71 % d. theor. Wertes

Die Verseifung ergab trotz einer gewichtsmässig und gasanalytisch festgestellten Absorption von 70 % nur geringe Mengen von Alkohol.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle IV: Zusammenstellung einiger Druckversuche mit C_3 -Fraktion:
52,3 % C_3H_8 (30 % C_4H_{10} + 70 % C_3H_6)

Versuchs- Nr.	1000 g H_2SO_4 %	Einsatz in g	% Absorpt.	$T_{\text{emp.}}$ $^{\circ}C$	Max. Druck	% Alkohol	% Benzin	Ges. Aus- beute bez. auf die abs. Menge
D 4	75	400	98,4		9,4	72	14	86
D 5	75	752	87,5	x)	9,9	78	17,5	95,5
D 6	75	540	96,5		10,2	79	17,5	96,5
D 7	80	509	98,7		12,0	64	19	83
D 8	90	386	98,4		13,0	Polyme- risat 5 %	55	93

x) kein Millivoltmeter zur Verfügung

Tabelle V: C_4 -Fraktion: 58,5 % C_4H_{10} .

D 11	75	570	87,5	Eis dann normal 25°	2,6	69	26,7	95,7
D 12	75	440	89	"	2,5	66	25,0	91
D 14	75 +12% Ag_2SO_4 +14% P_2O_5	584	93	60	5,0	65	30	95
D 17	80	378	97	eig. Reak- tionsw.	4,0	54	36	90
D 20	konz	770	91	Eiskühlung 100 $^{\circ}$	13,0	Polyme- risat	74	74
D 16	65	305	60	heiss H_2O 70 $^{\circ}$	4,8	41	42	✓ 93
D 18	75	665	83	90	7,3	52	55	87

Wie sich nachher herausstellte, waren diese Alkohole nicht wasserfrei.

Gasanalysen für Versuch 6 15.

	Original-Gas	Abgas 0 - 800 l	Abgas 800 - 1600 l	Abgas 1600 - 2400
CO ₂	3,9			
CO ₂ +SO ₂		17,7	3,0	0,6
C ₄ H ₈	36,9	4,6	17,5	14,3
C ₃ H ₆	18,2	7,6	0,5	7,4
C ₂ H ₄	0,6	1,0	0,6	0,1
O ₂	0,4	1,0	0,4	0,3
CO	0,5	0,3	0,6	0,3
H ₂	0,5	0,4	0,6	0,4
C ₄ H ₁₀	18,55	14,3	24,9	50,00
C ₃ H ₈	18,55	36,8	48,3	25,5
C ₂ H ₆	1,3	6,0	3,6	0,9
CH ₄	0	0,0	0	0
N ₂	0,6	10,3	0	0
C-Zahl	3,445	3,15	3,278	3,640
l	2,11	2,03	2,10	2,22

Ester - Bilanz:

Einsatz: 4,138 kg
f. Alkohol: 2,95 kg (72 %)
Verlust: 1,19 kg

H₂SO₄ - Bilanz

Einsatz: 7,47 kg
Erhalten: 6,9 kg
Verlust: 0,57 kg (7,6 %)

Ges.-Gas-Bilanz:

Einsatz: 10,7 kg
Endgas: 5,76 kg
f. Ester: 4,7 kg
Verlust: 0,24 kg

Olefin-Gesamt-Bilanz:

Einsatz:	5,97 kg	
Endgas:	1,04 "	17,5 %
Benzin:	0,49 "	8,2 %
Leicht-Benzin:	0,072 "	1,2 %
Absorption:	0,23 "	3,8 %
Verluste { Verseifung:	1,19 "	19,8 %
Alkohol:	2,95 "	49,5 %

Tabelle VII

Zusammenstellung der Gesamt-Olefin-Bilanz einiger Versuche:
 Zu jedem Versuch wurden 10 kg 75 %ige technische H₂SO₄ verwendet.

