

Bilanzversuch in der Alkoholanlage.

1815

(22.4.41 9 Uhr bis 25.4.41 9 Uhr).

Aus dem Gehalt an Propylen, Butylen und Benzol vor und nach der Absorption kann man den Umsatz der einzelnen Olefine und die zu erwartenden Alkoholsengen berechnen.

Bezeichnungen:

- $P_A$  = Propylengehalt am Anfang (Gew.-%)  
 $P_O$  = " " Ende "  
 $P_B$  = Butylengehalt " Anfang "  
 $P_E$  = " " Ende "  
 $b$  = Gehalt an gebildetem Polymerbenzol in Restgasol (Gew.-%)  
 $u$  = Umsatz des Propylens mit der Säure zu Ester  
 $U_E$  = Umsatz des Butylens mit der Säure zu Ester  
 $U_b$  = Umsatz des Butylens zu Polymerbenzol

Es wird angenommen, dass sich nur das Butylen polymerisiert, dass ungesättigte Propylen dagegen vollständig in Richtung der Esterbildung reagiert.

Dann ist:

$$(1) U_E = \frac{P_A(P_O + b) + 100(P_A - (P_O + b)) - P_A \cdot P_E}{P_A(100 - (P_O + b + P_E))}$$

$$(2) u = \frac{P_A \cdot U_E(100 - (P_O + b)) - 100(P_A - (P_O + b))}{P_A(P_O + b)}$$

$$(3) U_b = \frac{b(100 - (U_E P_A + u \cdot P_A))}{100 \cdot P_A}$$

Aus den Olefinegehalten der verschiedenen Vorlagen wurden unter Berücksichtigung des Inhaltes der Vorlagen Mittelwerte berechnet. Man erhielt so in einem Bilanzversuch von 22.4.41 9 Uhr bis 25.4.41 9 Uhr:

$$\begin{array}{ll}
 P_A = 24,2 \% C_4H_8 & P_B = 5,59 \% C_3H_6 \\
 P_O = 9,65 \% & P_E = 0,29 \% \\
 b = 10,51 \% \text{ Polybl.} &
 \end{array}$$

Mit den Gleichungen (1) bis (3) ergeben diese Werte:

- $U_E = 0,265$ , das heisst 26,5 % des eingesetzten  $C_4H_8$  wurden in Ester überführt,
- $u = 0,951$ ; 95,1 % des eingesetzten  $C_3H_6$  wurden zu Ester umgesetzt,
- $U_b = 0,384$ ; 38,4 % des eingesetzten  $C_4H_8$  wurden polymerisiert, das sind 31,2 % des gesamten Olefineinsatzes ( $C_3H_6 + C_4H_8$ )

Dieser hohe Polymerisatanteil wurde unter ähnlichen Bedingungen im Laboratoriumsversuch nicht gefunden. Aus dem Gasoleinsatz und den Umsatzzahlen für die Olefine erhält man dann an Alkohol und Dilonol:

Gesamter Gasoleinsatz:	83,43 to	umgesetzt	
davon: Propylen:	4,66 to	4,44 to	= 6,34 to Propylalk.
Butylen:	20,2 to	5,35 to	= 7,06 to Butylalk.
		7,75 to	Dilonol

Die in den Vorlagen analytisch festgestellte Alkoholmenge betrug insgesamt 13,75 to, ist also rund 3 % grösser als die aus dem Olefinumsatz berechnete Menge (13,40 to). Hierbei ist die Butylenabspaltung in den Kaskaden nicht berücksichtigt.

Nach der Berechnung wären also auf 47,2 kg Propylalkohol 52,8 kg Butylalkohol zu erwarten. Dagegen wurde in der Avenariusanlage in der Zeit vom 23. bis 25.4.41 das Verhältnis 15 : 85 gefunden. Entweder beteiligt sich auch das Propylen (entgegen der Annahme) an der Polymerisation, oder es tritt ein Verlust an Isopropylalkohol auf.

Bei der Berücksichtigung des Butylenverlustes in der Kaskade müsste das Verhältnis Pro : Bu = 41 : 59 sein.

Bestimmung der Alkoholmenge aus dem Ester.

Unverdünnter Ester:	61,4 % $H_2SO_4$	20,4 % Alkohol
Verdünnter Ester:	29,4 % $H_2SO_4$	8,4 % Alkohol
$100 \cdot 29,4$	= 29,4 to	
$61,4 - 29,4$	= 32,0 to	
		91,8 to Ester auf 100 to Wasser

Wasserdurchsatz zur Verdünnung des Esters	119 120 kg
Unverdünnter Ester:	109,2 to
Hieraus Alkoholdurchsatz:	22,3 to Alkohol
Alkoholdurchsatz aus verdünntem Ester ber.	19,17 to "
Olefinabspaltung i. d. Kaskade:	2,025 to = 2,71 to "
Zu erwartende Alkoholmenge:	16,46 to Alkohol

Die Bestimmungen im Ester geben also höhere Werte als die Berechnung aus dem Olefinsatz und als die Bestimmung im Rohalkohol.

Butylenabspaltung in der Kaskade.

Setzt man die nach Gleichung (1) bis (3) berechneten Werte für den Olefindurchsatz ein, so ergibt sich bei einer Olefinabspaltung von 2,625 to ein Verlust in der Kaskade von 20,7 % vom gesamten Olefindurchsatz.

Vergleich zwischen Laboratoriumsversuch (I) und grossentechnischem Versuch (T). (Vergleiche Bericht über die Darstellung von Alkohol Seite 61.)

	<u>I</u>	<u>T</u>
Mol Olefin	<u>1</u>	<u>1</u>
Mol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,17	1,02
Ges. Olefinsatz zu Ester	60,6 %	39,4 % v. ges. Olefinsatz
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Einsatz zu Ester	98,5 %	95,1 " 2 Propyleneinsatz
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> - " " "	53,3 %	26,5 " " Butyleneinsatz
Polymerisat	23,8 %	38,4 " " "
"	20,0 %	31,2 " " ges. Olefinsatz

Der Butyleneinsatz in Richtung der Esterbildung ist also im Laboratoriumsversuch doppelt so gross wie beim Grossversuch, die Polymerisation ist dagegen beim technischen Versuch um rund 50 % grösser als im Kleinversuch. Die Messungen im Betrieb werden mit einem grösseren Schwefelüberschuss wiederholt werden.

*J. Müller*  
*Kausch*  
*K.?*

*Koch*