

Inhalt.

I Problemstellung

1834

II Ausgangsmaterial

A) Herkunft

B) Eigenschaften

1) Dampfdruck

2) Chem. Zusammensetzung und Analysemethoden:

a) Absorption in Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen

b) fraktionierte Destillation

c) Litergewicht.

III Darstellung der Alkohole

A) Umsetzung mit Schwefelsäure, maßgebende Faktoren für Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute:

1) Durchmischung: Rührerform und Rührgeschwindigkeit

2) Konzentration der Schwefelsäure und Reaktionstemperatur

a) Gemeinsame Absorption der Olefine

b) Vorabsorption von Isobutylen

3) Konzentration der Olefine

4) Verhältnis von Olefin zu Schwefelsäure (Massenwirkungsgesetz)

5) Rührdauer

6) Versuchsbeispiel

7) Kontrolle der Reaktion

a) Gasanalyse (Berechnung der prozentualen Absorption)

b) Dichte

c) Schwefelsäurebestimmung

8) Einfluß von Katalysatoren, Absorption in Schwefelsäure-Äthermischungen.

C) Aufarbeitung des Reaktionsproduktes (Ermittlung der Ausbeute) Zusammensetzung und Aufarbeitungsmethoden.

1) Destillation aus saurer Lösung (Verseifung)

a) Einfluß der Säurekonzentration auf die Olefinabspaltung

b) Einfluß von Beheizungsart und Materialien auf die Olefinabspaltung bei der Verseifung

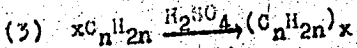
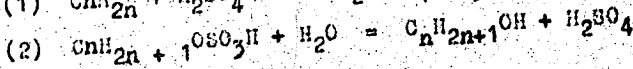
1835

- 2) Destillation aus alkalischer Lösung (Verseifung)
- 3) Aufarbeitung des Rohalkohols
 - a) Schichtbildung bei Gegenwart von Polymerisat, Dreiecksdiagramme.
 - b) Abtrennung der Hauptmenge des Polymerisats durch Verdünnung mit Wasser
 - c) Ausalzen mit Kaliumcarbonat, Ausalztechnik, Löslichkeit von Alkohol in Kaliumcarbonatlösungen.
 - d) Trennung der Alkohole, Berechnung der Ausbeute an Isopropylalkohol u. sek. Butylalkohol.
 - e) Entwässerung durch azeotrope Destillation mit Benzol
- 4) Analyse des Rohalkohols und seiner Aufarbeitungsprodukte
 - a) Wasserbestimmung durch:
 - α) Dichtebestimmung
 - β) Ausalzen mit Kaliumcarbonat
 - γ) Ermittlung der Hydroxylzahl (Definition der Hydroxylzahl)
 - δ) Titration
 - e) Magnesiumnitrid (nach Dietrich u. Conrad)
 - b) Benzinbestimmung aus:
 - α) Hydroxylzahl
 - β) Löslichkeit in Gegenwart von Wasser
 - γ) Brechungsindex
 - δ) Gewinnung und Analyse des Polymerbensins, Bestimmung u. Entfernung des Schwefels.
 - c) Schwefel
- 5) Restsäure (Destillationrückstand)
 - a) Schwefelsäurebilanz
 - b) Wiederverwendung

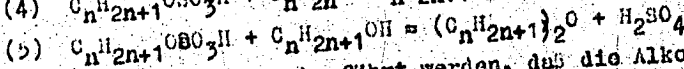
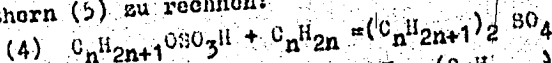
I. Problemstellung:

Olefine können durch Wasseranlagerung in Alkohole übergeführt werden. Aus den thermodynamischen Daten 21) für das Gleichgewicht $C_nH_{2n} + H_2O = C_nH_{2n+1}OH$ geht hervor, daß die direkte Wasseranlagerung nur bei hohen Drucken (300-400 atü) und Temperaturen von 400-500° möglich ist. In Übereinstimmung damit ergaben Versuche von Marek und Flöge 24) zur Hydratation von Butylen als beste Alkoholausbeute 7,6 %.

Als technisch verwendbarer Weg hat sich die Darstellung der Alkohole über die Schwefelsäureester erwiesen. Olefine lagern sich an Schwefelsäure unter Bildung von Estern an, die dann anschließend verseift werden können. Olefine können aber von Schwefelsäure auch polymerisiert werden 27). Man hat daher drei Reaktionsgleichgewichte zu berücksichtigen:



Unter gewissen Bedingungen ist noch mit der Bildung von Di-Estern und Athern (5) zu rechnen:



Die Reaktion muß nun so durchgeführt werden, daß die Alkoholbildung (1) (2) gegenüber der Polymerisation (3) vorherrscht. Die Gleichgewichte (4) u.(5) stellen sich nur unter extremen Bedingungen ein, konnten also bei den Versuchen zur Verwirklichung der Alkoholdarstellung vernachlässigt werden.

II. Ausgangsmaterial

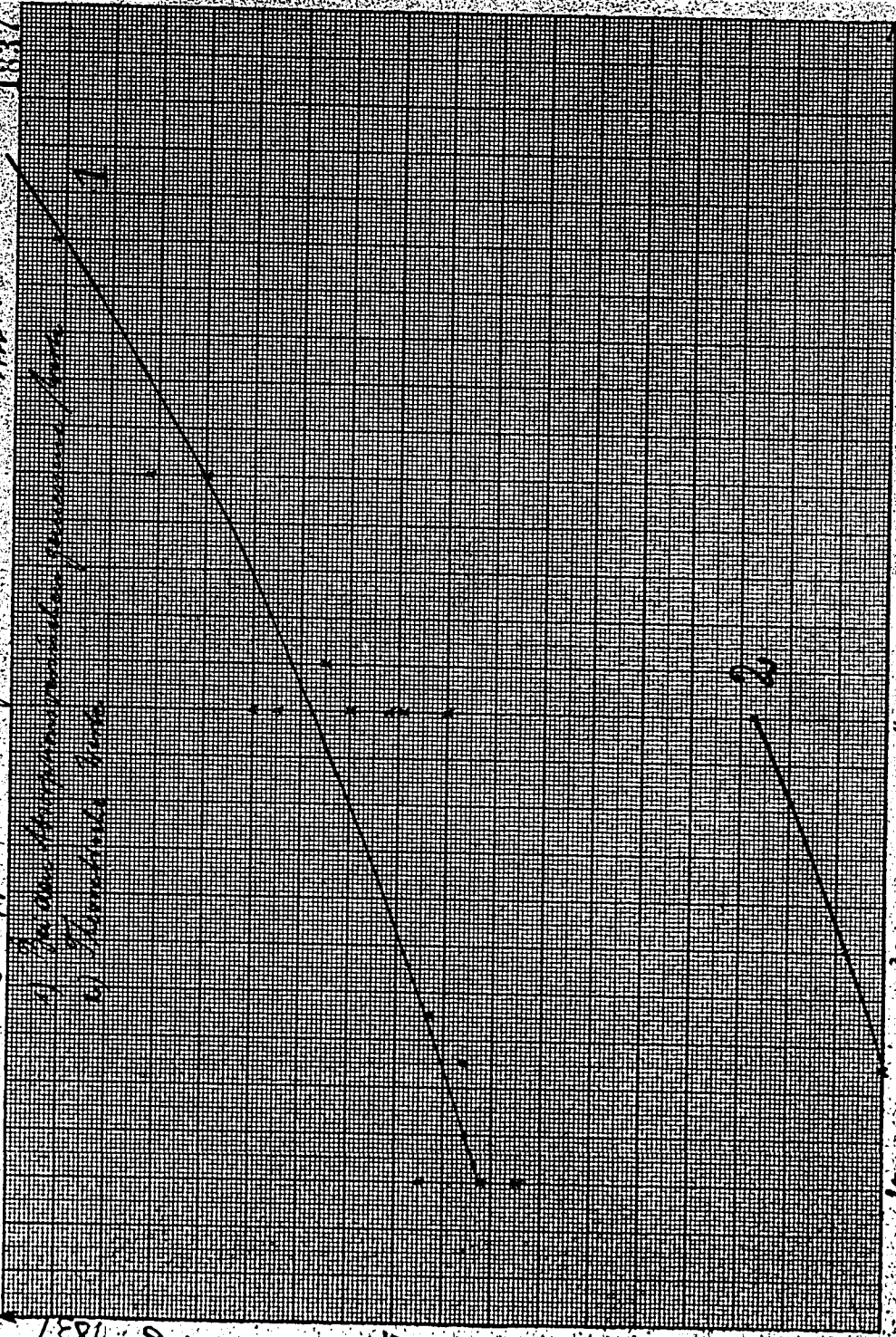
A. Herkunft

Für die Ausarbeitung des Alkoholverfahrens war zunächst die genaue Kenntnis des Ausgangsmaterials von Wichtigkeit. Für die vorliegende Untersuchung wurde teils Gasol einer Fischer-Tropschanlage des Treibstoffwerkes Rheinpreußen benutzt das nur aus der Primärproduktion stammt, teils gelangte Gasol der Ruhrchemie A.G. zur Verwendung, das teilweise aus der Primärproduktion, teilweise aus der Spaltanlage stammt und daher olefinreicher war.

Diagramme von Gasen

1837

1) Die den Temperaturveränderungen entsprechende
2) Temperaturveränderung



1837

20

15

10

1837

20

30

40

50

60

1837

B1 Physikalische Eigenschaften des Gasols.

Das Gasol hatte gewöhnlich ein Litergewicht von 2,25. Die Dampfdruckkurve des Gasols ist in Abbildung 1a angegeben (Kurve 2). Die bei den Absorptionsversuchen gefundene Werte (Probe 1) zeigen starke Streuungen und liegen viel höher als es der in Abbildung 1a wiedergegebene Dampfdruckkurve 2 entsprach, da sich der Gesamtdruck in Autoklaven aus dem Sättigungsdruck des Gasols und dem Partialdruck des Inertgases zusammensetzt.

B2 Chemische Zusammensetzung und Analysemethoden.

Der Olefingehalt der Syntheseprodukte schwankte zwischen 30-40 %, bei Spätgaszusatz betrug er bis zu 50 %. Das Verhältnis von Propylen zu Butylen war abhängig von den Verhältnissen des Betriebes. Analysen ergaben zum Beispiel:

Tabelle I

Gasolanalysen

Nr	CO ₂	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₈	n-C ₄ H ₈	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
1	2,3	14,9	2,8	14,8	1,0	46,9	17,3
2	3,8	13,2	1,7	16,4	0,9	40,7	23,4
3	2,0	17,6	2,3	17,5	0,9	39,4	20,2
4		12,1	2,6	18,6			

Höher siedende Kohlenwasserstoffe als C₄ sind im Gasol nicht enthalten. Das Gasol ist ferner frei von Schwefelverbindungen.

Die analytische Trennung von Isobutylen und Butylen erfolgte nach der Methode von A. I. Matuszak¹³⁾: Bericht vom 26.11.38

Das Verhältnis von Propylen zu Butylen läßt sich aus der Gasdichte berechnen. Außerdem kann man es durch fraktionierte Destillation in einer vom Benzolverband angegebenen Kolonne bestimmen.

III Darstellung der Alkohole

A Absorption in Schwefelsäure, maßgebende Faktoren für Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute.

1) Durchmischung

Da das System Olefin-Schwefelsäure aus 2 Phasen besteht, muß der chemischen Reaktion (1) ein rein physikalischer Vorgang vorangehen, der im Transport des Olefins zu den Schwefelsäuremolekülen besteht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun, wie bei allen Folgereaktionen, durch den langsamsten Vorgang bestimmt. Im vorliegenden Falle ist das der Transport des Olefins zur Schwefelsäure, das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Oberflächenentwicklung zwischen Olefinphase und Schwefelsäurephase, also von der Durchmischung¹²⁾ abhängig.

Diese Tatsache wurde durch Rührversuche mit flüssigem Gasol und Schwefelsäure im Autoklaven festgestellt. Das Gasol wurde flüssig angewandt, um durch Erhöhung der örtlichen Olefinkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern. So nahmen zum Beispiel 100 g 75 %ige Schwefelsäure in 30 min. 3,2 g Olefin aus flüssigem Gasol auf, während die Aufnahme derselben Menge aus gasförmiger Phase in einer Schott'schen Fritten-Waschflasche 7,5 Std., also die 15 fache Zeit benötigte.

Die Rührversuche zeigten, daß durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit und durch fortschreitende konstruktive Verbesserung des Rührers ²⁶⁾ die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht werden konnte. Der zu ^{den} späteren Versuchen benutzte Rührer war eine einfache Scheibe mit unregelmäßig verteilten Schchern. Der Rührer rotierte um eine senkrechte Achse. Zur Verstärkung der Wirbelbildung in der Flüssigkeit war in die Wand des Autoklaven ein Blechstreifen als Sollenbrecher angelötet worden. Bei Verwendung von je 10 kg Gasol und 75 %iger Schwefelsäure war dieser 35 Liter fassende Autoklav zu ungefähr zwei Dritteln gefüllt. Abbildung 1b zeigt für Versuch 1 die Abhängigkeit der prozentualen Absorption A_t (vgl. S. III A 7a *Fig. 1a*) von der Zeit. Bei einem Vergleich mit den nachfolgenden Versuchen ist allerdings zu berücksichtigen, daß für Versuch 1 Säure benutzt wurde, die von einer vorangegangenen Absorption schon 6 Gew.-% Olefin enthielt. In allen übrigen Fällen gelangte Fränschensäure zur Verwendung.

Wesentlich bessere Mischwirkung als der Scheibenrührer zeigte eine Konstruktion der MAN, die in Abbildung 2 wiedergegeben ist. An einer senkrechten Welle dreht sich die Schraube S. Auf der Welle sitzt ein mit drei Lochkränzen versehener Mantel. Die auf dem Mantel sitzenden Aufschaufeln konnten so verstellt werden, daß sie die Flüssigkeit entweder in der gleichen Richtung oder in entgegengesetzten Sinne förderten. Die Förderung der großen Schraube war in allen Fällen von unten nach oben gerichtet. Das Leitblech L und der Sollenbrecher W fehlten bei den ersten Versuchen. Bei den Versuchen mit feststehendem Mantel wurde der Abstand zwischen Mantel und Boden des Autoklaven verändert (enger und weiter Spalt).

Die in zahlreichen Versuchen durchprobieren Änderungen an dem MAN-Rührer sind in Tabelle II zusammengestellt und die gewonnenen Ergebnisse in Abbildung 3 graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf eine Rührgeschwindigkeit von 970 Umdr./min. die gestrichelten Kurven auf eine Rührgeschwindigkeit von 680 Umdr. pro Minute.

Tabelle II

1841

Versuche mit dem MAR-Rührer

Versuchsnr.	
	I Ohne Leitblech und Wellenbrecher, Mantel rotierend.
	A Alle drei Lochkränze des Originalmantels geöffnet.
XI	1) Ohne Außenschaufeln
	2) mit Außenschaufeln
IX	a) oberes Schaufelpaar fördert von oben nach unten, unteres Schaufelpaar fördert von unten nach oben.
IV	b) Beide Schaufelpaare fördern nach unten.
III	B Nur oberster Lochkranz geöffnet, beide Schaufelpaare fördern nach unten.
	II Mit Leitblech und Wellenbrecher.
	A Rotierender Mantel, drei Lochkränze.
XVIII/XIX	1) Ohne Außenschaufeln
XVI	2) mit Außenschaufeln, oberes Schaufelpaar fördert von oben nach unten, unteres Schaufelpaar fördert von unten nach oben.
	B Feststehender Mantel
108/109	1) Originalmantel mit drei Lochkränzen
	a) enger Spalt zwischen Mantel und Auto-klavenboden
111;112; 114;115	b) weiter Spalt zwischen Mantel und Auto-klavenboden
116;117	2) Originalmantel + ein neuer Lochkranz(unten)
118;119	3) " + zwei " "
120;121	4) " + drei " "
105	C Schraube ohne Mantel

Die größte Absorptionsgeschwindigkeit wurde bei dem Rührer mit rotierendem Mantel und mit Leitblech erreicht (Versuch XVIII u. XIX). Eine Änderung der Tourenzahl von 680 auf 970 Umdr/min. hatte keinen Einfluß, ebensowenig das Anbringen von Außenschaufeln (Vers. XVI). Die Konstruktion mit feststehendem Mantel ist war weniger wirksam, aber wegen der geringeren Anschaffungskosten unter Umständen versuzichen.

Die Konstanz der Absorptionsgeschwindigkeit in dem Bereich von 680 bis 970 Umdr/min. könnte zu der Annahme führen, daß von jetzt ab die chemische Reaktion die Geschwindigkeit bestimmt. Es ist aber auch möglich, daß immer noch die Größe der Phasengrenzfläche