6904

Vers. Nr.	Kerosin in kg		Erdgas		Benzin		Leichtbenzin		Alkohol		Ameisensäure		Verdampfungsverl.	
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%
G 12	8,25	4,6	0,27	5,9	0,45	9,8	0,10	2,2	2,59	56,3	0,23	5	0,96	20,9
G 13	10,8	6,028	0,706	11,7	0,645	10,7	0,053	0,8	3,30	54,8	0,072	1,3	1,252	20,7
G 14	8,8	4,9	0,418	8,5	0,388	7,9	0,195	4,0	2,76	56,4	0,182	3,8	0,95	19,4
G 15	10,7	5,97	1,04	17,5	0,49	8,2	0,072	1,2	2,95	49,5	0,23	3,8	1,19	19,8

Versuch G 15 wurde mit H₂O-Kühlung durchgeführt, während bei den anderen Versuchen die Temperatur durch eigene Reaktionswärme auf 50 - 55° stieg.

Tabelle VIII

Zusammenstellung einiger Versuche mit frischer u. regenerierter H_2SO_4 6905
Gesamt-Olefin-Bilanz u. Verseifung.

Versuch Nr.	Art u. Menge d. H_2SO_4	Olefin-Minute in g	in Prozenten			Verseifung		in Prozenten		
			Benzin	Polymorisiert	Ester	Endgas I	Endgas II	Wasser- u. Alkoholverlust	Alkoholverlust	
32 K	1500 g Betriebs- H_2SO_4	667	10,7	3,4	76,5	5,5	3,9	89	68,2	8,3
34 K	"	617	9,9	4,4	71,5	8,9	5,3	89	63,3	8,0
39 K	1000 g Betr. H_2SO_4	572	11,5	-	72,6	12,3	3,6	90	65,6	7,0
35 K	1000 g R.Säure regeneriert	564	12,9	1,8	74,0	11,0	0,3	89	65,0	8,3
36 K	"	491	11,0	3,2	75,0	5,9	4,9	93	72,0	3,0
37 K	1000 g v. 34K 1. mal reg.	606	11,9	2,2	72,6	7,4	5,9	91	66,0	6,6
38 K	" 2. mal reg.	536	13,2	-	74,0	9,4	3,4	89	63,5	8,6
40 K	" 3. mal reg.	485	9,2	2,3	74,2	12,0	2,3	93	69,0	3,2
48 K	" 7. mal reg.	464	11,0	1,0	74,5	8,6	4,9	94	70,0	4,3

Endgas I ist das Abgas beim Entspannen des Anteiklaven, Endgas II bedeutet die Gewichtsabnahme des gewonnenen Esters. Versuch 34 K wurde nur 1 Stunde geführt, alle anderen 2 - 3 Stunden.

6906

Tabelle IX

Vers. Nr.	Menge K ₂ SO ₄ 70 % Kons. in g o. om	Isopropyl-Alkohol in g o. om	Einflüsse besonderer Art Katalysator etc.	% Äther	% Alkohol	% Propylen	% Gesamt- ausbeute
3 A	50000 g = 727 g	500 ccm = 390 g	Gewöhnlich destilliert (langsam)	38	14	6	58
7 A	50000 g = 727 g	500 ccm = 390 g	Wiederholung v. 3. mit größerer Geschwindigkeit.	39,5	18	-	-
12 A	50000 g = 727 g	780 g	Temperatur durch Zutropfen v. Iso-Alkoh. konstant gehalten	40	26	-	-
14 A	60000 g = 884 g	780 g	Wiederholung von Versuch 12 A	41,5	26,5	3,6	71,6
25 A	60000 g = 923 g	1170 g	Größerer Einsatz	47,5	20,0	14,0	81,5
29 A	50000 g	1170 g	Verwendung von gew. Fraktionierkolben	37,0	22,0	20,5	88,5
35 A	40000 g = 669 g	1350 g	Verwendung von 5 g P ₂ O ₅ als Polym.-Verhinderer	48	18,5	18	84,5
34 ^{inA}	60000 g = 773 g	1800 g	+ 10 g P ₂ O ₅	51	21	6,0	78
37 A	50000 g	2500 g	5 g P ₂ O ₅	47	22,5	13,0	84,5
39 A	1000 g	2200 g	Rührwerk - P ₂ O ₅ H ₂ O-Dampfdest. G.Restfl. ausgenutzt	56	26,5	14	96,5
43 A	1000 g	3400 g	zu grosser Durchsatz! 20 g P ₂ O ₅	50	29,0	18	97,5
45 A	1000 g	3800 g	" " "	50	36	10	96