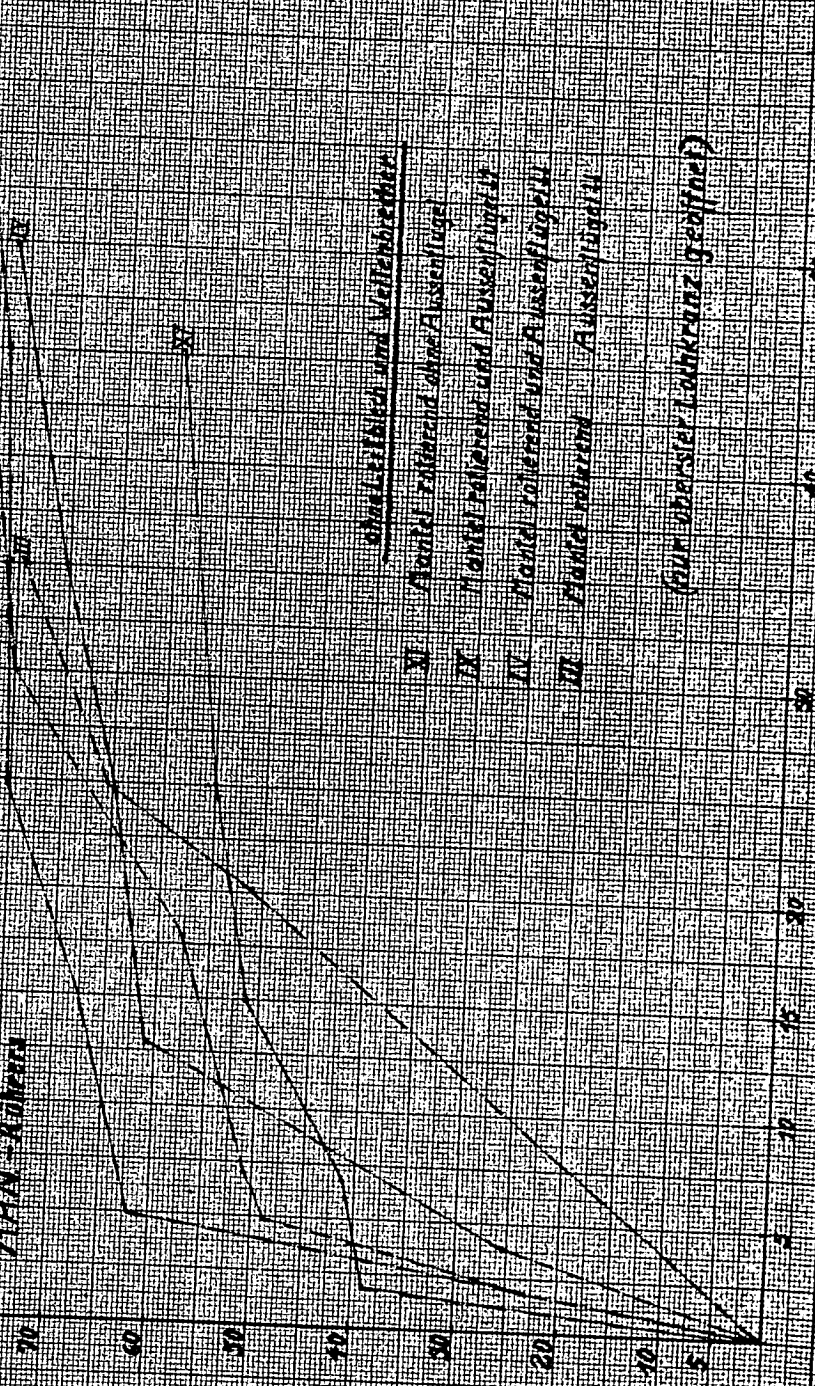
1882

30 Absorption

Absorptionsverlauf bei Verwendung des ZFN-Kühlers

Abb. 3

ZFN-Kühlers



Abkürzungen und Vorklärungen

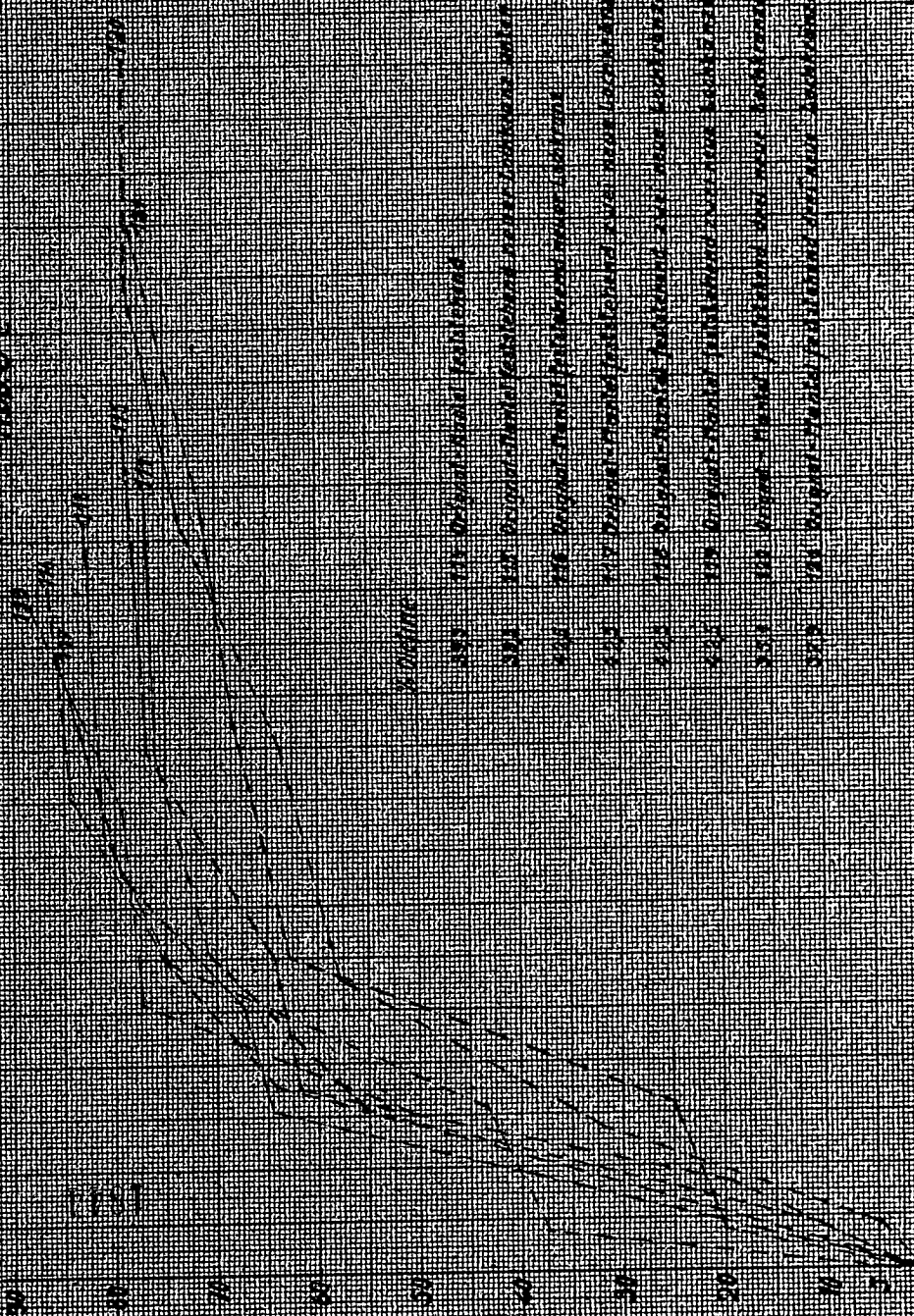
- VI Monat Filternd ohne Ausstrahlung
- VII Monat Filternd und Ausstrahlung
- VIII Monat Filternd und Ausstrahlung
- IX Monat Filternd und Ausstrahlung
- X Monat Filternd und Ausstrahlung
- XI Monat Filternd und Ausstrahlung
- XII Monat Filternd und Ausstrahlung

(für oberster Lohrtranz geoffnet)

50 Minuten

Temperature (Celsius)

FIG. 5



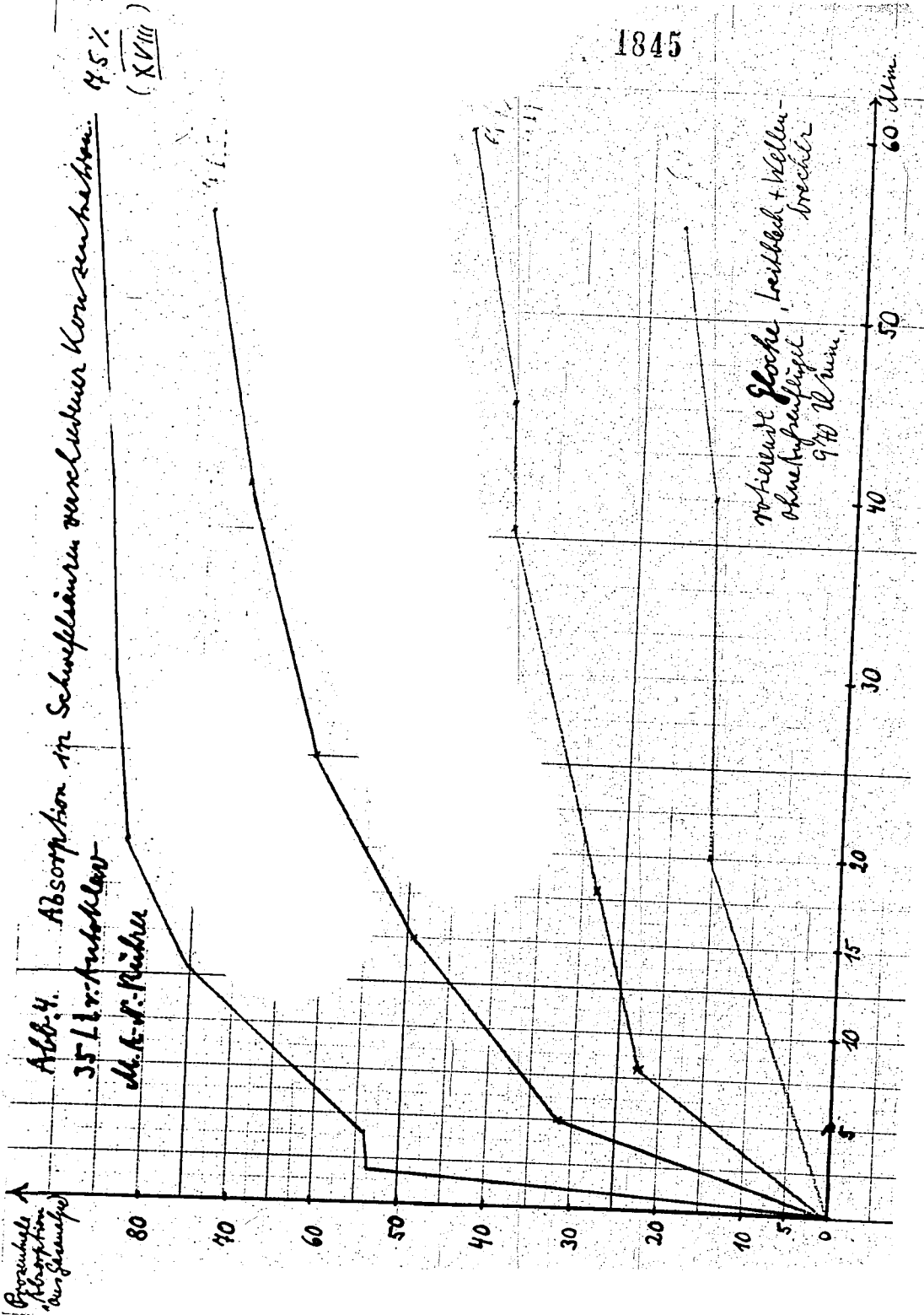
Time

- 1. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water
- 2. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 10% glucose
- 3. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 20% glucose
- 4. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 30% glucose
- 5. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 40% glucose
- 6. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 50% glucose
- 7. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 60% glucose
- 8. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 70% glucose
- 9. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 80% glucose
- 10. 100 mg. of dry yeast in 100 ml. of water with 90% glucose

0 5 10 15 20 25 30

0 10 20 30 40 50

Abb. 4. Absorption in Schwefeläuren verschiedener Konzentration.
 35 Ltr. Anhydrid
 M. G. v. K. Reihe
 45%
 (XVIII)



für die Geschwindigkeit der Absorption maßgebend ist. Eine weitere Vergrößerung dieser Oberfläche ist durch eine bedeutende Erhöhung des Kraftaufwandes zu erzielen. Diese Frage könnte durch weitere Versuche geklärt werden. Versuche mit Lösungen von Äther in Schwefelsäure deuten daraufhin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit immer noch von der Durchmischung abhängt, da sie durch den Ätherzusatz noch gesteigert wird (vgl. Abschnitt III A 8).

III A 2 | Einfluß von Schwefelsäurekonzentration und Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute.

a) Absorption des Olefingemisches.

Bei den Versuchen zur Ermittlung der günstigsten Rührgeschwindigkeit wurde zunächst 75%ige Schwefelsäure genommen. Setzt man die Säurekonzentration herab, so sinkt bei sonst gleichen Bedingungen die Absorptionsgeschwindigkeit. (11 u. 16) Abb. 4 veranschaulicht dieses Verhalten bei Verwendung von 64,7-69,4-71,5 und 75%iger Schwefelsäure. Es wäre also für die Absorptionsgeschwindigkeit zweckmäßig, konzentriertere Säure zu verwenden. Die Konzentration der Schwefelsäure darf aber nicht beliebig gesteigert werden, da sonst die Polymerisation vorherrschend wird (7 u. 8).

Ein weiterer Nachteil ist, daß mit der Schwefelsäurekonzentration auch die mittlere Molekülgröße und damit die Siedelage des Polymerisats ansteigt. Bei tieferer Temperatur kann man zwar konzentriertere Säure verwenden, die Einhaltung der Temperatur ist dann aber schwieriger.

In Tabelle III sind die Siedeanalysen und Siedekennziffern verschiedener Polymerbenzin verzeichnet. Für die Berechnung der Siedekennziffer stand die zu 95% gemüßigte Destillat gehörige Siedetemperatur nicht mehr zur Verfügung. Die graphische Darstellung der Siedeanalyse zeigt Abb. 5. Für 75,4%ige Schwefelsäure steigt die Siedelage des Polymerisats an, wenn die bei Beginn der Absorption herrschende Temperatur von 40 über 50 auf 60° erhöht wird. (Kurven 18; 17; 15). Die sich unter diesen Bedingungen in einem Dreiliter-Autoklaven einstellenden maximalen Temperaturen betragen 42,5; 52,8 und 60,2°. Mit 80%iger Schwefelsäure erhält man bei 40° ein höher siedendes Polymerisat als mit 75,4%iger Säure bei der gleichen Temperatur. (Kurven 16 u. 18). Die maximalen Temperaturen liegen hierbei 44,8 und 42,5°.

Der Zusammenhang zwischen Säurekonzentration, Temperatur, Absorptionsgeschwindigkeit, Polymerisatanteil, Siedekennziffer und

15	a) 68,1	6,2	25,7	1,2	20	24,5	17,1	61,8	1,9
	b) 50	25	25	1,1					
	c) 1,0	22	20,5						
16	a) 79,0	2,8	27,2		20	34,0	9,6	55,3	2,0
	b) 57,8	12,6	29,6	1,2	20				
	c) 1,0	22	20,5						
17	"	"	"	1,3	20	27,3	10,7	53,6	2,4
18	"	"	"	1,1	20	26,2	9,7	54,7	3,0
19	"	"	"	1,2	20	26,9	10,1	57,4	1,8
20	"	"	"	2,0	20	26,5	16,2	73	2,8
21	"	"	"	1,4	40	52,3	30	53	2,6

	72,6	2,9	23,3	26,2					84
	74,3	4,2	19,3	23,5	127			2,14	0,792
								0,49	0,765
	66,4	2,9	27,3	30,2	119			-	0,784
	74,6	-	18,5	-	-			2,74	0,822
	80,4	-	-	-	116			-	-
	81,8	-	16,2	-	-			1,52	0,775
								0,34	0,756
	71,5	(3,0)	21,1	(24,1)	161			-	0,808

1847A

Abb 5 Polymerisate Stedeanalyse

Temp. °C

200

160

120

100

80

60

40

20

0

28.20°
14.21°
16.80°

2000 g

60 g
100 g

% Polym
Wahlminder

Wers.

Temp.

86.6%
24.4%
22.8%

15
17
18

60°
50°
40°

75% H₂SO₄
25% H₂O

18
18

70% H₂SO₄

27% H₂O

23.5

27.1

16

40°
20° H₂O

80% H₂SO₄
20% H₂O

100

90

80

70

60

50

40

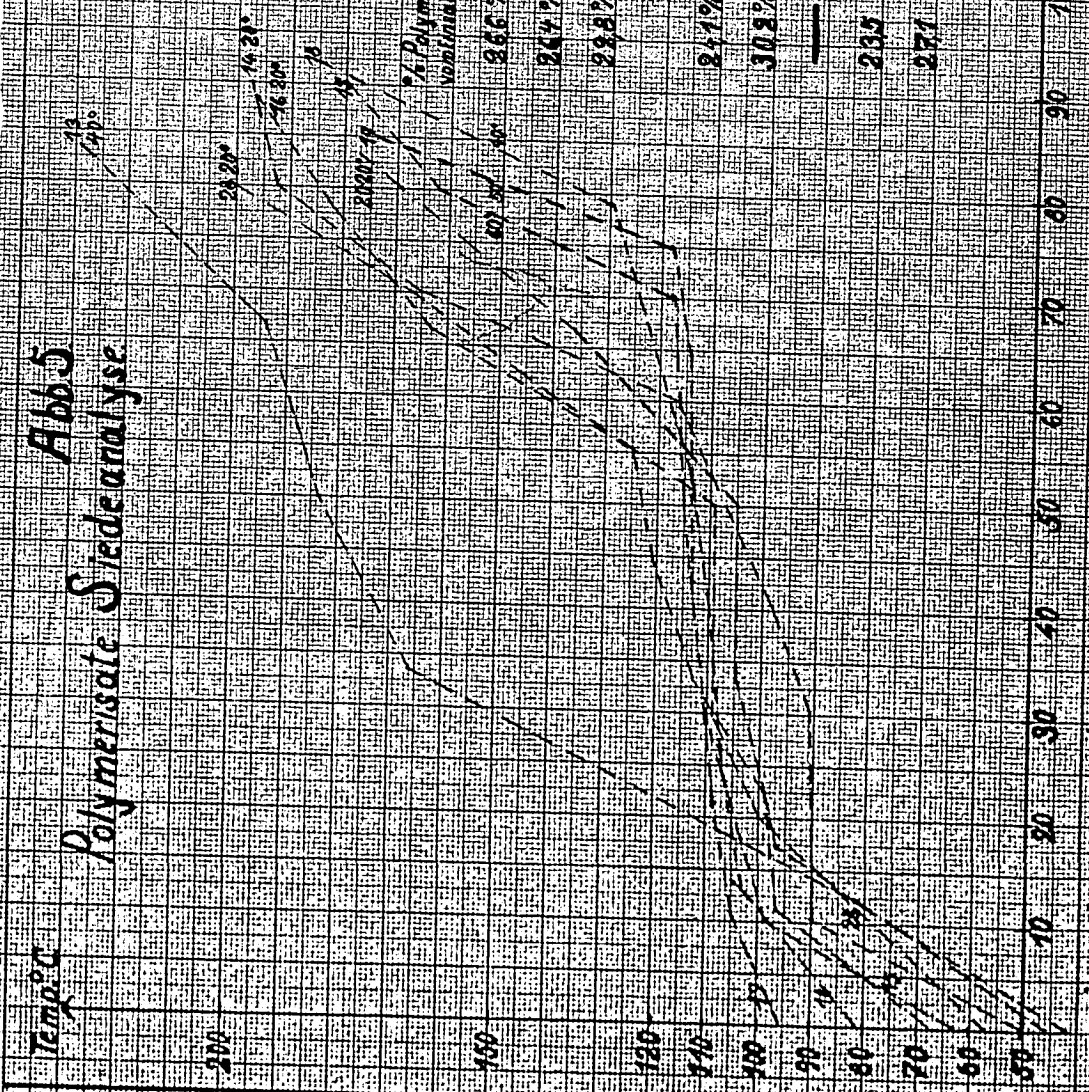
30

20

10

0

Drehzahl % absteigend



Tab. III. S. 7d.

Tabollo III Siedeanalysen u. Schwefelgehalt von

Alymerisaten.

Voruch	25	19	23	26	18	17	49	14	20	28	13	16
Ausgangsmater.	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
	H ₂ SO ₄ +25 g Wasser											
Anfangstemp.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Endtemp.	43,7	43,5	43,0	44,0	42,5	52,8	60,2	27,3	26,9	34,0		
Siedetemp. bei einer Dest.-menge von	76	72	74	74	39	100	91	69	60	68	59	
15 %	99	102	102	101	104	106	106	9	91	89	94	
25 %	104	105	106	105	107	109	107	90	101	95	133	
35 %	106	108	106	105	109	111	111	94	105	109	169	
45 %	108	110	111	111	112	123	114	103	105	109	178	
55 %	110	112	114	114	115	114	116	112	114	124	17	
65 %	111	112	117	117	120	11	117	140	153	153	193	
75 %	116	131	120	122	127	120	140	179	157	184	211	
85 %	166	165	150	152	159	175	171	195	182	217	223	
95 %	311	198	203	206	--	--	--	--	--	--	--	
Siedekennziffer	111	121	120	121	115	118	118	119	116	127	161	
Reichte	0,7410	0,7540	0,7490	0,7470	0,7450	0,7520	0,7550	0,784	0,765	0,808		
% Schwefel	0,69	--	0,97	--	--	--	--	--	--	2,14	--	0,49

45	47
85 % H ₂ SO ₄	
15 % H ₂ O	
20	40
32	62
73	110
114	121
125	135
135	153
145	170
155	186
171	196
193	203
206	221
--	262
146	176
0,766	0,770

Schwefelgehalt des Polymerisats ist zusammenfassend in Tabelle IV dargestellt. Als n_{D20} für die Absorptionsegeschwindigkeit ist in Spalte 8 die nach einer Minute erreichte Absorption angegeben. Zur Beurteilung der Versuche ist in Spalte 16 von dem in der Säure aufgenommenen Glycerin derjenige Prozentsatz verzeichnet, der durch die Aufarbeitung (Abschnitt III C) wiedergefunden wurde. Hier-
 nach als unsicher erkannte Daten wurden weggelassen, bzw. in Klammern gesetzt. Der Einfluss des Verhältnisses $\frac{n_{D20}}{n_{D20}^{SO_4}}$ (Spalte 5) und des Märsatzes (Versuche 14-22)

auf die Reaktionsgeschwindigkeit soll erst in den Abschnitten III A 4 und III A 8 besprochen werden.

Die Gegenüberstellung der Versuche 4 und 11, bei denen das Verhältnis von Glycerin zu Schwefelsäure gleich war, zeigt, dass die Anfangsabsorption von 30 %iger Schwefelsäure reichlich doppelt so groß ist, wie die von 75 %iger Schwefelsäure. Das mit der 30 %igen Säure erhaltene Polymerisat hat aber eine höhere Siedekennziffer (130) als das der 75 %igen Säure (121). Die Polymerisatmenge im Capol ist außerdem bei der 30 %igen Säure um rund 20 % größer. Die Unterschiede in den Polymerisatmengen sind jedoch nicht genau zu erfassen, da sich bei den kleinen Mengen unvermeidliche Differenzen bei der Aufarbeitung stark auswirken. Bei Verwendung von 85 %iger Säure ist die Siedelage des Polymerisats noch höher, die Menge des Polymerisats dagegen nicht größer (Versuch 12, 13). Die 85 %ige Schwefelsäure verursacht aber starke SO_2 -bildung. Bei der Verseifung schwimmt auf der Flüssigkeit außerdem eine teerartige Substanz.

Der Schwefelgehalt des Polymerbenzins steht in keinem eindeutigen Zusammenhang mit der Säurekonzentration. Das Benzin war durch Kochen über verdünnter Natronlauge stabilisiert worden, der Schwefelgehalt konnte aber dadurch nicht wesentlich verringert werden. In einigen Fällen wurde das Polymerisat anschließend mit 2 %iger Schwefelsäure gekocht. Dadurch gelang es, den Schwefelgehalt herabzusetzen (Versuche 8, 14, 18).

Tab. 4a

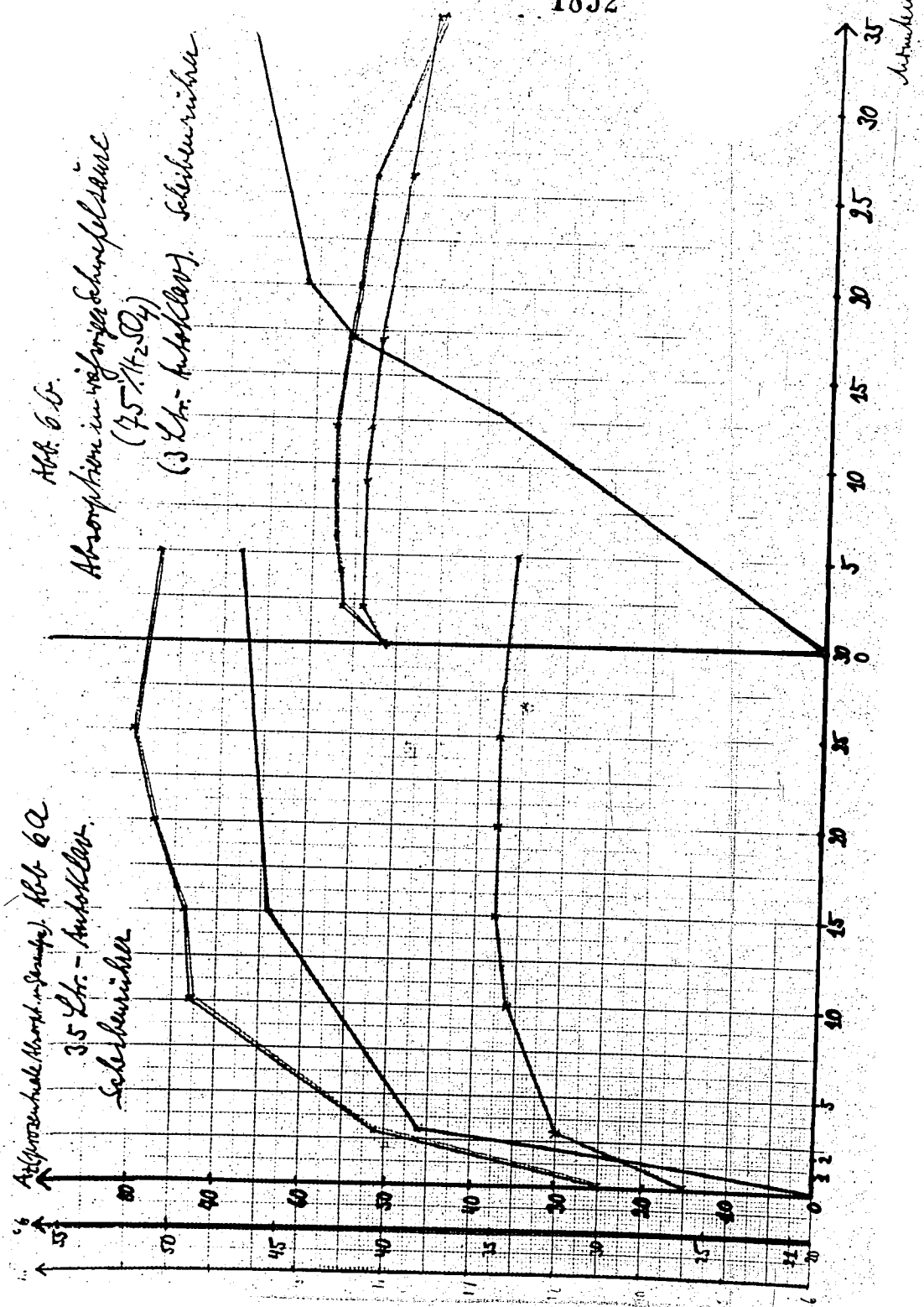
Temp. Zellen. Koch. Konzent. Polym. Gehalt
 Nr. ° C d. d. ber. auf Dichte nach
 min. H₂SO₄ analys. I-Schwefel
 Geh. mit NaOH H₂SO₄

Polym. Gehalt Polym. Gehalt
 Mol. Siedep. nach Kochen
 St. nach Kochen
 mit NaOH H₂SO₄

Einfluss der Vorabsorption v. Isobutylen auf den Polymerisationsanfall -
 Stufe I
 Stufe II
 Polym. Gehalt
 Mol. Siedep. nach Kochen
 St. nach Kochen
 mit NaOH H₂SO₄

Nr.	Temp. ° C	Zellen	Koch.	Konz.	Polym. Gehalt	Dichte nach I-Schwefel Geh. mit NaOH H ₂ SO ₄	Polym. Gehalt	Mol. Siedep. nach Kochen	St. nach Kochen	mit NaOH H ₂ SO ₄	Polym. Gehalt	Mol. Siedep. nach Kochen	St. nach Kochen	mit NaOH H ₂ SO ₄
30	20	30	65	80	52	0,752	3,0	-	-	-	-	-	-	-
31	20	30	65	80	50	0,749	3,2	1	-	-	-	-	-	-
32	20	60	65	(37)	56	0,759	3,1	0,6	-	-	-	-	-	-
36	20	30	65	64	49	0,746	4,6	-	-	-	-	-	-	-
37	20	60	65	-	53	0,748	4,6	-	-	-	-	-	-	-
38	30	10	65	-	59	0,749	4,5	-	-	-	-	-	-	-
49	30	20	65	73,7	(46)	-	4,1	0,10	0,14	0,11	11,3	16,5	-	-
50	30	20	65	78,6	64,4	-	4,4	-	-	-	-	-	-	-
59	20	10	70	-	nicht bestimmt	-	5,7	-	-	-	-	-	-	-
40	20	10	70	-	39	0,763	0,20	0,04	0,14	0,14	8,6	10,9	-	-
43	20	20	70	-	110	0,759	4,4	-	-	-	-	-	-	-
44	20	20	70	100	65	0,761	3,8	0,01	0,14	0,14	8,6	10,9	-	-
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
52	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Stufe I + II
 Polym. Gehalt
 Mol. Siedep. nach Kochen
 St. nach Kochen
 mit NaOH H₂SO₄



1853

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, mit 75 %iger Schwefelsäure in einem Temperaturbereich von 30-50° zu arbeiten. Die Anfangstemperatur und etwaiger Kühlung ist entsprechend der Größe des Autoklaven zu wählen. So betrug z.B. die Anfangstemperatur in einem 35 Liter fassenden Autoklaven 30°, während sie in einem 3 Liter fassenden Autoklaven auf 40° erhöht werden mußte. Die maximalen Temperaturen betragen 50 bzw. 45°.

Durch die Temperatur ist auch der Druck im Autoklaven festgelegt. Er steigt unter den angegebenen Bedingungen nicht über 20 atü. Die Kurven 6a und 6b zeigen für den 35 Liter und für den 3 Liter fassenden Autoklaven den Verlauf von Temperatur, Druck und Absorption als Funktion der Versuchszeit.

III A 2b Vorabsorption des Isobutylens.

Bei Verwendung von 75 %iger Schwefelsäure von 30-50° fällt das Gesamt Isobutylen als Polymerisat an. Hierbei wird auch ein Teil des n-Butylens ~~mit~~ polymerisiert. Bei Abwesenheit von Isobutylen ist die Polymerisation von n-Butylen viel geringer. Eine Trennung des Isobutylens aus dem Gasol vor der Absorption von n-Butylen und Propylen ist daher vorteilhaft. Sie kann mit 65 %iger Schwefelsäure bei 20° durchgeführt werden. Unter diesen Bedingungen wird das ~~restliche~~ Isobutylen von der Säure aufgenommen, n-Butylen und Propylen reagieren in deutlich geringerem Umfange (13, 16, 11). Das absorbierte Isobutylen kann durch Erhitzen der angewandten Säure auf 100° polymerisiert und als obere Schicht abgetrennt werden. (27)

Eine getrennte Absorption von Propylen und n-Butylen ist nicht möglich, weil der Unterschied der Absorptionsgeschwindigkeiten zu gering ist (13, 14).

Zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen wurde die in Tabelle IVa angegebene Versuchsreihe in einem Dreiliter-Autoklaven unter Verwendung eines Scheibenrührers von 650 Umdr./min. durchgeführt.

Eine 100 %ige Absorption des Isobutylens kann bei Zimmertemperatur (20°C) mit 70 %iger Schwefelsäure in 10-20 Minuten erreicht werden. (Versuche 40, 43, 44). Mit 65 %iger Säure erzielt man bei 30°C in 20 Minuten nur eine rund 75 %ige Absorption (Versuche 49, 50).

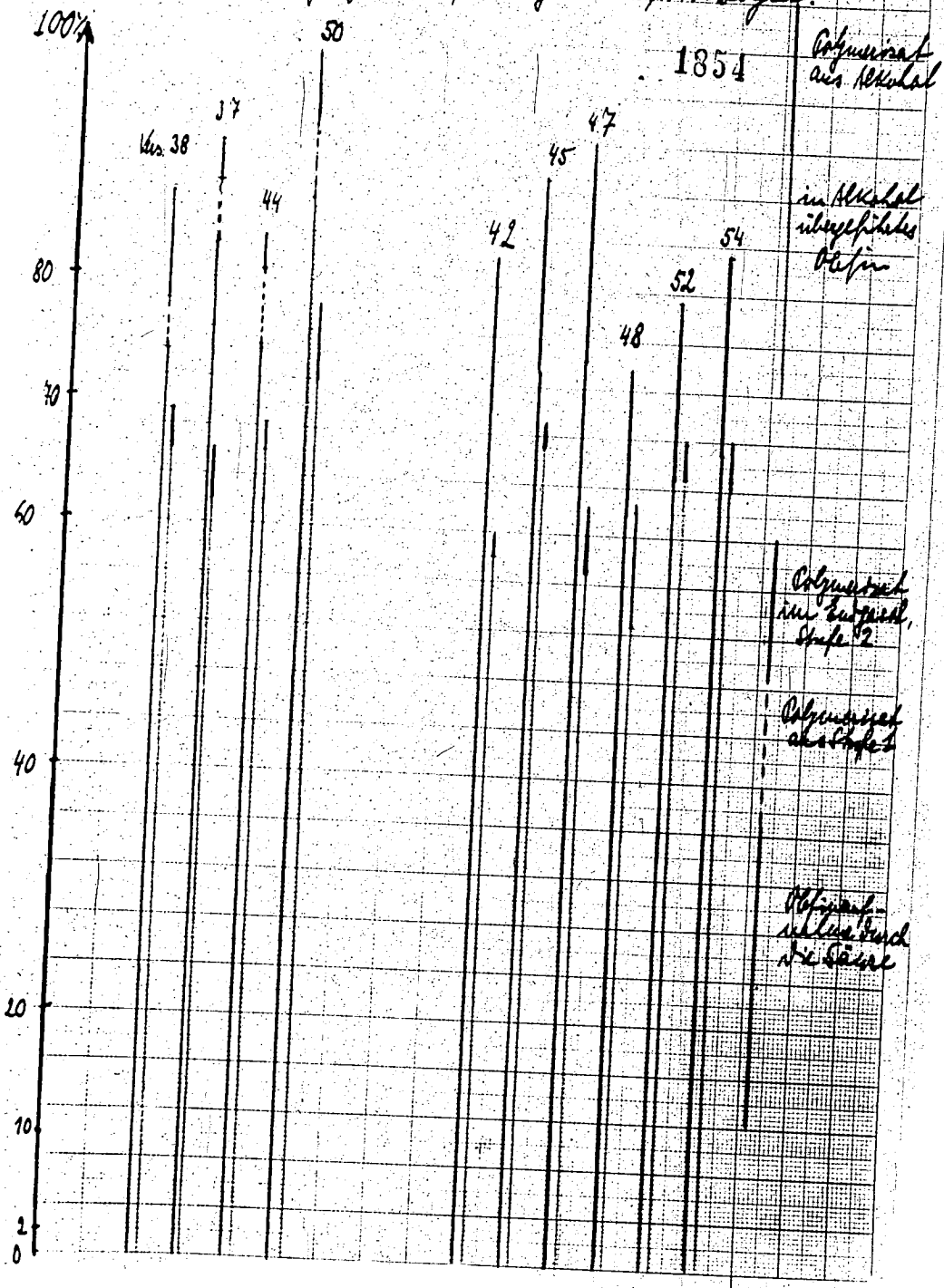
Bei Verwendung von 70 %iger Säure hat das entstandene Polymerisat höhere Dichte, höheres Molekulargewicht und ^{eine} höhere Siedekennziffer als bei Verwendung von 65 %iger Säure. Der Schwefelgehalt kann in allen Fällen durch einstündiges Kochen des Polymerisats mit 2 %iger Schwefelsäure unter 0,05 % gehalten werden. Nach Kochen

11000
Einsatz

Hv. 6 L
(vgl. Tab. 4a)
d. j. mit Konabsorption
Säulide Größen mit auf das eingeseh. α_{H} bezogen.

Hinokocauswerten

β_j ohne Konabsorption



mit Natronlauge beträgt der Schwefelgehalt dagegen noch 0,2 %. Gemeinsam mit dem Isobutylen wird auch eine geringe Menge n-Butylen polymerisiert, die steht aber in keinem stöchiometrischen Verhältnis zum polymerisierten Isobutylen (vgl. das weiter unten angeführte Beispiel). Bei der Vorabsorption findet sich rund 1 % vom eingesetzten Olefin als Polymerisat im Gasol. Der Temperaturanstieg war bei allen Vorabsorptionen nicht größer als 1°.

Mit der Vorabsorption eine Absorption mit 75 %iger Säure bei 40° folgen, so erhält man rund 5 % des in der zweiten Stufe eingesetzten Olefins als Polymerisat im Gasol. Das Polymerisat hat ziemlich genau das Molekulargewicht des Dibutylens. Bei Verwendung von 85 %iger Säure bei 20° in der zweiten Stufe erhält man im Restgasol rund 5 % Polymerisat vom eingesetzten Olefin. Das Molekulargewicht des Polymerisats ist rund 150. Man erhält also aus beiden Stufen zusammen rund 9 bzw. 11 % Polymerisat bei Verwendung von 75 %iger bzw. 85 %iger Säure in der Nachabsorption. Arbeitet man dagegen ohne Vorabsorption, so erhält man mit 75 %iger Säure bei 40° 12-14 % Polymerisat, mit 85 %iger Säure 16-18 % (Versuche 42, 48, 52).

Der Benzolgehalt im Alkohol beträgt im H8c etwa 5 % vom Olefinsatz. Die geschilderten Verhältnisse sind in Abb. 6c zusammengestellt. Im Mittel wurden beim zweistufigen Verfahren, 66,5 %, beim einstufigen Verfahren 60,0 % vom eingesetzten Olefin in Alkohol übergeführt.

Versuchsbeispiel für die stufenweise Absorption von Gasol

Stufe 1: Vorabsorption: 70 %ige H_2SO_4 , 20°C, 20 Minuten gerührt,
3 Liter-Autoklav mit Scheibenrührer,
650 Umdr/min.

<u>Gasol</u> :	2,3 Vol.-%	=	2,6 Gew.-%	i-C ₄ H ₁₀
	17,5 "	=	19,5 "	n-C ₄ H ₁₀
	17,6 "	=	15,0 "	C ₃ H ₆

Gasolbilanz Einsatz: 1 400 g.

<u>Stufe 1</u> :	344 g 65 %ige H_2SO_4	20 Minuten bei 20° gerührt	
		Aufnahme:	38 g
		Gasol abgelassen:	120 Ltr. 270 g
<u>Stufe 2</u> :	1 345 g 75,9 %ige H_2SO_4	40° "	294 g
		Restgasol + Polymerisat	485 g
Entspannungsgas, Autoklav + Proben	103 Ltr.		<u>232 g</u>
		Summe:	1 319 g
		Verlust:	5,8 %

1856

Olefinbilanz: Einsatz 36 g $i-C_4H_8$ + 484 g $n-C_4H_8 + C_3H_6$

Stufe 1:

Mol $i-C_4H_8$: Mol H_2SO_4 = 1:3,8 Aufnahme: 38 g = 105 % vom $i-C_4H_8$ -Einsatz
 abgelassenes Olefin: 89 g

Stufe 2:

Mol Olefin : Mol H_2SO_4 = 1:1,3 Aufnahme: 294 g = 56,5% v. Einsatz
 Restgasol: 33 g
 stabilisiertes Polymerisat: 11,5 g
 Entspannungsgas des Autoklaven + Proben: 22,5 g
 Summe: 488,0 g
 Verlust: 6,2 %

Stabilisiertes Polymerisat: 1. Stufe: 30,7 g = 5,9 %
 (erhalten durch Erhitzen des v. Gesamt-Olefinsatz
 Reaktionsprodukten auf 100° der 1. Stufe.)
 (10 Minuten)

Dichte: 0,761 (20°)

Molekulargewicht: 114

Gasanalyse:

	einges. Gasol	Nach Stufe 1	Nach Stufe 2	Restgasol Autoklav
CO ₂	2,6 %	1,8 %	1,7 %	3,9 %
$i-C_4H_8$	2,3 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
$n-C_4H_8 + C_3H_6$	34,6 %	33,3 %	7,1 %	9,7 %

Aus dem Gehalt an $n-C_4H_8 + C_3H_6$ vor Stufe 1 und nach Stufe 1 ergibt sich, daß auf ein Mol $i-C_4H_8$ 1,35 Mol $n-C_4H_8$ absorbiert wurden.

III A. 3 Konzentration der Olefine

Die Reaktionsgeschwindigkeit von reinem Olefin ist, wie aus den Literaturangaben hervorgeht⁷⁾, am größten und sinkt mit steigender Verdünnung durch Paraffine. In eigenen Versuchen wurde der Einfluß der Olefinkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur untersucht, als das Olefin gasförmig angewandt wurde. 99 %iges Propylen reagierte mit 87 %iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur rund 5 mal schneller als ein Gasol, das 30 % Olefine enthält.