zeigt sowohl das Ansteigen der Isopropyläther - als auch Gesamt-Ausbeute.

Versuch 3 A

Einsatz: 500 ccm = 737 g 70 %ige H_2SO_4

500 ccm = 390 g Isopropylalkohol

Das Gemisch wird im 2 l-Claisenkolben langsam erhitzt, bis die Temperatur im Dampfraum $80^\circ C$ erreicht.

Zeit	Temperatur		Kondensat ccm		Gasmenge in l
	Flüssigkeit	Dampf-raum	laufend	einseln	
1530					
1545	37	25	-	-	-
1500	75	29	-	-	-
1615	92	42	-	-	-
1630	95	58	16	-	1
1645	97	59	38	22	3,5
1600	97	59	62	24	3,5
1715	99	59	94	32	3,5
1730	100	58	124	30	6,6
1745	101	59	143	19	7,5
1800	101	60	164	21	7,9
1815	102	59,5	180	16	8,3
1830	113	62	193	13	8,6
1845	115	62	205	12	9,0
1800	115	62	211	6	9,2
1915	130	78	218	7	9,5
1915	133	78	230	12	9,8
1925	135	80	240	10	10,2
					10,5

Temp.d.Fl. beim 1. Kondensat : 92°

" d.Dampf. " " : 42°

Haltepunkte im Dampf. $59^\circ-62^\circ$. Über 70° tritt starke SO_2 Entwicklung auf.

Gesamtgasmenge (Tiefkühlung) 13 l. Bei 60° tritt eine Färbung d.Fl. in Hellgelb auf, die sich in rot-gelb verwandelt.

Endgewicht der Restflüssigkeit: 824 g, $n = 1,34$

Rohausbeute : 188 g

Destillation des Rohproduktes:

Siedeanalyse:	Menge:	%
58°	6 g	3 %
$58-75^\circ$	124 g	66 %
$75-81^\circ$	54	98 %

Aus dem eingesetzten Isopropylalkohol wurden
38 % Isopropyläther u. 14 % Isopropylalkohol erhalten.

Versuch 12 A

Einsatz: 500 ccm 70 %ige H_2SO_4 = 737 g
2 mal 500 ccm Isopropylalkohol = 390 g

Die beiden Flüssigkeiten werden gemischt und langsam überdestilliert. Sobald die Reaktion in vollen Gange ist, wird Isopropylalkohol so Zutropfen gelassen, dass die Temperatur bei $64^\circ - 65^\circ$ im Dampfraum bleibt.