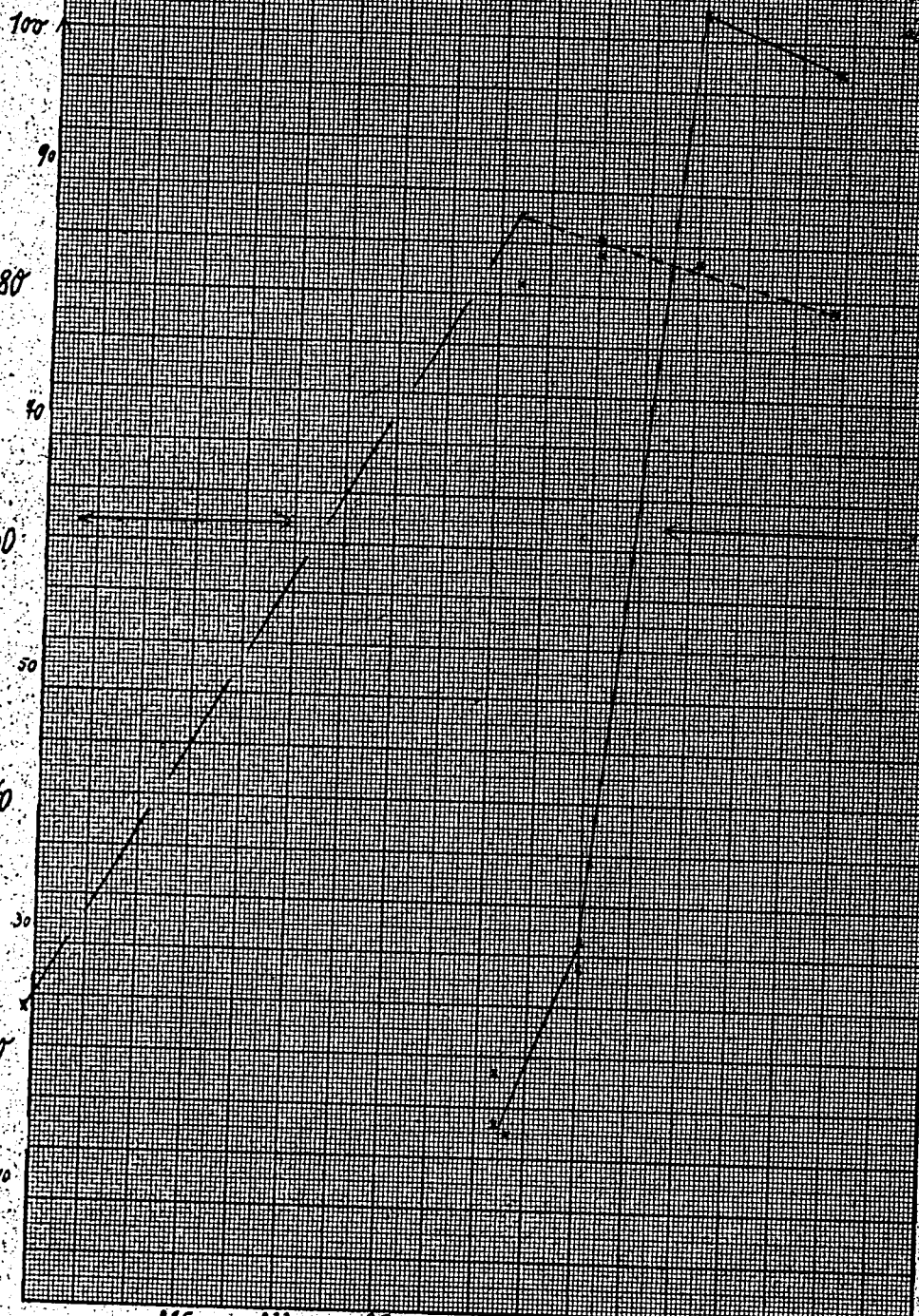
H^c 388

Einfluss des Verhältnisses M_{rel} Öl zu M_{rel} Saig. 1858

1/2 mm
Mittelmittel
Ölmenge
die Säure
aufgenommen

auf Säuremenge (ausgelassen) / Säuremenge

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0



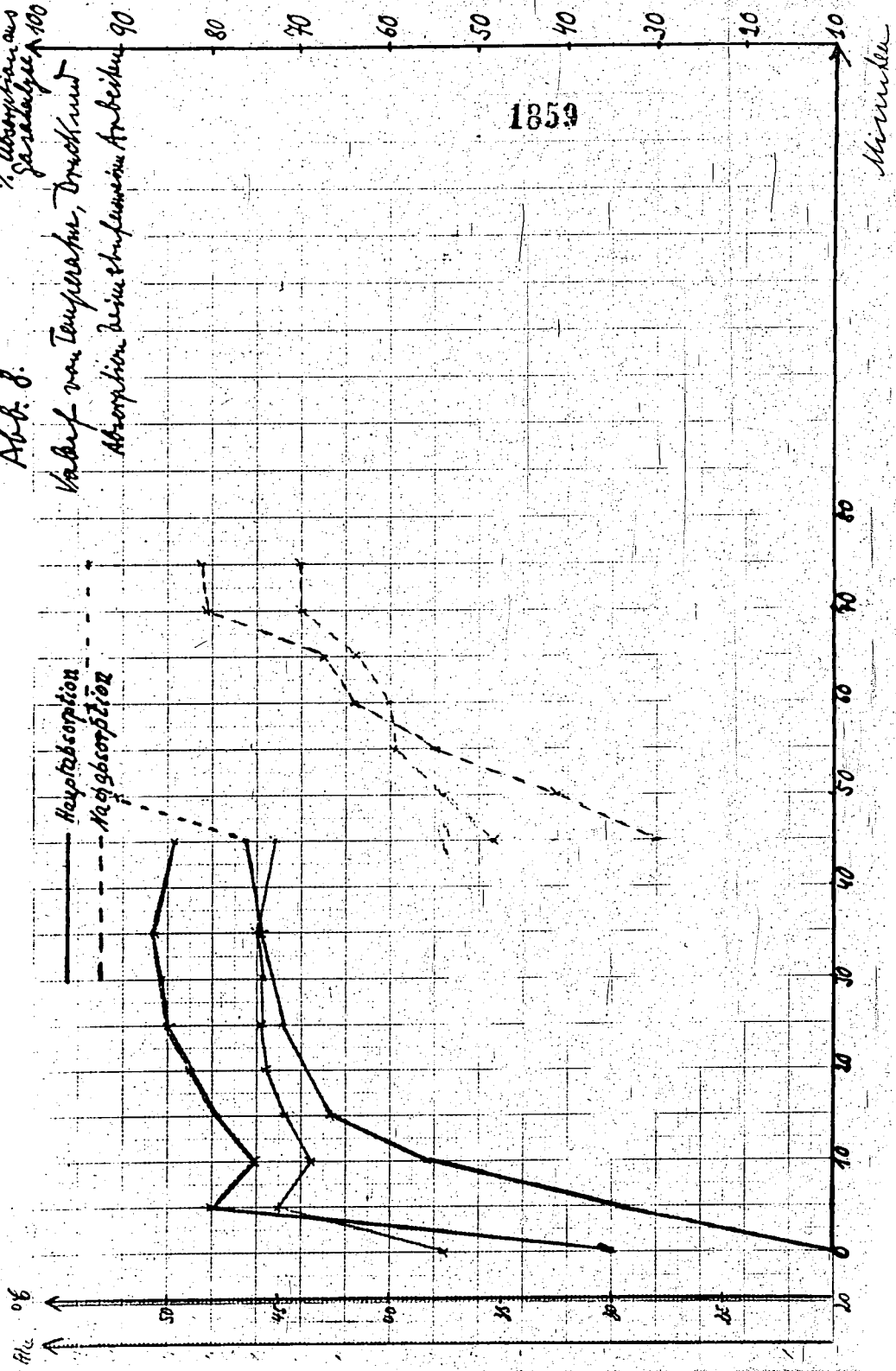
M_{rel} Öl zu M_{rel} Saig. auf 1 Norm

Abb. 8.

% Absorption aus
Gesamtmenge 100

Verlauf von Temperatur, Druck und
Absorption bei verschiedenen Arbeiten

Moistabsorption
Kohlensäureabsorption



Verhältnis von Olefin zu Schwefelsäure
(Massenwirkungsgesetz)

1860

Aus einer Reihe von Versuchen mit einer Schwefelsäure (75 % H_2SO_4) bei 40° ergab sich, daß die Absorptionsgeschwindigkeit ansteigt, wenn man das Mol-Verhältnis Olefin:Schwefelsäure bis auf 1 : 3 erhöht. Ein noch größerer Überschuß an H_2SO_4 ergibt praktisch keine Änderung mehr (Abb. 7, Tab. 4, Nr. 5-9). Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Gleichung (1), S. 3 läßt auch eine Steigerung des Umsatzes erwarten, wenn einer der beiden Reaktionspartner im Überschuß vorhanden ist. Für einen Schwefelsäure-Überschuß läßt sich die Steigerung des Olefinumsatzes ohne weiteres aus den Kurven der Abb. 7 und den Versuchen 5-8 der Tab. 4 (Spalte 9a) ablesen.

Ferner wurde ein Überschuß von Schwefelsäure bzw. Olefin in einem chargenweisen Betrieb benutzt, der sich an das Gegenstromprinzip anlehnt. Ein aus einer vorangegangenen ~~ersten~~ Absorption erhaltenes Gemisch von 74,6 Mol H_2SO_4 mit 15,0 Mol Olefin wurde mit frischem Gasol, das 78,9 Mol Olefin enthielt, gerührt. Das zurückbleibende Gasol mit 18,8 Mol Olefin wurde anschließend mit 74,6 Mol (9,75 kg 75 %ige Schwefelsäure) frischer Schwefelsäure behandelt. Auf diese Weise läßt sich der Olefingehalt im gebrauchten Gasol von 40 % auf 4,2 %, entsprechend einer 93 %igen Absorption verringern.

Abb. 8 zeigt den Verlauf von prozentualer Absorption, Temperatur und Druck für ein derartiges zweistufiges Verfahren. Will man in einem einzigen Arbeitsgang eine hohe Absorption erzielen, so muß man von vornherein einen Säureüberschuß anwenden (Abb. 7), man kann dann aber nicht die Schwefelsäure soweitgehend ausnutzen. Für den Versuch 8 Abb. 7 war z. B. das Verhältnis Olefin: H_2SO_4 im Reaktionsprodukt 1:3,9 (Tab. 4, Spalte 9b). Dieselbe Olefinabsorption wie in Versuch 8 erreichte man bei einem stufenweisen Betrieb mit zweimaliger Benutzung der Säure, bei dem aber im Endeffekt das Molverhältnis Olefin: H_2SO_4 nur 1:1,4 war.

Unabhängig von dem Verhältnis des angewandten Olefins zur Schwefelsäure wird bei gleichbleibender Konzentration der Schwefelsäure ein konstanter Prozentsatz des eingesetzten Olefins polymerisiert. Der Prozentsatz der Polymerisation ist nur abhängig von der Konzentration der angewandten Schwefelsäure, dagegen wird der Anteil des Olefins, der zu Alkohol umgesetzt wird, bestimmt von der angewandten Menge Schwefelsäure. (Tab. 4, Spalte 9c).

Bei dem Versuch 10 (Tab.4) wurde nämlich ein Überschuß an Olefin angeandt. Das Molverhältnis Olefin: Schwefelsäure war im Reaktionsprodukt 1:4. Dabei war aber trotz dem schlechten Olefinaufnahme dieselbe Polymerisatmenge wie früher festzustellen. Abb.7a zeigt, wie bei zunehmendem Olefinüberschuß der zu Ester bzw. Alkohol umgesetzte Olefinanteil sehr schnell zugunsten der Polymerisatbildung abnimmt.

Auch bei der Betrachtung aller übrigen Versuche erkennt man, daß es nicht möglich ist, den Polymerisatanteil dadurch herabzudrücken, daß man die Olefinabsorption nicht so weit treibt.

Einfluß der Rührdauer auf die Alkoholausbeute III A 5

Aus Abb.3 geht hervor, daß in den ersten 10-15 Minuten die Absorption schnell bis auf rund 80 % ansteigt. Von da ab ist die Absorptionsgeschwindigkeit sehr gering. Es wurde nun vermutet, daß in diesem zweiten Reaktionsabschnitt eine Polymerisation des nachfolglich allein gebildeten Esters zu einer Verringerung der Alkoholausbeute führt. Zur Prüfung dieser Annahme wurde unter sonst gleichen Bedingungen einmal 60 Minuten, ein zweites Mal nur 10 Minuten gerührt. Die erhaltene Polymerisatmenge von 25 bzw. 23 % unterscheiden sich praktisch nicht. Eine Erhöhung der Reaktionszeit von 10x auf 60 Minuten bewirkt also keine Erhöhung des Polymerisatanteils.

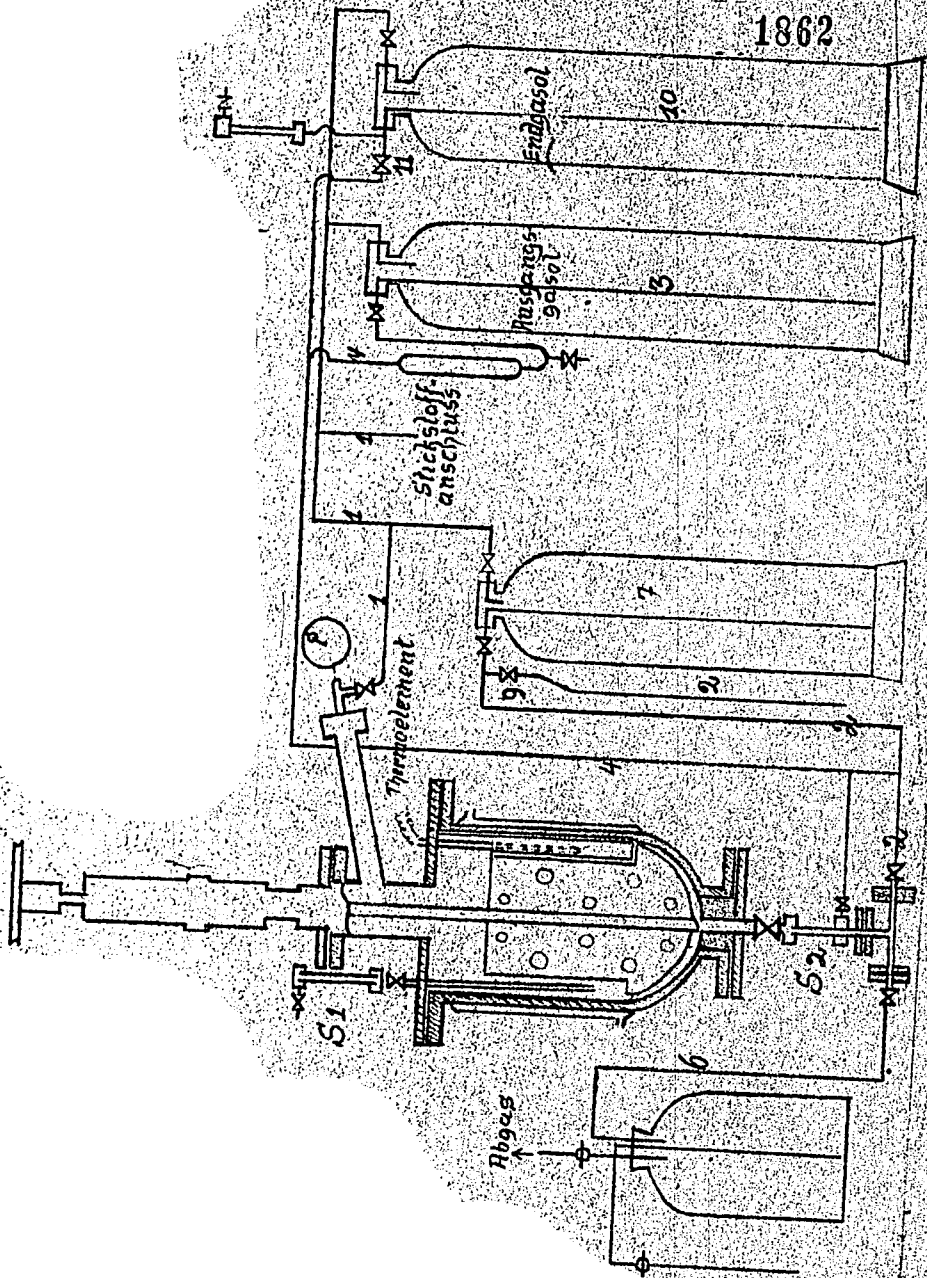
III A 6 Versuchsbeispiel.

A Hauptabsorption Das frische Gasol wurde aus der Flasche 3 (Abb. 8a), die auf einer Waage stand, durch die Leitung 4 mittels Stickstoff (ca. 20 atü) in den ca. 35 Liter fassenden Autoklaven gedrückt. Durch die Rotamesser 4/5 und das Schauglas S₂ konnte das strömende Gasol beobachtet werden. Der Autoklav enthielt schon von einem vorangegangenen Versuch teilweise mit Olefinen beladene Säure. Zur Einwirkung gelangten also in der Hauptabsorption frisches Gasol (10 kg) und schon einmal benutzte Säure (aus 10 kg Frischsäure stammend). Der Autoklav wurde durch einen Dampfmantel auf Innentemperatur von ca. 33°C geheizt und die Rührung angestellt. (Drehzahl ca. 600 Umdr/min). Während des Versuches wurden Proben flüssigen Gasols in das Schauglas S₁ gezogen und auf Olefine untersucht (Silberschwefelsäure).

Bei abgestellter Heizung und ohne Kühlung im Außenmantel die Temperatur im Innern auf 50-52° an.

stieg
stieg

Scheina 82



In der Hauptabsorption wurden in einer Stunde rund 80 % der vorhandenen Olefine absorbiert. Wurde der Temperaturanstieg durch Kühlung auf 40° beschränkt, so betrug die Absorption in der gleichen Zeit rund 50 % (Abb. 1b, 1c). Nach Beendigung der Hauptabsorption wurde der fertige Ester durch die Leitung 6 in einer Vorlage abgelassen, bis die Grenzfläche Säure/Gasöl im Schauglas S₂ zu sehen war. Von den Wänden des Autoklaven allmählich nachfließender Ester wurde nach kurzem Warten auch noch abgezogen. Das aus dem Ester entweichende Gas wurde gemessen und auf seinen Olefingehalt untersucht (3-6%). Nach der Hauptabsorption enthält das im Autoklaven verbleibende Gasöl noch 10-14 % Olefin und gelangt jetzt zur

b) Nachabsorption

Hierfür werden 10 kg 75 %iger Säure in die Stahlflasche 7 eingesaugt und durch die Leitung 2 mit Stickstoff in den Autoklaven gedrückt. Der zu Beginn auf die Flasche 7 gegebene Überdruck beträgt ca. 5 atü gegenüber dem Druck im Autoklaven. Man beginnt die Nachabsorption ebenfalls bei einer Innentemperatur von ca. 33°. Die Reaktion kann schon in 15 Minuten beendet sein. Der Olefingehalt des Endgasöls beträgt 3-4 %. Das entspricht einer Absorption von ca. 95 % (bezogen auf den Olefingehalt des frischen Gasöls).

Die zum Teil mit Olefinen beladene Säure wird wie nach der Hauptabsorption durch Leitung 6 abgelassen.

Das Endgasöl wird unter dem eigenen Druck durch Leitung 4 in die Endgasölflasche 10 geschickt und gewogen. Das restliche Gas im Autoklaven wird durch eine Gasuhr entspannt und auf Olefine untersucht. Endgasöl und Säure werden ~~untersucht~~ ^{gewogen}. Von dem Endgasöl werden ca. 1 800 Liter durch eine Gasuhr entspannt. Das Polymerbenzin und der Rest des flüssigen Gasöls werden durch ein Tauchrohr in eine Vorlage abgezogen. Nach dem Entgasen wird das Polymerbenzin gewogen. Das entweichende Gas wird durch eine Gasuhr gemessen. Vor in der Nachabsorption erhaltenen Ester wird wieder durch Leitung 2 in den Autoklaven gesaugt und gelangt mit frischem Gasöl zur Hauptabsorption.

Bilanzbeispiel

Gasol: 1,5 % iso C₄H₈ 28,7 %
 27,2 % n-C₄H₈
 + C₃H₆

A) Hauptabsorption: 1000 g Gasol = 287 g Olefine eingesetzt
 993 g olefinhaltige H₂SO₄ (183 g Olefin)
 mit 61 % H₂SO₄

Aufnahme in der Säure : 99 g
 als Probe abgelassenes
 Gasol + Polym. 246 +14g: 260 g
 Gasol + Polym., berech- 842 g ges.
 net aus Stufe B (bei Stu- Restgasol
 fe A im Autoklaven ge- + Polym.,
 lassen) Stufe A
 Gasproben für Analysen : 72 g
 32 l

insges. wiedergefundenes
 Restgasol : 941 g = 94 % v.Eins.
 Im Restgasol enthalte- : $\frac{14}{260} \cdot 842 = 45$ g
 nes Polym. = 16,4 %
 v.Eins.
 Olefine im Restgasol : 17,7 %

B) Nachabsorption: gebrauchtes Gasol aus Stufe A + frische
 Säure
 Schwefelsäureeinsatz : 995 g (75,5%ig) =
 751 g H₂SO₄

Gesamter Gasoleinsatz Stufe B:

Zunahme in der Säure	:	83	g
Restgasol 170 l	:	382	g
Nicht stabl. Polymerisat	:	45	g
<u>Gesamter Gasoleinsatz</u>	:	<u>510</u>	<u>g</u>

Aus der Gasanalyse berechneter
Olefineinsatz : 5,10 · 17,7 =
90,2 g

Stabilisiertes Polym. bei Stufe B abgelaufen	:	36	g
Hier von in Stufe A gebildetes Polymerisat	:	48	g
<u>Allein in Stufe B gebildetes Polymerisat</u>	:	<u>—</u>	

Olefineinsatz Stufe B:

Zunahme in der Säure	:	83	g = 88,6 % v. Eins.
Restgasol 170 l mit 2,8 % Olefin	:	10,7	g
In Stufe B gebildetes Polym.	:	—	
		<u>93,7</u>	<u>g</u>

Gesamter Olefinumsatz nach der
Gasanalyse : 86,5 %

Die Gesamtmenge des Polymerisats fällt ausschließlich in der ersten Stufe an. Bei einer einzigen Absorption mit frischer 75 %iger Säure und mit dem gleichen Gasol, daß bei dem stufenweisen Verfahren benutzt wurde, bildeten sich 23,7 % Polymerisat. Die im stufenweisen Betrieb nach dem Gegenstromprinzip gebildeten Polymerisatmengen betragen demnach rund 70 % der oben genannten Menge.

Man erzielt hier also eine ungefähr gleich große Verringerung des Polymerbenzins wie bei der Vorabsorption des Iso-Butylens mit 65 %iger Säure (vgl. Seite 11).

III A 7 Verfolgung der Reaktion.

Bei der Umsetzung des Gasols mit der Schwefelsäure wird ein Teil des Olefins polymerisiert, ein Teil von der Schwefelsäure aufgenommen, der Rest bleibt unverändert. Es ändern sich also während der Reaktion: a) der Olefingehalt des Restgasols, b) die Dichte der Säureschicht, c) die Konzentration der Schwefelsäure. Eine direkte oder indirekte Bestimmung dieser Größen gestattet daher eine Kontrolle des Reaktionsverlaufs.

a) Der jeweilige Olefingehalt des Restgasols wird gasanalytisch bestimmt (vgl. Abschnitt II B 2, Seite 4). Es läßt sich dann aus dem Olefingehalt P_t zur Zeit t und dem Olefingehalt P_0 am Anfang die durch Gleichung 6a definierte prozentuale Absorption A_t berechnen:

(6a) $A_t = \frac{\text{absorbiertes Olefin zur Zeit } t}{\text{eingesetztes Olefin}} \cdot 100 \text{ (Prozent)}$

(6b) $A_t = \frac{P_0 - P_t}{P_0} \cdot \frac{1}{100 - P_t} \cdot 10.000 \text{ (Prozent)}$

Die prozentuale Absorption gibt also an, wieviel Prozent vom eingesetzten Olefin verschwunden sind, ohne Rücksicht darauf, ob sich daraus Ester oder Polymerisat gebildet hat.

44-388

Vielte von Ascher und Oefingehalt

11. 8. 1867

1867

% Oefingehalt
p

25

20

15

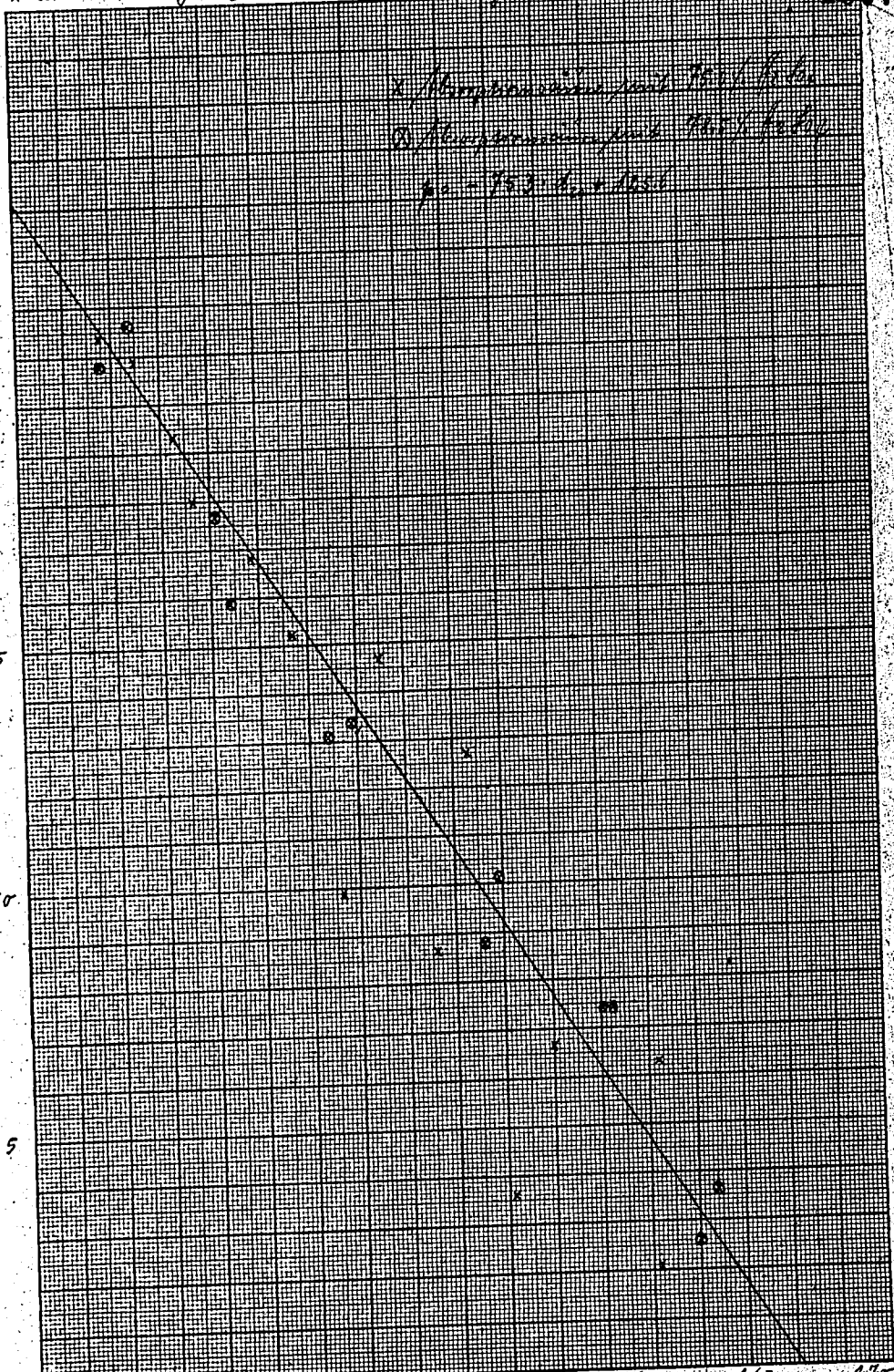
10

5

0

A. Messungen mit 90% Kalk
B. Messungen mit 75% Kalk
p = 753 d. 1867

1.35 1.40 1.45 1.50 1.55 1.60 1.65 1.70
Vielte 20°C d₂₀



b) Die Dichte der Säureschicht nimmt mit zunehmendem Olefingehalt ab. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen Dichte und Olefingehalt der Säureschicht:

(7)
$$p = - 75,3 \cdot d_{20} + 125,6$$

p = Gew.-% Olefin in der Säureschicht
 d_{20} = Dichte der Säureschicht bei 20°

Abbildung 8b zeigt die der Gleichung(7) entsprechende Gerade. Unterhalb eines Olefingehalts von 15 % zeigen die Meßpunkte starke Sträung. Bei einem Olefingehalt von 20 %, der für die Praxis hauptsächlich interessiert, beträgt die Abweichung der Meßpunkte von den nach Gleichung (7) berechneten Werten ± 5 %. Es spielt hierbei keine Rolle, ob die zur Absorption benutzte Säure 75% ig oder 78,5% ig war. Die Dichten wurden 3-5 min. nach dem Ablassen des Esters bestimmt. Die im Laufe einer Stunde eintretenden Dichteänderungen beschränkten sich in den meisten Fällen auf die dritte Dezimale.

1870

Pyrogallol, $KnCl_2$, $HgSO_3$, Schwerbenzin ^{8), 10)}, Glycerin.
 Nur Pyrogallol ergab eine geringe Steigerung der Absorptionssgeschwindigkeit. Gleichzeitig war der Polymerisatanteil etwas vermindert (Tab. 5). Die übrigen Zusätze lieferten bei verschiedenen Absorptionssgeschwindigkeiten immer den gleichen Anteil an Polymerisat von rund 61, % der Gesamtaufnahme. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der glyzerinhaltigen Mischung findet ihre Erklärung in der schon äußerlich sichtbaren, stark erhöhten Viskosität der Flüssigkeit. Eine Steigerung der Absorptionssgeschwindigkeit auf rund das Doppelte konnte erreicht werden, wenn man auf 50 ccm 87 Niger Schwefelsäure 5 Tropfen eines Notmittels (Praestabilität hat der Chem. Fabrik Stockhausen u. Cie.) zusetzte.

Versuche mit Silberaufzathaltiger 76 Niger Schwefelsäure und flüssigem Casol bei Zimmertemperatur in einer Bombe zeigten keinen merklichen Einfluß des Zusatzes. G

Genauere Angaben lassen sich wegen der ungenügenden Temperaturkonstanz bei den damaligen Versuchen nicht machen.

Der Einfluß der physikalischen Eigenschaften (Viskosität) Oberflächenspannung) der Lösung auf die Absorptionssgeschwindigkeit ist neben dem des Nührrens ein weiterer experimenteller Beweis dafür, daß der Transport des Olefins zu den Schwefelsäureteilchen der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Daraus ergibt sich, daß ein Zusatz von Notmitteln dann vorteilhaft sein kann, wenn durch Nührung keine weitere Vergrößerung der Gasengrenzfläche zu erreichen ist.

In Übereinstimmung mit den gefundenen Ergebnissen stehen auch die Angaben von H. S. Davis u. ... ¹⁴⁾, die bei Propylen nur eine geringe Steigerung der Absorptionssgeschwindigkeit durch Zusätze feststellen konnten.

Eine hinreichend große Absorptionssgeschwindigkeit kann man auch durch Mischungen von Schwefelsäure und Eisessig erreichen. Hierbei bilden sich außer den Schwefelsäureestern noch die Acetate ^{20, 9)}

Tabelle 9 Einfluß v. Zusätzen zur H_2SO_4 auf die procentuale Verteilung des Olefinsatzes auf Ester- und Polymerisatbildung. (87%ige H_2SO_4) (Prozentgehalt des Zusatzes bezogen auf reine H_2SO_4).

Zusatz	g/100g reine H_2SO_4 Gesamtaufnahme n. 50 Std.	Prozent der Gesamtaufnahme in d. Säure	Prozent als Polymerisat
0,5 Pyrogallol	60 g	63	37
-----	53 g	57	43
1,0 $KnCl_2$	92 g	40	60
1,0 $HgSO_3$	86 g	37	63
17,5 Schwerbi	113 g	39	61
31,0 Glycerin	27 g	37	63

Zur Feststellung des Einflusses von Netzmitteln auf die Absorptionsgeschwindigkeit wurden zunächst orientierende Versuche mit gasförmigen Gasol und 75% iger Schwefelsäure in einer Schottischen Frittenwaschflasche bei 40° unternommen. Geprüft wurden: Praestabitol V, Praestabitol G (0,1 % Zusatz; Chemische Fabrik Stockhausen) und Fewa (0,3 % Zusatz). Die Praestabitole zeigten nur geringe Schaumbildung, die Netzmittel schwammen als ölige Tröpfchen in der Säure. Bei Zusatz von Fewa war anfänglich starke Schaumbildung zu beobachten, die aber nach einer Stunde nachließ.

Die größte Gewichtszunahme wurde bei Verwendung von Fewa gefunden, sie betrug das 5 fache einer Säure ohne Zusatz.

Im Anschluß an diese Versuche wurde ein Versuch im Autoklaven mit flüssigen Gasol durchgeführt. Es zeigte sich jedoch jetzt, daß mit einem Zusatz von 0,3 % Fewa zur 75 % igen Schwefelsäure die gleiche Absorptionskurve erhalten wurde wie mit Zusatzreiner Säure. Auffallend war, daß der Ester beim Ablassen aus dem Autoklaven keinen Schaum bildete.

III B

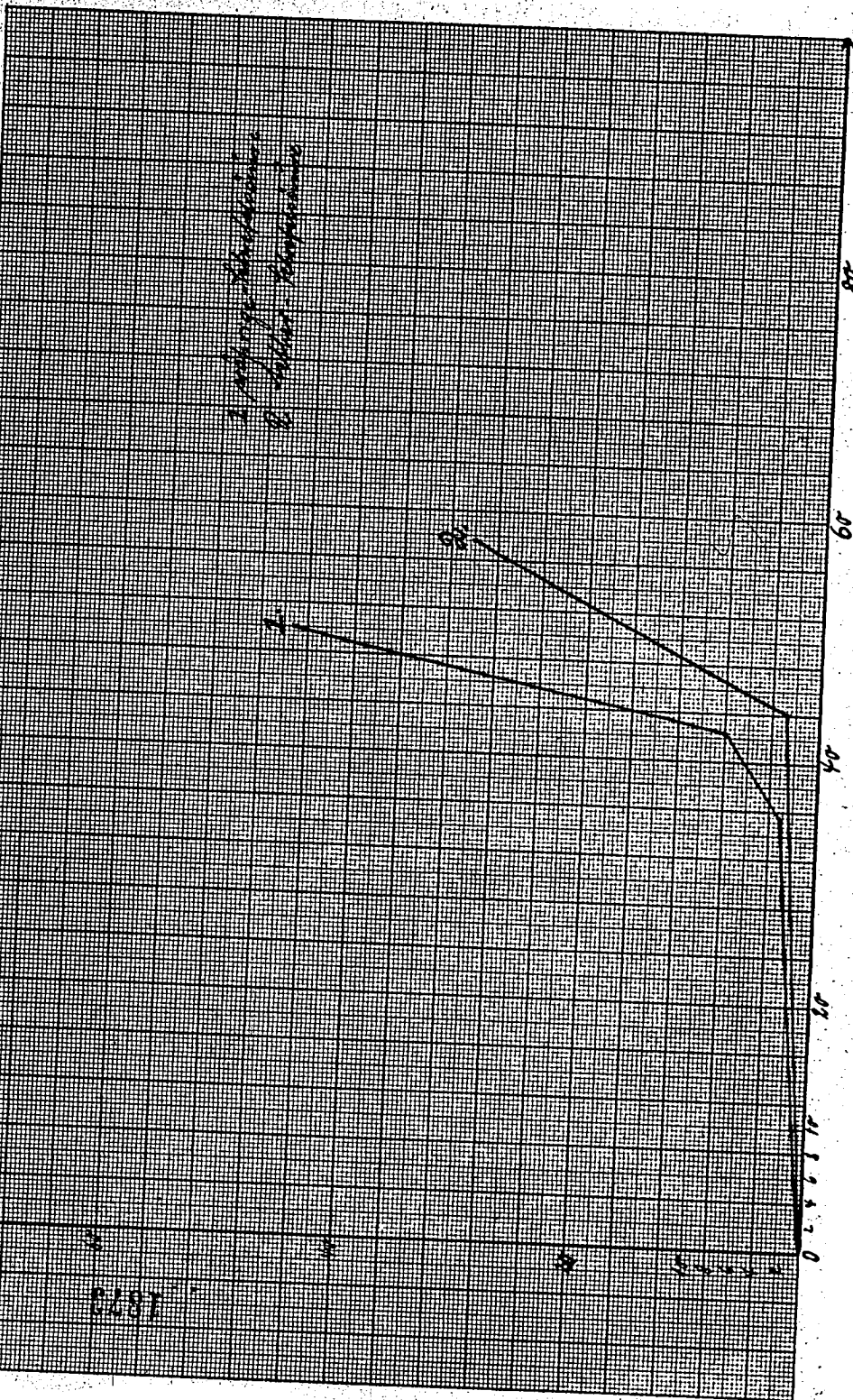
Absorption in Mischungen aus Schwefelsäure und Ather.

Athyläther löst sich in Schwefelsäure unter Bildung von Oxoniumsalzen. Aus Viskositätsmessungen am System $H_2SO_4 - (C_2H_5)_2O$ schloß L. Ssabinine^{12, 15, 16} auf die Bildung eines Monoätherats $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$. Die Bildungswärme für die Verbindung beträgt 6,83 Cal., für das Monohydrat der Schwefelsäure 6,38 Cal., aus der hohen Wärmetönung ergibt sich die Stabilität des Ätherats. Es war daher nicht anzunehmen, daß bei Absorptionsversuchen der Ather durch Gasol oder Polymerisat aus der Schwefelsäure herausgelöst würde. Es wurden bei solchen Versuchen auch tatsächlich 90 - 100% des eingesetzten Äthers durch Aufarbeitung in der Schwefelsäure wiedergefunden.

Die kurz als Ätherschwefelsäure bezeichneten homogenen Mischungen absorbieren die Olefine schneller, als wässrige Schwefelsäuren mit gleichem Gehalt an H_2SO_4 in Gew.%. In Abbildung 9 ist die prozentuale Absorption A_t als Funktion der Rührzeit dargestellt. Die aus Olefinbestimmungen berechneten Absorptionen sind aber nicht ohne weiteres ein Maß für den Umsatz in Richtung der Esterbildung, da der Olefingehalt auch durch Polymerisation abnimmt. Eine zuverlässige Beurteilung der Ergebnisse ist daher nur dann möglich, wenn man die Absorptionsgeschwindigkeit im Zusammenhang mit der Ausbeute an Ester bzw. Alkohol betrachtet.

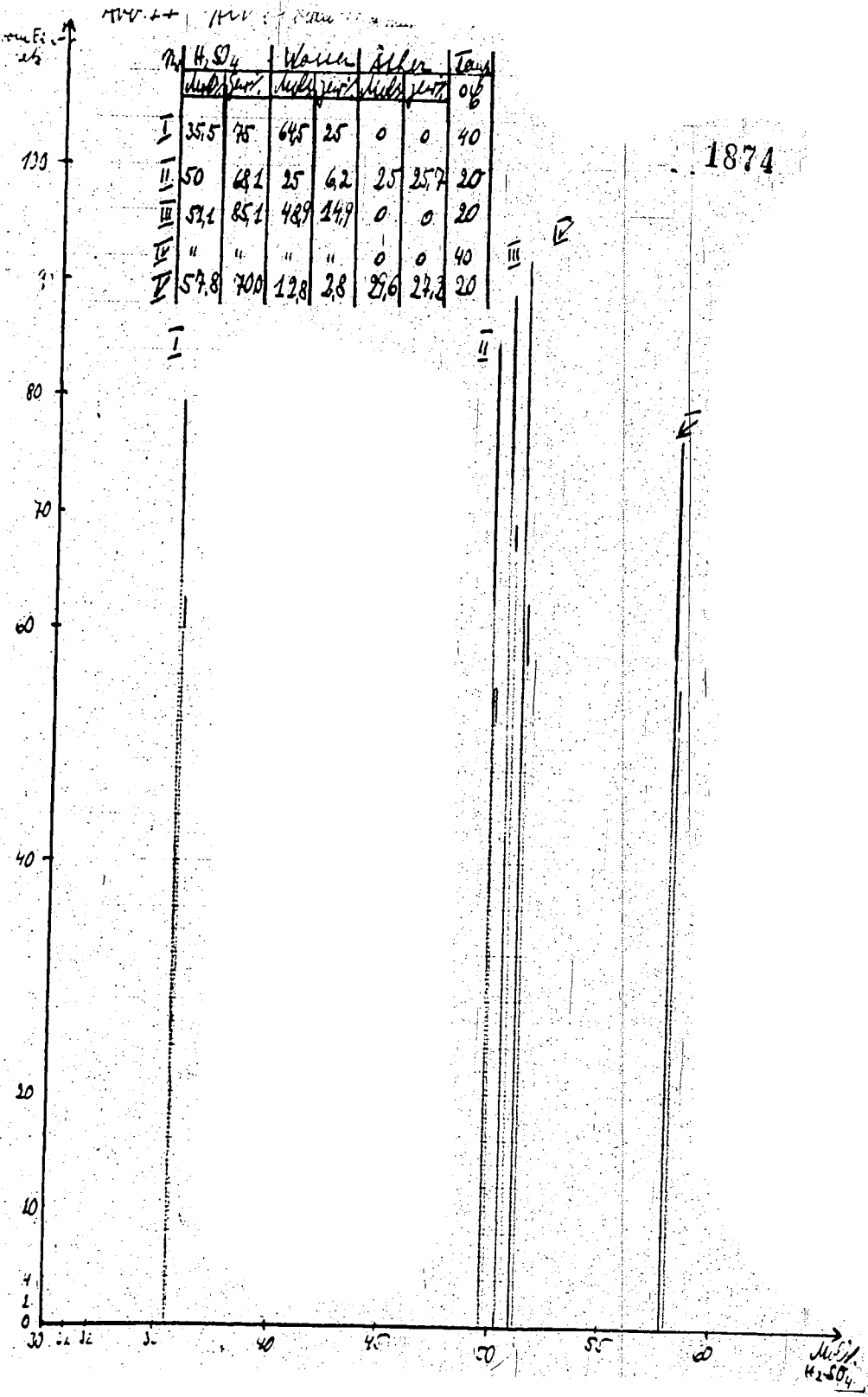
1873

Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Stromausgangsmenge 40°C 100.10