Zeit	Temperatur		Kondensat von		Gas- menge in l	Beobachtungen	
	Flüssig- keit	Dampf- raum	laufend	einseln			
10 15	32	24	-	-	-	I. Teil	
10 45	48	26	-	-	-		
11 00	90	44	7	7	0,8		
11 15	94	60	7	7	0,8		
11 30	89	53	19	12	0,9		
12 15	97	63	20	1	0,9		
12 30			46	26	1,2	Beginn des Zutropfens v. Isopropylalkohol	
12 45	98	64	67	21	1,3	I. Teil: Ansbente 427 ccm = 280 g Destill. d. I. Teiles Frakt.: Menge % <58° 8 g 2,5 % 58-75° 155 g 55 % 75-81° 105 g 37,5 %	
13 00	100	65	108	31	1,6		
13 15	100	65	137	29	1,7		
13 30	100	62	163	26	1,8		
13 45	100	61	187	24	1,9		
14 00	101	61	212	25	1,9		
14 30	103	62	234	22	2,0		
14 45	104	64	281	47	2,2		
15 00	104	65	305	24	2,3		
15 30	100	64	325	20	2,3		
15 45	101	64	409	84	2,3		
16 00	101	63	427	18	2,3		
16 15	104	68	32	32	2,3		II. Teil getrennt aufgefangen
16 30	102	66	60	28	2,4		
16 45	103	67	88	28	2,5		
17 00	103	67	119	31	2,5		
17 15	102	65	150	31	2,5	Ende d. Zutropfens v. Isopropylalkohol	
17 45	102	65	175	25	2,6	II. Teil: Ansbente 285 ccm = 209 g Dest. d. II. Teiles <58° 1 g 0,5 % 58-75° 107 g 51 %	
18 00	103	67	216	41	2,6		
18 15	x)	67	228	12	2,7		
18 45		73	234	6	2,8		
19 00		78	256	22	3,0		
19 15		78	264	8	3,2		
19 30		79	275	11	3,4		
		80	285	10	4,6		

x) Thermometer reicht nicht mehr in die Flüssigkeit
Gesamtansbente I. u. II. Teil = 489 g
Destillation: <58° = 9 g; 58-75° = 262 g; 75-82° = 199 g
Auf den Gesamteinsatz v. 780 g berechnet, ergeben sich

- 40 % Isopropyläther
- 26 % Isopropylalkohol

Versuch 33 A

Einsatz: 400 ccm 80 %ige H_2SO_4 = 669 g
450 g Isopropylalkohol
2 maliger Zusatz von je 450 ccm Isopropylalkohol
5 g P_2O_5

Zeit	Temperatur		Kondensat vom		Gas- menge in l	Beobachtungen
	flüssig- keit	Dampf- raum	laufend	einmal		
1035	34	23	-	-	-	
1050	70	24	-	-	-	
1105	90	39	-	-	-	
1120	95	48	-	-	-	
1135	97	51	8	8	1,3	
1150			27	19	6,2	
1205	97	51	53	26	11	Beginn I. 450 g A
1220	100	50	81	28	17	
1235	100	53	109	28	22,5	
1250	100	57	147	38	27,5	
1305	100	57	188	41	33	
1320	103	61	243	55	40	
1335	105	62	296	55	49	
1350	105	61	357	61	55	
1405	105	61	405	61	63	
1420	106	63	462	48	70	
1435	106	63	512	27	73	II. 450 g Alkohol
1450	107	63	560	50	81	
1505	107	63	598	43	85	
1520	103	63	632	38	89	
1550	103	62	694	54	94	
1605	109	67	801	42	99	
1620	109	67	856	102	111	Gewicht d. Rest- flüssigkeit = 924 g S = 1,44
1635	103	63	890	35	114	
1650	112	68	929	34	116	
1705	116	67	968	39	119	
1750	122	67	986	39	120	III H_2SO_4 Zugabe
	133	81	1060	74	121	

Einsatz: 1350 g Isopropylalkohol
Reinernte: 841 g
Destillation: $75^\circ - 549\text{ g}$, $75^\circ - 80^\circ - 250\text{ g}</math>$

Aus dem angewandten Isopropylalkohol wurden

- 48 % Isopropyläther,
- 18,5 % Isopropylalkohol
- 18 % Propylen

erhalten.

Versuch: 39 A

Einsatz: 200 g H₂O + 800 g H₂SO₄ Konz. + 10 g P₂O₅
600 g Isopropylalkohol

Es wurden 4 mal 400 g " zugegeben = 1600 g 2200 g

In den 2 l-Gläsern-Kolben wurde ein Rührwerk eingeschliffen und der Zulauf für Alkohol in den Kolben direkt eingesetzt.