1. 100°C - Stromausgangsmenge
2. 40°C - Stromausgangsmenge

100.10



1874

Miss.
H₂SO₄

Eine Gegenüberstellung der Kurven 10 u. 1 (Abb. 9) zeigt deutlich, daß eine Säure, die sogar nur 70 % H_2SO_4 , aber noch rund 27 % Äthyläther und als Rest Wasser enthält, Olefin viel schneller absorbiert als 75 % ige wässrige Schwefelsäure. Bei beiden Versuchen betrug die Anfangstemperatur 40° . Selbst bei einer Anfangstemperatur von 20° ist die genannte Ätherschwefelsäure einer 75 % igen wässrigen Schwefelsäure, die bei 60° zur Absorption benutzt wurde, deutlich überlegen. (Kurve 9 u. Kurve 2). Eine 75 % ige wässrige Schwefelsäure mit rund 10 % Äther (Kurve 4) unterscheidet sich in der Absorptionsgeschwindigkeit praktisch nicht von einer wässrigen Säure gleicher Konzentration. Bei einer 80 % igen Säure dagegen bewirkt ein Gehalt von rund 10 Gew. % Äthyläther noch eine Steigerung der Absorptionsgeschwindigkeit. So absorbierte diese Säure bei 20° in 30 min. 5 x soviel Olefin als eine wässrige 80 % ige Schwefelsäure. Legt man jedoch bei einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten die in Molprozenten ausgedrückte H_2SO_4 -Konzentration zu Grunde, so ergibt sich, daß die wässrigen Schwefelsäuren den Ätherhaltigen Mischungen überlegen sind (Abb. 10). Ein Versuch mit einer wasserfreien Mischung aus je 50 Molprozent H_2SO_4 und Äther (Kurve 6 Abb. 9) bei 32° ergab eine geringere Anfangsabsorption als eine wasserhaltige Ätherschwefelsäure bei 20° , die ebenfalls 50 Molprozent H_2SO_4 enthielt (Kurve 7 Abb. 9). Außerdem war im ersten Falle die Endabsorption ungewöhnlich niedrig. Die Anwesenheit von genügend Wasser ist also für eine große Reaktionsgeschwindigkeit und für einen großen Umsatz unbedingt erforderlich. In den Versuchen 16-19 (Tabelle 4) betrug die in der Säure vorhandene Wassermenge nur 40-60 % derjenigen Menge, die zur Hydratation des aufgenommenen Olefins notwendig war. bei Versuch 15 (Tab. 4) waren dagegen 95 % des erforderlichen Wassers vorhanden. Dieser Versuch zeigt daher von allen mit Ätherschwefelsäure bei 20° durchgeführten Versuchen die größte Reaktionsgeschwindigkeit. Mischungen mit einem hohen Gehalt an H_2SO_4 (z.B. 95%ige H_2SO_4) zeigen auch trotz des geringen Wassergehaltes große Reaktionsgeschwindigkeit und hohe Olefinabsorption. Hinsichtlich der Polymerisatmengen unterscheiden sich wasserhaltige und Ätherhaltige Säuren mit gleichem Molprozentgehalt an H_2SO_4 nicht wesentlich (Abb. 11).

Besonders große Polymerisatmengen treten bei Verwendung von wässriger und auch von Ätherischer Schwefelsäure auf, wenn das Restgasöl vor dem Entspannen längere Zeit steht (Abb. Versuch 15 Spalte 1) In diesen Fällen ist auch der Schwefelgehalt des Polymerisats stark erhöht. Ätherhaltige Schwefelsäuren neigen stärker zur SO_2 -Bildung als wässrige Säuren.

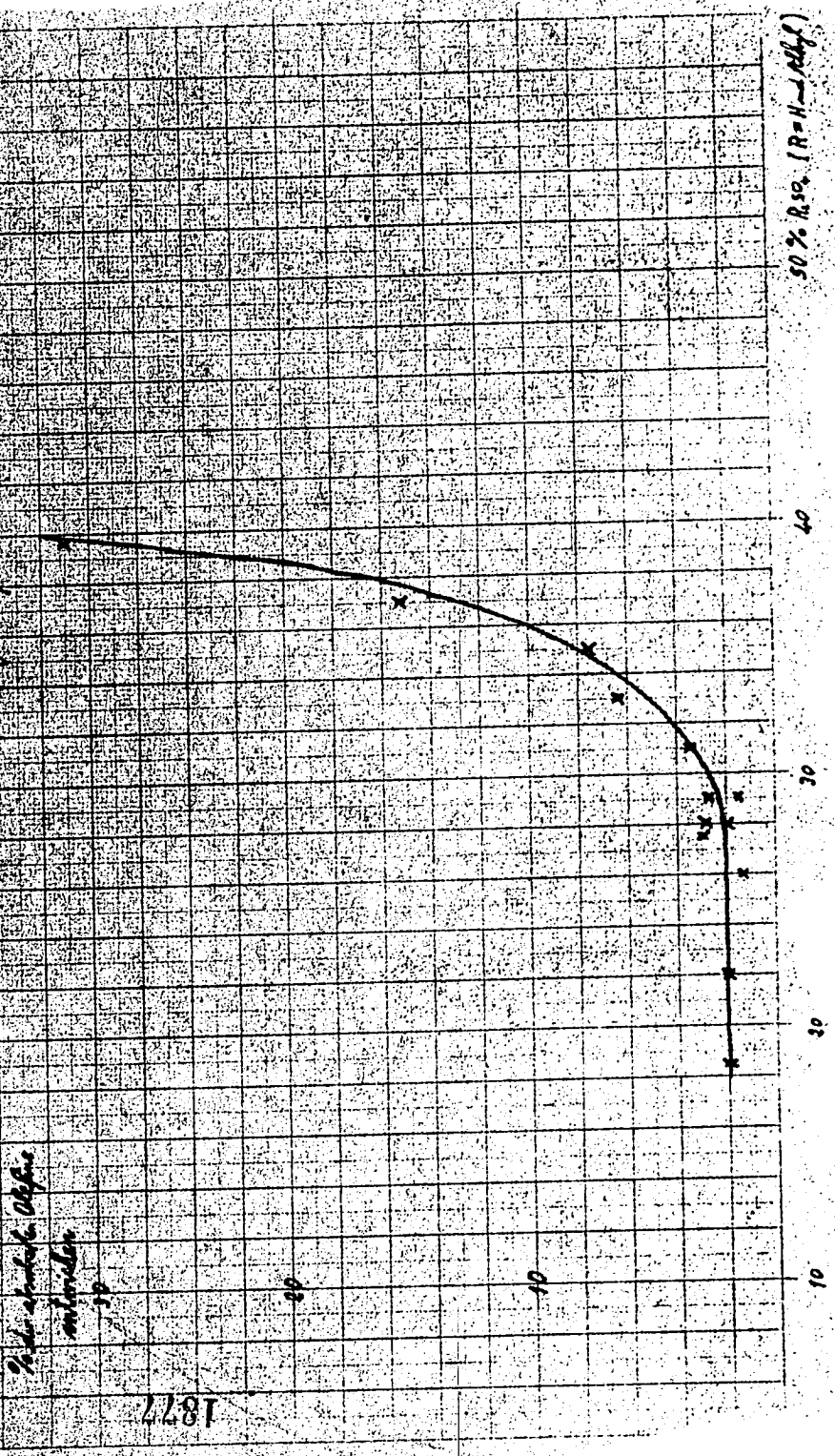
Die Verwendung von Atherschwefelsäuren bietet demnach keine Vorteile gegenüber wässrigen Schwefelsäuren, da sich mit beiden Mischungen die gleichen Ergebnisse erzielen lassen, wenn sie nur den gleichen Molprozentgehalt an H_2SO_4 besitzen.

Apr. 12

Messung der Verrücktheit der verschiedenen Werte von der Temperatur des Luft
des Wasser, beim Erwärmen des Wasser, 100 Grad Celsius, 100 Grad Celsius

Wärmeausdehnungskoeffizient
ausgewertet

1877



50 % R. 100 (R = H - 100)

III B Aufarbeitung.

Aufarbeitung des Reaktionsproduktes (Ausbeutebestimmung).

Zusammensetzung und Aufarbeitungsmethoden

Nach dem Mischen des Gasols mit Schwefelsäure im Autoklaven trennt sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten. Die obere Schicht, die aus dem Restgasol und der Hauptmenge des gebildeten Polymerbenzins besteht, wird abgetrennt. Das nach Abdampfen des Gasols zurückbleibende Polymerbenzin wird ^{durch} Kochen mit verd. NaOH am Rückflußkühler entsäuert und vom gelösten Gasol befreit. (vergl. dazu auch Kochen mit verd. H_2SO_4 weiter unten).

Die untere Schicht ist ein homogenes Gemisch aus Schwefelsäure, Schwefelsäureestern, Alkoholen, ^{Alkoholen} Wasser und Polymerbenzin. Es sind verschiedene Wege zu ihrer Aufarbeitung bekannt. Man kann erstens die Alkohole aus der mit Wasser verdünnten, sauren oder alkalischen Lösung, allein oder unter Zusatz von leichtflüchtigen, organischen Verbindungen, die mit den Alkoholen ein azeotropes Gemisch geben, herausdestillieren. Zweitens ist es möglich, die Alkohole mit schwerflüchtigen, organischen Lösungsmitteln unter Zusatz der oben zur Verstoffung nötigen Wassermengen zu extrahieren und aus dem Lösungsmittel den Alkohol durch Destillation zu gewinnen.

(F. 799 704, 1936).

III B 1a) Destillation aus saurer Lösung.

Eine direkte Destillation des Alkohols aus dem unverdünnten Reaktionsgemisch ist weder bei Normaldruck noch im Vacuum möglich, da sich dann das an die Schwefelsäure angelagerte Olefin wieder abspaltet. Das Gleichgewicht (1) $C_n H_{2n} + H_2SO_4 = C_n H_{2n+1}OSO_3H$, das diesen Vorgang wiedergibt, verschiebt sich also bei steigender Temperatur rasch nach der linken Seite. Die Olefinabspaltung aus dem Reaktionsgemisch fällt nun mit der Herabsetzung der Schwefelsäurekonzentration auf 30% H_2SO_4 sehr rasch ab. Eine weitere Verdünnung hat, wie Abb. 22 zeigt, nur ^{nur} geringen Einfluß. Diese Abhängigkeit der Olefinabspaltung von der Konzentration läßt sich aus der Beziehung von Gleichgewicht (1) zu Gleichgewicht (2)

$C_n H_{2n+1}OSO_3H + H_2O = C_n H_{2n+1}OH + H_2SO_4$ erklären. Durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration wird die Esterbildung begünstigt und dadurch wieder die Aufspaltung des Esters in Olefin und Säure. Bei der Schwefelsäurekonzentration von 20-30% H_2SO_4 im verdünnten Reaktionsgemisch und 80-100° beträgt die Olefinabspaltung nur

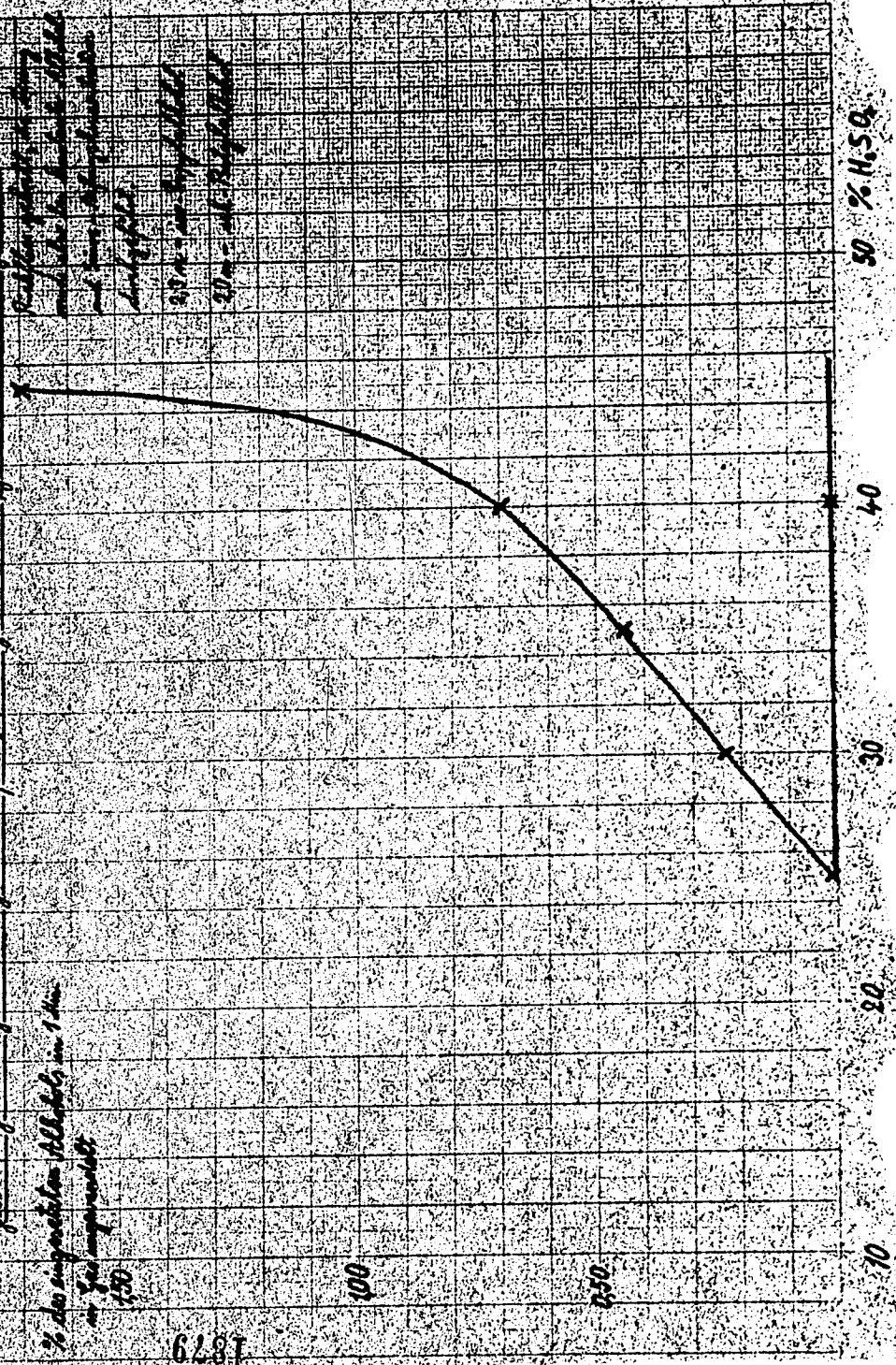
Abb. 33

Spektroskopische Untersuchung des Spektroskopierens in der Freiluft

1/2 des eingewickelten Alkalibals im 1. Anlauf

20% - 25% H₂O
25% - 30% H₂O
30% - 35% H₂O
35% - 40% H₂O
40% - 45% H₂O
45% - 50% H₂O

1879



50 % H₂SO₄

40

30

20

10

100

150

200

noch 1-2 % des Olefins, das im Reaktionsgemisch enthalten ist, wenn man das Reaktionsgemisch nicht länger als eine Stunde im Sieden hält. Je länger man kocht, desto größer ist der Prozentgehalt des abgespaltenen Olefins. So kann e. z. B. aus einem verdünnten Reaktionsgemisch, das 20 % H_2SO_4 , also sehr verdünnte Säure, und 9,2 % Olefin enthielt, durch siebenstündiges Kochen unter Rückfluß 3,4 % des anfänglich vorhandenen Olefins abgespalten werden. Die Geschwindigkeit der Abspaltung von Propylen und Butylen aus 2n-Alkohollösung verschiedener Schwefelsäurekonzentration ist in den Abb. 13 u. 14 dargestellt. Es ist daraus ersichtlich, daß die Abspaltungsgeschwindigkeit des Propylens bedeutend geringer ist, als die des Butylens.

Neben der Gasabspaltung findet immer noch Polymerisation statt, (vergl. S. 7) die umso schneller verläuft, je höher die Säurekonzentration ist. Das rasche Umschlagen der Geschwindigkeitskurven der Butylenabspaltung in die Parallele zur Abszisse rührt nicht nur von der durch das Entweichen des Olefins hervorgerufenen Konzentrationsabnahme, sondern auch von der Olefinabnahme durch Polymerisatbildung her. Beim Propylen ist die Polymerisatbildung viel geringer.

Die für die Verseifung geltende Gleichgewichtskonstante bei 20° $K_n = \frac{(C_nH_{2n+1}OH)(H_2SO_4)}{(C_nH_{2n+1}OSO_3H)(H_2O)}$ liegt nach orientierenden Messungen

für Isopropylalkohol bei etwa 40, für sek.-Butylalkohol bei etwa 1,5. Das bedeutet, daß in einem Gemisch von 1 Mol Isopropylalkohol, ein Mol sek.-Butylalkohol und zwei Mol H_2SO_4 der Isopropylalkohol nur zu ungefähr 76, der sek.-Butylalkohol nahezu zur Hälfte als Ester vorliegt. (vergl. die damit übereinstimmenden Angaben von Menschutkin, Menden 2, 641). Eine Berechnung des Estergehaltes aus der Differenz der Titration eines ähnlich zusammengesetzten Reaktionsgemisches (etwa 1 Mol Isopropylalkohol, 1 Mol sek.-Butylalkohol und 2 Mol H_2SO_4 als 75-iger Säure) vor und nach der Verseifung ergab z. B., daß 27 % des Gesamtalkohols verestert waren.

Die Bestimmung des Schwefelsäureesters im Reaktionsgemisch durch Titration wird wie folgt durchgeführt: Man macht zwei Einwaagen von etwa 0,05 g Reaktionsgemisch. Beide Einwaagen verdünnt man mit Wasser und titriert die eine sofort gegen Methylorange. Die zweite verdünnte Lösung wird in einem offenen Recherglas eine halbe Stunde lang gekocht, sodas der Alkohol abdampfen kann.

Der Rückstand wird wie vorstehend titriert. Es ist dann:
 $2 \times$ (Prozent H_2SO_4 nach dem Kochen - Prozent H_2SO_4 vor dem Kochen)
 = Prozent der zu Monoester veresterten Schwefelsäure
 Da die Veresterung der vorliegenden Schwefelsäureester in der Kälte
 nur langsam erfolgt, wird bei der Titration der kalten Lösung nur
 die unveresterte Säure erfaßt.

Praktisch wird nun vor der Destillation das Reaktionsgemisch bis
 auf 20-30% H_2SO_4 mit Wasser verdünnt. Dabei wird, wie üblich,
 die Säure in Wasser gegossen. Verfährt man umgekehrt, so kann sich
 durch die Hydrationswärme bei der zu Beginn noch hohen Säurekon-
 zentration Olefin abspalten.

Nach dem Verdünnen bildet sich auf dem Reaktionsgemisch eine
 Schicht, die hauptsächlich aus Polymerbenzin ^{Alkyl} besteht. Daneben ent-
 hält die noch Alkohole, die mit Wasser ausgewaschen werden können.
 Es ist jedoch hervorzuheben, daß sich weder der Isopropyl- noch
 der sek.-butylalkohol zwischen Wasser und Polymerbenzin in einem
 einzigen Verhältnis aufteilt. Vielmehr ändert sich der Verteilungs-
 quotient der beiden Alkohole mit ihrer Konzentration in der wässrigeren
 Phase, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 6

	Alkohol in der wässri- gen Phase	Konzentration des Alkohole in der Benzin- Wasser- schicht	Verteilungs- quotient
a) iso-Propyl- alkohol	10	0,0	10
	20	1,2	18,8
	30	5	25
b) sek.-Butyl- alkohol	2	0,0	2
	5	2	5
	10	15,6	7,7

Das ursprüngliche Reaktionsgemisch enthält 2-3% Polymerbenzin,
 von denen sich bestenfalls Dreiviertel durch das Verdünnen abschei-
 den lassen. Der Rest bleibt im unverdünnten Reaktionsgemisch gelöst
 und geht dann bei der Destillation mit den Alkoholen über, in
 denen er nach dem Trocknen 7-10% beträgt (Näheres siehe spezieller
 Teil über Löslichkeiten).

Sobald sich das Polymerbenzin abgeschieden hat und abgetrennt ist,
 wird das verdünnte Reaktionsgemisch destilliert. Bei 70° gehen die
 ersten noch ^{Alkyl}benzinhaltigen Anteile über. (Näheres hierüber siehe
 im Abschnitt über Reindarstellung der Alkohole, S. 40).

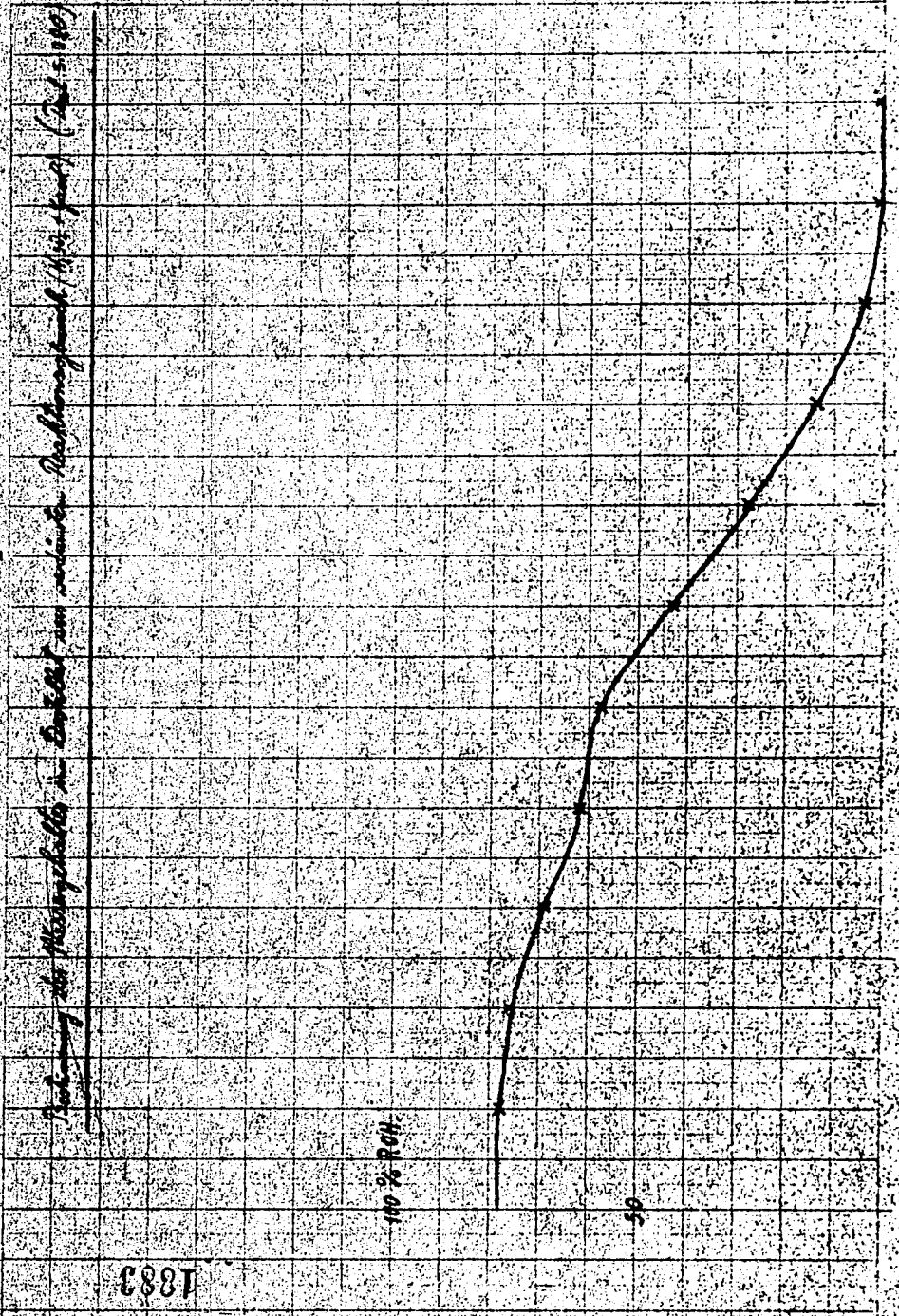
1883

Bestimmung der Absorption des Kupferoxydhydrats in verdünnter Kupferlösung (Zahl 5. 1883)

100 % R.H.

50

0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 cm. Dufelt



Die Temperatur steigt dann rasch auf 30-37°, das Temperaturintervall, in dem die Siedepunkte der azeotropen Gemische von iso-Propylalkohol-Wasser und sek.-Butylalkohol-Wasser liegen (vgl. einarstellung der Alkohole). So langsam erfolgt ein langsamer Anstieg der Temperatur bis 100°. Die Menge des Alkohols im Destillat läßt sich durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat bestimmen. Sie nimmt bis zum Siedepunkt des Wassers kontinuierlich ab, falls man nicht durch ein scharfe Fraktionierung eine genaue Trennung herbeiführt (s. Abb.).

Einfluß von Beheizungsart und Materialien auf die Olefinabspaltung und Veresterung.

Bei der Destillation des Alkohols aus der verdünnten Säureschicht sind für ein wirtschaftliches Arbeiten drei Punkte von besonderer Wichtigkeit: 1. Die Olefinabspaltung soll weitgehend vermieden werden, 2. die Säureschicht soll möglichst wenig verdünnt werden, um die Kosten für die Konzentrierung der Säure niedrig zu halten, 3. das Verfahren soll kontinuierlich arbeiten.

Diese drei Faktoren sind nicht unabhängig voneinander, die Änderung des einen kann die Änderung des anderen zur Folge haben. Der Zusammenhang zwischen Olefinentwicklung und Säurekonzentration wurde bereits auf Seite besprochen. Man kann aber auch bei gleichen Säurekonzentrationen durch verschiedenartige Beheizung große Unterschiede in der Olefinabspaltung erhalten. Die Versuche zeigten immer wieder, daß bei lokaler Überhitzung eine erhöhte Olefinentwicklung zu beobachten war.

Besonders auffallend war die Olefinabspaltung, als die elektrisch beheizten Tauchglieder aus Quarzglas benutzt wurden. Die Zersetzung war hier soweit gegangen, daß sich auf den Tauchsiedern Kohlenstoff abgeschieden hatte.

Auch bei Beheizung des kondensierenden Dampfes von 9 und 1,5 atm fand man große Unterschiede (vgl. Versuche 36-41 v. Tabelle)

Dagegen war ein Einfluß von festen Kontaktmaterialien wie Bleischlack, Platinschnitzeln, Tonscherben und Silikasteinen nicht festzustellen. Auch die Schichthöhe war ohne Einfluß auf die Olefinabspaltung.

Besonders eingehende Versuche wurden mit direktem Wasserdampf durchgeführt, da sich bei dieser Beheizungsart leicht jede Überhitzung vermeiden läßt. Außerdem wird die Kondensation des Wasserdampfes ein Ansteigen der Säurekonzentration während der Destillation verhindert. Die Versuche wurden in einem Glaskolben durchgeführt, der Dampf wurde in einem Dampftopf mit aufgesetztem Steigrohr entwickelt.

In mehreren Versuchen (Tabelle 7) wurde die Estermenge variiert, um festzustellen, ob bei Verwendung größerer Mengen leichter Überhitzung möglich ist.

Tabelle Nr.

Versäufung mit direktem Wasserdampf.

Vers. Nr.	% H ₂ SO ₄ in ein-gosch-ten Ester	Menge in der d. un- verd. Esters g	Ester vor d. Anhei- 10° gekühlt	Ester mit d. Brenner auf 60° vorge- wärmt	Versäufungskol- ben in Esser- bad bei 100°	Bestil- lations- geschwin- digkeit Ester/min.	abgespal- tenes Ole- fin % von Einsatz	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	30	28,9	240		+	+	4,9	1,4
2	30	28,6	240				9,6	2,2
3	30	24,6	720		+	+	5,0	2,2
4	40	24,5	240				2,5	2,0
5	40	36,3	240				6,7	1,7
6	40	35,0	240				6,3	2,4
7	40	33,6	240				6,9	3,4
8	40	38,6	480				11,2	7,9
9	40	34,4	960				8,3	10,2
10	40	36,1	960		+	+	7,9	15,4
11	40	32,0	240	+			4,0	2,2
12	40	20,1	240		+	+	2,9	4,9
13	40	37,7	240		+	+	6,7	4,4
14	40	36,5	240		+	+	8,5	9,3
15	50	46,0	250				7,1	16,8

Außerdem ist bei großen Mengen wegen der geringeren Wärmeverluste eine geringere Verdünnung der Säure, damit aber eine stärkere Olefinentwicklung zu erwarten. Um die Wärmeverluste durch Abstrahlung ganz auszuschalten, wurde in einigen Fällen der Kolben in ein Wasserbad von 100° gesetzt. Die Kondensation von Wasserdampf während des Anheizens konnte dadurch zurückgedrängt werden, daß der Kolben vor dem Einleiten des Dampfes mit einem Bunsenbrenner auf 60° vorgewärmt wurde. Auf der anderen Seite wurde versucht, die Verdünnung der Säure während des Anheizens durch vorherige Abkühlung des Gemisches zu begünstigen. Als Maß für die Geschwindigkeit des Dampfeinleitens wurde der Quotient aus der angewandten Menge unverdünnten Esters und aus der Versuchzeit gebildet (Spalte 8 in Tab.)

Tab. 8

Verseifung in Kaskadenanordnung.

Ester Destillat

Zeit Zufluss Dichte & H₂O, g ROH Destill. Temp. Dichte Abfluß
cm³/h 15° C pro Std. pro Std. Kolben 20° C ccm/h
1 2

9 ³⁰	10 ³⁰	11 ³⁰	12 ³⁰	13 ³⁰	14 ³⁰	15 ³⁰	16 ³⁰	17 ⁰⁰
0	2000	1850	2000	2000	2000	2000	2000	-
1,197	"	"	"	"	"	"	"	"
765	765	710	765	765	765	765	765	-
275	275	254	275	275	275	275	275	1904 g = 1420 g Olefin
97	91	88	87,5	87	87	88	89,5	98,5
99	98	98	98	97,5	97	98	98	98,5
0,842 oben 0,968 unten	180 oben 350 unten	325 oben 35 unten	0,862 0,851 0,873 0,858	457 426 538 467				

ausgewulz. Alkohol Vol. Dichte

g ROH pro Std. v. Eins. ccm/h

Abfluß Dichte ccm/h

ROH u. s. o. H₂O, g H₂O, g

Abfluß Dichte ccm/h

Abfluß Dichte ccm/h

37,4	0,809	16	58,2	930	1,118	16,7	10,3	174
66,5	0,798	188	74,1	2320	1,151	11,0	17,6	415
70,3	0,797	256	81,1	2560	1,172	10,7	21,2	517
76,8	0,794	260	94,5	2520	1,181	10,0	23,0	533
67,2	0,802	230	89,7	1800	1,187	10,0	25,2	745
75,0	0,798	279	101,4	2460	1,192	10,5	25,5	548
69,8	0,798	276	100,3	2555	1,197	10,9	27,0	820
37,7	0,807	97	-	245	1,198	11,1	27,3	79
			1806 g					
			95 %					

Unverdünnter Ester: 58,9 % H₂O, D = 1,366
21,2 % ROH

Verdünnter Ester: 32,0 % H₂O, D = 1,197
11,5 % ROH

Oberes Gefäß: 2430 ccm Inhalt

Unteres Gefäß: 2340 ccm Inhalt

Wasserverbrauch: 7670 ccm = 4,0 kg Dampf/kg ROH-Einsatz
(mit Anheizen)

Dampfverbrauch zum Anheizen:

Olefinverlust als Gas: 1040 g = 0,5 kg / kg ROH

2,7 % vom Einsatz

ROH in der Messur: 40,7 g = 1,5 % v. Einsatz

Zulauf abgestellt

eine Gegenüberstellung der Versuche 1 und 3 mit 30 % H_2SO_4 im verdünnten Ester zeigt, daß die größere Estermenge einen größeren Prozentsatz an Olefin abspaltet. Noch deutlicher ausgeprägt ist dieser Unterschied bei Verwendung von 40 % igem Ester (Vers. 5, 6 u. 9). Die Schwefelsäurekonzentrationen in den Restsäuren unterscheiden sich so wenig, daß sie die verschieden starke Olefinabspaltung nicht erklären können. Ein Vergleich der Versuche 4-7 u. 12-14 weist darauf hin, daß die Olefinverluste durch Überhitzung gesteigert werden.

Durch Verdünnen mit Wasser wurde das Destillat auf Polymerbenzin untersucht. Es zeigte sich, daß das Destillat benzinfrei war, nachdem 35-50 % des gesamten Alkohols abdestilliert waren (Näheres über Abscheidung von Polymerbenzin durch Verdünnen mit Wasser vgl. Abschnitt III B 4b β).

Bei Beheizung mit direktem Wasserdampf läßt sich die Destillation leicht kontinuierlich durchführen. Nach den ersten erfolgreichen Versuchen mit einer aus fünf Böden zusammengesetzten Waschkolonnen, bei der aber nur ein Durchsatz von höchstens $\frac{1}{2}$ Liter verdünnten Esters möglich war, wurde eine einfache Kaskadenapparatur aus 2 Glaskolben zusammengestellt (Abb. 16).

Der Verlauf einer Kaskadenverseifung ist in der nachfolgenden Übersicht wiedergegeben (Tab. 8).

In mehreren Versuchen wurde die Säurekonzentration und die Durchflußgeschwindigkeit verändert. Tab. 9 zeigt, daß es möglich ist, den gesamten Alkohol bis auf rund 1 % aus der Säure zu entfernen. Um die Olefinabspaltung auf höchstens 2-3 % zu halten, soll die H_2SO_4 -Konzentration im zufließenden Ester nicht über 30 % betragen. Die Menge des eingesetzten Alkohols wurde durch eine Parallelverseifung im Glaskolben bestimmt. Der Ester wurde zuvor auf 20 % H_2SO_4 verdünnt. Bei einem Durchsatz von 4 Ltr./Std. und einem Gesamtfassungsvermögen der Apparatur von rund 5 Ltr. berechnet sich eine Verweilzeit von 75 Minuten.

Tabelle 9

Verseifung in Kaskadenanordnung.

Nr.	H_2SO_4 im einge- setzten Ester	Esterdurch- satz L/h	mittl. % -gehalt der Rest- säure	Prozent vom ein- gesetz- ten Ole- fin	Prozent v. einge- setzten Ole- fin als abgespal- ten	Prozent v. einge- setzten Ole- fin insgesam- t wieder gefun- den
1	32,0	2	26	2,5	2,7	100
2	37,4	2	32	1,5	8,8	113
3	38,5	4	35	1,2	10,4	110
4	32,8	4	31	0,8	5,8	113

In den Gefäßen und den Rohrleitungen setzen sich nach längerem Betrieb kleine Mengen einer Teerartigen Substanz ab, die auf der Flüssigkeit schwimmen.

Es wurde bisher gezeigt, daß die Olefinabspaltung von der Schwefelsäurekonzentration und von der Art der Beheizung abhängig ist. Es war von Wichtigkeit, festzustellen, ob es auch Katalysatoren gibt, die die Olefinabspaltung bei der Destillation der Alkohole aus verdünnter Schwefelsaurer Lösung beschleunigen. Wie bereits angedeutet, wurden die Substanzen, die im Verlaufe einer technischen Darstellung zur Einwirkung auf das verdünnte Reaktionsgemisch gelangen können, ausprobiert: "Silica"-steine, Steinverkleidung des Ruhrchemiekessels, Destillationschlamm aus dem Ruhrchemiekessel (größtenteils Eisensulfat), Blei als Gefäß, Blei in leitender Verbindung mit Platin u. Bleispäne. Es ergab sich, daß die genannten Materialien ohne Einfluß auf die Olefinabspaltung sind. (Einzelheiten siehe im Bericht über "Ausbeutebestimmung bei der Aufarbeitung von Reaktionsgemisch aus 75 %iger Schwefelsäure und Gasol" im Anhang.) + vgl. S. 19a

III B 2 Destillation (verseifend) aus alkalischer Lösung.

Literaturen, oben weisen daraufhin, daß die Aufarbeitung in alkalischer Lösung gegenüber der Aufarbeitung in saurer Lösung mitunter Vorteile bietet. Dieses dürfte erstens dann der Fall sein, wenn dadurch die Neutralisation gewonnene Sulfat noch weitere Verwertung finden soll, wie z.B. das Ammoniumsulfat bei der Neutralisation mit Ammoniak (C.1927 I 178⁺). Ferner kommt die alkalische Aufarbeitung bei der Gewinnung tertiärer Alkohole zur Anwendung, da tertiäre Alkohole beim Destillieren mit verdünnter Säure leichter als primäre und sekundäre Alkohole zur Olefinabspaltung und Polymerisatbildung neigen.

Bei sekundären Alkoholen zeigten beide Aufarbeitungsweisen einen nur unwesentlichen Unterschied in der Alkoholausbeute, wie aus einem Reaktionsprodukt, in dem das Isobutylen schon bei der Absorption polymerisiert war, gezeigt werden konnte. Bei saurer Aufarbeitung (20 % H_2SO_4) betrug die Olefinabspaltung 1,1 %, bei alkalischer nur 0,4 % der absorbierten Olefinmenge. Die Olefinabspaltung ist bei alkalischer Aufarbeitung also geringer und somit die Ausbeute an Alkohol größer. (vgl. Abschnitt III A 2b).

19a

1899

)+

Das bei der Verseifung entweichende Gas besteht hauptsächlich aus n-Butylen, wie aus der Analyse eines aus der Kaskadenapparatur erhaltenen Gases hervorgeht:

CO ₂	5,2 %
C ₃ H ₆	11,6 %
i-C ₄ H ₈	0,0 %
n-C ₄ H ₈	82,6 %
CnH _{2n+2}	1,1 %

Der aus der Kaskaden gewonnene Kobalt war schwach gelb gefärbt. Durch Waschen der Alkoholdämpfe mit 37 %iger Natronlauge bei etwa 125° erhielt man einen wasserhellen Alkohol. In der Lauge blieben geringe Mengen eines braunen flockigen Rückstandes, der sich zu festen Klumpen zusammenballte. Ein Verlust an Alkohol als Folge einer chemischen Reaktion trat nicht ein. In der Natronlauge war keine Schaumbildung festzustellen. Es trat kein merklicher Verbrauch an Natronlauge ein.