Zeit	Temp. d. Dämpfe	Kondensat von		Gasmenge in l	Operationen	Beobachtungen und Kalkulation
		laufend	insgesamt			
14 ⁰⁰	39	-	-	-		
14 ³⁰	59	84	84	11	I. 400 g Isopr. Alk.	Die Destillation wurde nur bis 7500 Anreicherungsführt, die Restflüssigkeit zur H ₂ O-Dampfdest. angesetzt. Mehrausbeute: a) Hauptdest.: 1553 g Isopropyläther: 975 g " alkohol: 414 g " 27 g b) Wasserdampf-Dest.: Einsatz 1500 g Gesamt-Dest. = 248 g Isopropyläther = 60 g " alkohol = 24,5 g " 165 g " 67 g Gesamt-Ausbeute: Isopropyläther = 56 g " alkohol = 26,5 g Propylen = 14,2 g " 96,5 g Verlust 3,5 g
14 ⁴⁵	63	161	77	15		
15 ¹⁵	61	264	103	33		
15 ⁴⁵	69	484	214	54	II. 400 g	
16 ⁰⁰	70	661	177	63		
16 ¹⁵	69	852	191	76	III. 400 g	
16 ³⁰	68	1020	168	87		
16 ⁴⁵	70	1114	184	100		
17 ⁰⁰	68	1194	80	106	abgestellt	
8 ⁴⁵	24	1194	-	119	IV. Teil	
9 ⁴⁵	62	1254	60	122	400 g	
10 ³⁰	52	1324	70	129		
10 ⁴⁵	70	1454	130	131		
11 ⁰⁰	71	1568	114	139		
11 ¹⁵	72	1629	81	140		
11 ³⁰	68	1711	82	144		
12 ⁰⁰	73	1828	117	152		

Versuch 45 A

Einsatz: 1000 g 75 %ige H_2SO_4 + 20 P_2O_5
3800 g Isopropylalkohol (600 g + 8 mal 400 g)

Zeit	Temp.d. Blüpfle	Kondensatmenge laufend	Kondensatmenge einzeln	Gasmenge in l	Zugaben
16 ⁰⁰	-		116		
16 ³⁰	67	474	358	6	I. 400 g
17 ⁰⁰	67	764	299	23,5	II. 400 g
17 ³⁰	67	1204	442	38,0	III. 400 g
8 ⁴⁵	70	1230	26	65,0	abgepfligt
9 ⁰⁰	69	1376	146	71	IV. 400 g
9 ¹⁵	69	1506	130	77	V. 400 g
9 ³⁰	70	1772	266	82	
9 ⁴⁵	71	1942	170	88	
				100	VI. 400 g
9 ¹⁵	69	2070	128	3,5	
9 ³⁰	68	2140	70	8,0	
9 ⁴⁵	68	2220	80	14	VII. 400 g
10 ⁰⁰	68	2290	70	18,5	
10 ¹⁵	69	2380	90	24,5	
10 ⁴⁵	68	2540	160	38,0	
11 ⁰⁰	69	2626	86	43,5	
11 ¹⁵	70	2722	96	48,5	VIII. 400 g
11 ³⁰	68	2792	70	53	
11 ⁴⁵	68	2862	70	59	
12 ¹⁵	70	3020	84	68,5	
12 ³⁰	69	3090	70	73	
13 ⁰⁰	70	3234	80	81,5	
13 ¹⁵	71	3314	80	86,0	
13 ⁴⁵	75	3454	140	92	

Beobachtungen

Die Destillation wurde bis 75° durchgeführt u. die Restflüssigkeit zur H_2O -Dampf-Destillation angesetzt.

Rehaubente: Hauptdestillation = 2759 g
Isopropyläther = 1551 g (56 %) Isopropylalkohol = 1105 g (40 %)

Wasserdampfdest.: 325 g
Isopropyläther = 70 g (21,5 %) Isopropylalkohol = 234 g (72 %)

Auf den Gesamteinsatz von 3800 g Isopropylalkohol wurden:
50 % Isopropyläther,
36 % Isopropylalkohol,
10 % Propylen
erhalten.