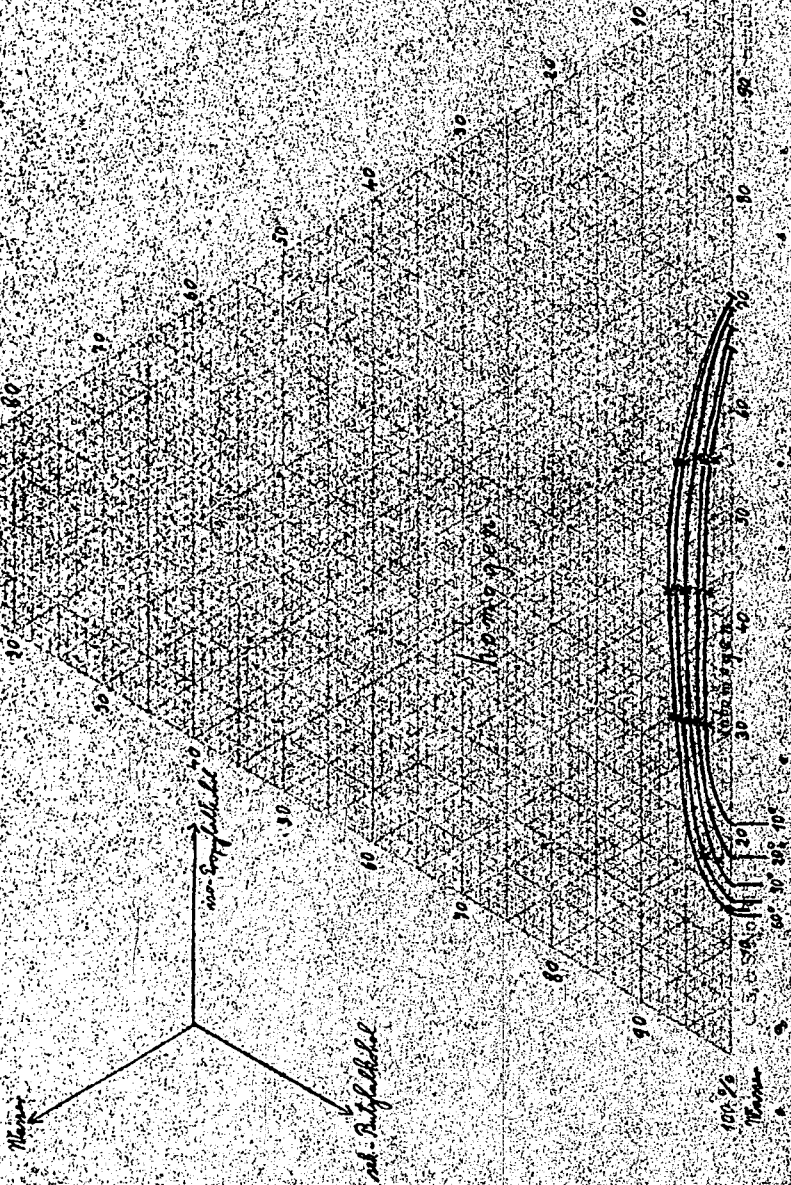
III B 3 Aufarbeitung des Rohalkohols.a) Schichtbildung bei Gegenwart von Polymerisat, Dreieckdiagramme.

Als Rohalkohol wurde das bei der Destillation aus verdünnter schwefelsaurer Lösung übergehende Destillat bezeichnet. Es enthält ausser iso-Propylalkohol und sek.-Butylalkohol noch wechselnde Mengen Wasser und Polymerbenzin. In Gegenwart geringer Wassermengen ist das Destillat homogen, bei Anwesenheit größerer Wassermengen bilden sich zwei Schichten, das gilt ebensowohl bei Gegenwart als bei Abwesenheit des Polymerbensins, doch ist die Neigung zur ~~stärkeren~~ Entmischung in Gegenwart von Polymerbenzin viel stärker. Bei Abwesenheit des Polymerbensins genügten in allen Fällen 7 % iso-Propylalkohol im Gemisch zur Homogenisierung. Die Schichtbildung ist von der Menge der im System vorhandenen Komponenten und von der Temperatur abhängig. Sie beginnt mit der Trübung des vorher klaren, homogenen Reaktionsgemisches. Durch Bestimmung der Trübungspunkte ist es also möglich, die Existenzgebiete der homogenen Phasen festzulegen. Versuche zur Festlegung der Existenzgebiete wurden mit Gemischen von iso-Propylalkohol, sek.-Butylalkohol, Wasser und iso-Propylalkohol, sek.-Butylalkohol, Wasser, Polymerbenzin durchgeführt. Das Polymerbenzin machte ungefähr 5, 10 und 20 % des Gesamtgemisches aus. Bei allen Versuchen wurde zu dem anfangs homogenen Gemisch von bekannter Zusammensetzung aus iso-Propylalkohol und sek.-Butylalkohol oder iso-Propylalkohol, sek.-Butylalkohol und Benzin aus einer Burette solange Wasser zutropft, bis eine Trübung eintrat und dann die Wassermenge abgelesen. Dabei wurde die Temperatur des Gemisches konstant gehalten. Der bei den Versuchen verwendete iso-Propylalkohol stammte von Marok ($d^{25} = 0,872$), der sek.-Butylalkohol war aus Rohalkoholgemisch durch doppelte Fraktionierung gewonnen worden ($d^{25} = 0,803$, $n_D^{25} = 1,3951$, $CHZ. 763$). Das angewandte Polymerbenzin hatte bei 26° die Dichte 0,723. Die Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden 4 Tabellen und den entsprechenden 4 graphischen Darstellungen in Dreieckdiagrammen wiedergegeben: ~~Siehe~~

1892

Teilungsschritte von Gewinden aus der Spindelstellung
mit Spindelstellung

Abb. 17



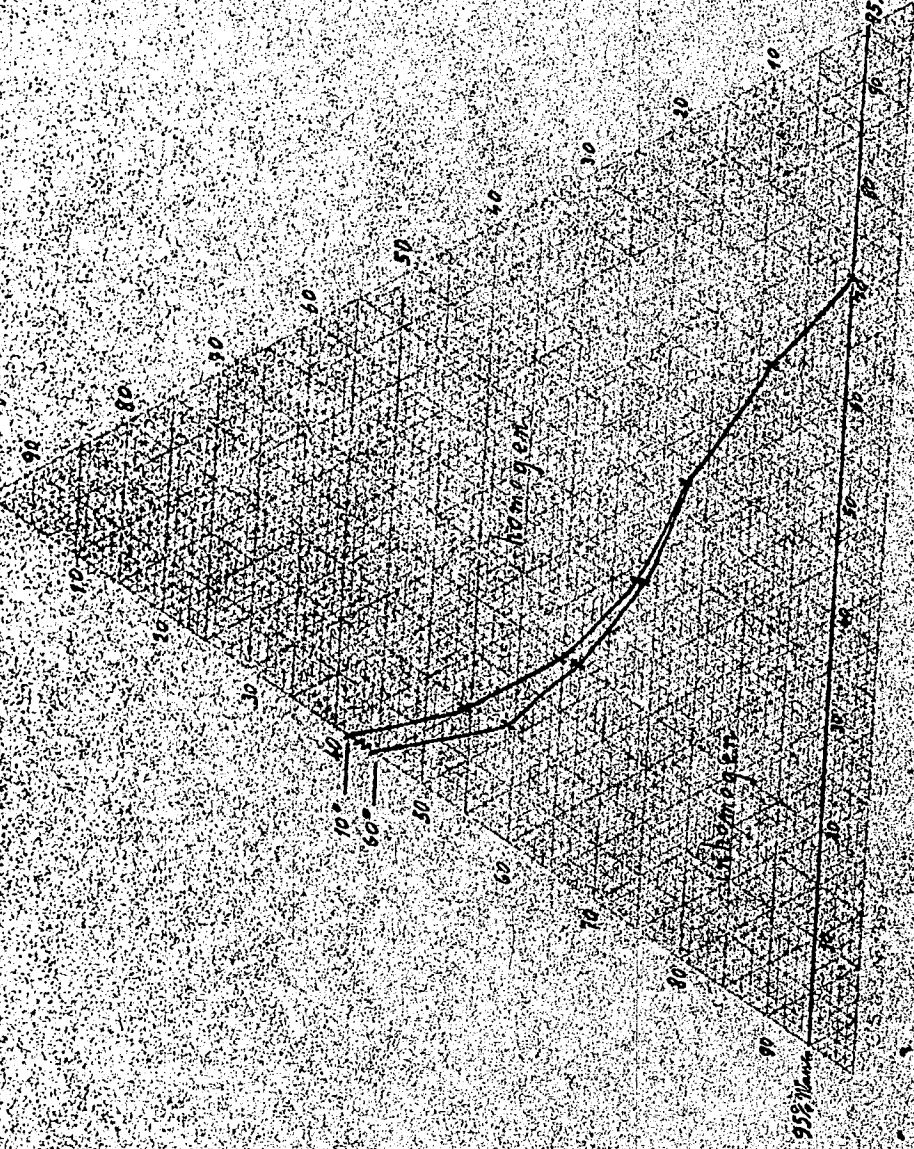
Trübungs-(Entmischungs)-punkte von Wasser-*sek.*-Butylalkohol-*iso*-Propylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	%-Gehalt an:
1	21,7	18,6	16,0	14,3	13,7	13,3	<i>sek.</i> -Butylalkohol
	78,3	81,4	84,0	85,7	86,3	86,7	Wasser
2		17,2	17,1	17,0	16,9		<i>sek.</i> -Butylalkohol
		81,2	80,3	80,0	79,6		Wasser
		1,6	2,6	3,0	3,5		<i>iso</i> -Propylalkohol
3	29,4	29,1	28,8	28,6	28,4	28,5	<i>sek.</i> -Butylalkohol
	68,0	67,2	66,6	66,1	65,7	65,6	Wasser
	2,6	3,7	4,6	5,3	5,9	5,9	<i>iso</i> -Propylalkohol
4	41,6	41,1	40,5	40,1	39,8	39,7	<i>sek.</i> -Butylalkohol
	55,6	55,0	54,3	53,5	53,2	53,1	Wasser
	2,8	3,9	5,2	6,4	7,0	7,2	<i>iso</i> -Propylalkohol
5	54,4	53,7	53,7	52,5	51,0	52,0	<i>sek.</i> -Butylalkohol
	43,7	43,2	43,2	42,1	41,9	41,9	Wasser
	1,9	3,1	3,1	5,4	6,1	6,1	<i>iso</i> -Propylalkohol
6	65,7	67,6	69,2	70,5	70,5	70,5	<i>sek.</i> -Butylalkohol
	34,3	32,4	30,8	29,5	29,5	29,5	Wasser

Abb. 18

Trichoglyphen von *Parasitica* mit 10% *Trichoglyphen* und 5% *Parasitica*

85% in *Trichoglyphen*



95% in *Trichoglyphen*

Trichoglyphen

95% in *Trichoglyphen*

Tabelle 11

1895

Trübungs(Entmischung)-Punkte von sek.-Butylalkohol-Wasser-Benzin
 iso-Propylalkohol-Gemisch bei verschiedenen Temperaturen
 (5-6 % Polymerbenzin)

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	%-Gehalt an:
1	41,8	42,7	43,4	44,3	44,3	nicht	Wasser
	4,9	4,9	5,0	5,1	5,1	ausge-	Benzin
	53,3	52,4	51,6	50,6	50,6	führt	iso-Propylalkohol
2	9,5	9,6	9,8	10,0	10,2	10,4	sek.-Butylalkohol
	44,7	45,4	46,2	47,0	48,0	48,6	Wasser
	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	Benzin
3	40,5	39,6	38,5	37,4	36,1	35,2	iso-Propylalkohol
	19,5	19,7	19,9	20,0	20,0	20,1	sek.-Butylalkohol
	45,0	45,6	45,9	46,0	46,2	46,4	Wasser
4	6,3	6,4	6,4	6,5	6,5	6,5	Benzin
	29,2	28,3	27,8	27,5	27,3	27,0	iso-Propylalkohol
	31,2	31,3	wie bei 20°			31,4	sek.-Butylalkohol
5	41,3	41,8	"	"	"	41,9	Wasser
	6,2	5,9	"	"	"	5,9	Benzin
	21,3	21,0	"	"	"	20,8	iso-Propylalkohol
6	42,9	1	-	60°	gleichbleibend		sek.-Butylalkohol
	34,5	"	"	"	"	"	Wasser
	5,6	"	"	"	"	"	Benzin
7	17,0	"	"	"	"	"	iso-Propylalkohol
	58,8	"	"	"	"	"	sek.-Butylalkohol
	27,6	"	"	"	"	"	Wasser
8	5,0	"	"	"	"	"	Benzin
	8,6	"	"	"	"	"	iso-Propylalkohol
	71,5	71,7	71,8	wie bei 30°		"	sek.-Butylalkohol
9	23,1	22,9	22,8	"	"	"	Wasser
	5,4	5,4	5,4	"	"	"	Benzin

Frühungsgebiete von Gänsechen aus im Bergschicht, Mauer, etc. Bergschicht und 90% Benzol
Abb. 19

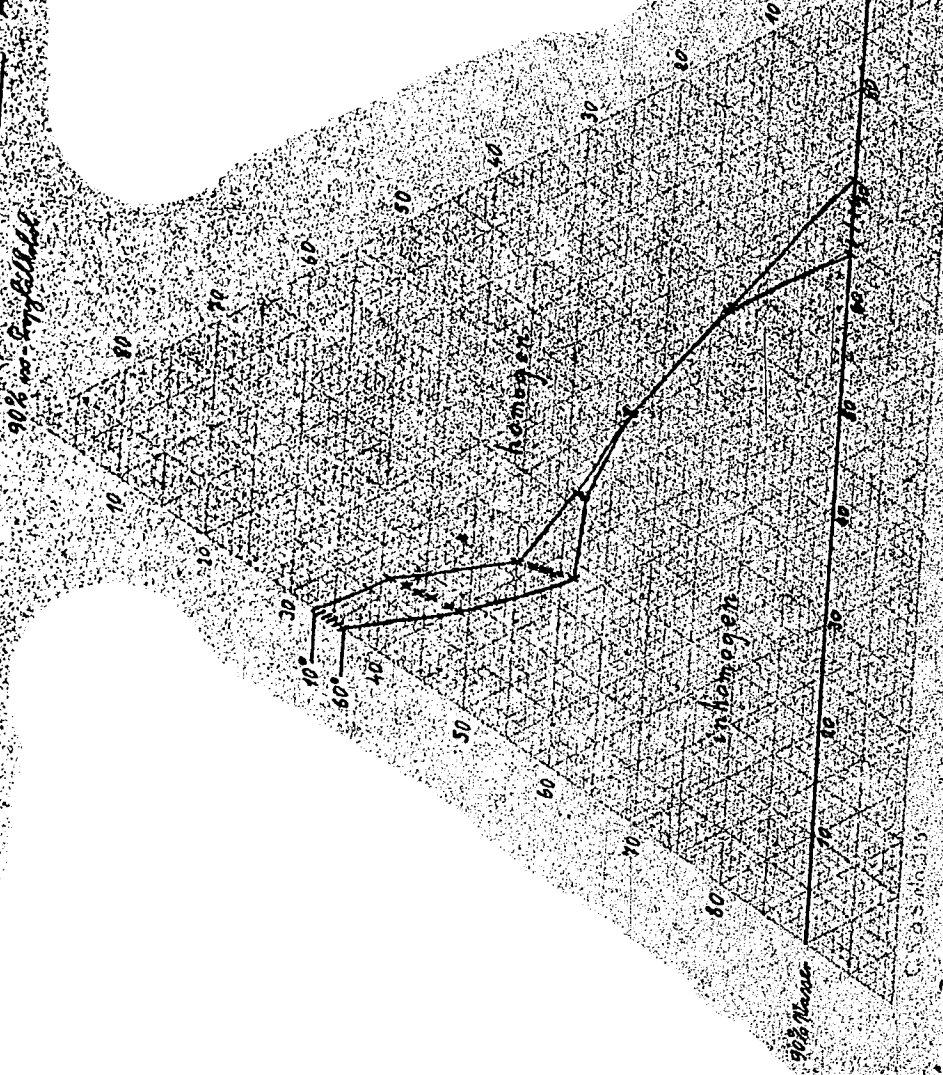


Tabelle III 12

1897

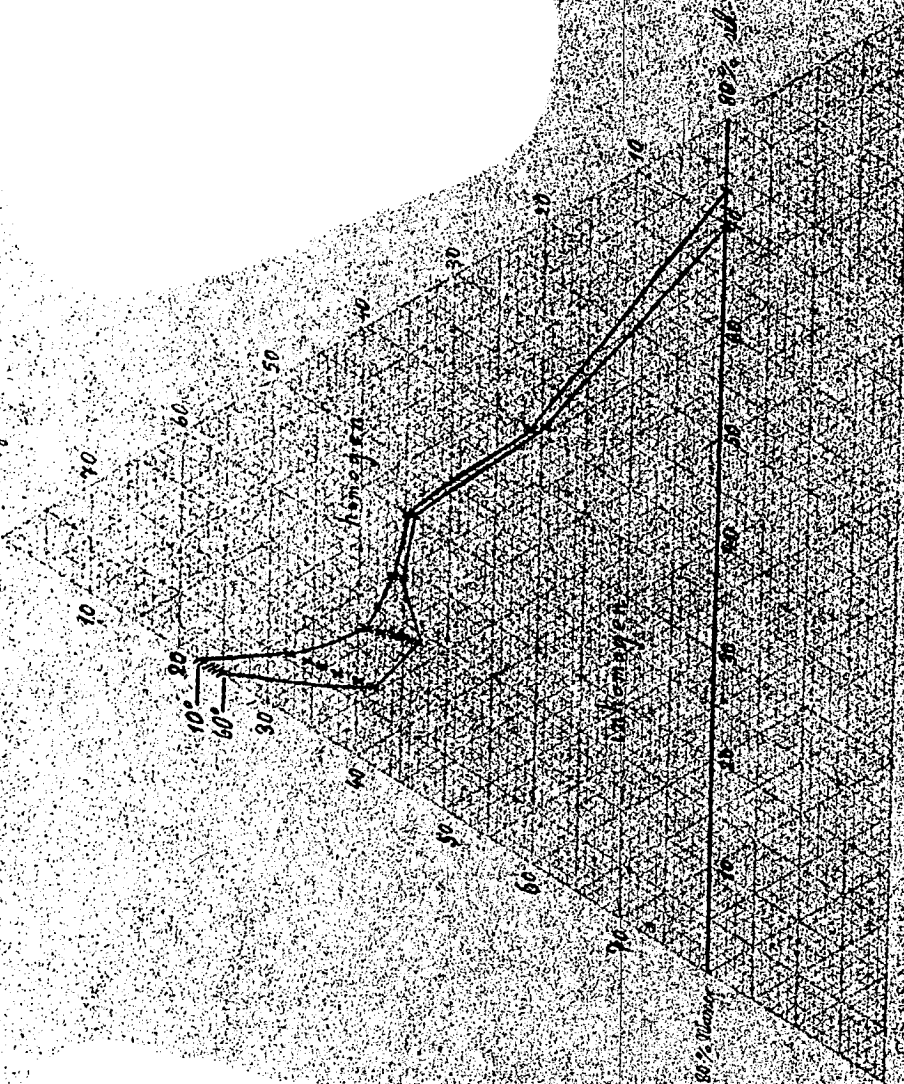
Trübungs(Entmischungs)-Punkte von sek.-Butylalkohol-Wasser-Benzin-iso-Propylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (9-12 % Polymerbenzin)

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	%-Gehalt an:	
1	32,9	33,4	34,1	34,7	nicht ausgeführt		Wasser	
	9,5	9,6	9,8	10,0			Benzin	
	57,6	57,0	56,1	55,3			iso-Propylalkohol	
2	7,2	7,5	7,7	8,0	8,3	8,6	sek.-Butylalkohol	
	33,8	35,1	36,4	37,5	39,3	40,3	Wasser	
	10,4	10,7	11,1	11,5	12,0	12,3	Benzin	
	48,6	46,7	44,8	43,0	40,0	38,8	iso-Propylalkohol	
3	17,5	16,6	17,9	17,1	18,3	17,8	18,1	sek.-Butylalkohol
	40,5	38,4	41,3	39,4	42,3	40,4	42,2	Wasser
	8,8	10,3	9,6	9,9	9,2	11,0	9,2	Benzin
	33,2	34,7	31,8	32,5	30,2	29,8	29,9	iso-Propylalkohol
4	26,2	26,4	wie bei 20°		26,5		sek.-Butylalkohol	
	34,9	35,3	"	"	"	35,4	Wasser	
	9,7	9,8	"	"	"	9,8	Benzin	
	29,2	28,5	"	"	"	28,3	iso-Propylalkohol	
5	36,9	wie bei 10°					sek.-Butylalkohol	
	29,7	"	"	"			Wasser	
	9,8	"	"	"			Benzin	
	23,6	"	"	"			iso-Propylalkohol	
6	52,0	52,5	wie bei 20°				sek.-Butylalkohol	
	24,6	24,5	"	"	"		Wasser	
	9,4	9,5	"	"	"		Benzin	
	14,0	13,5	"	"	"		iso-Propylalkohol	
7	71,4	69,4	68,3	67,0	65,6	64,7	sek.-Butylalkohol	
	17,9	20,2	21,4	22,9	24,6	25,6	Wasser	
	10,7	10,4	10,3	10,1	9,8	9,7	Benzin	

Trübungspunkte von Gemischen aus vier- und fünfprozentigem Wasser, sechs- und fünfprozentigem und zehnpromentigem Benzol

Abb. 20.

80% 100-Prozentigkeit



1898

118

13
 Tabelle #

1899

Trübungs(Entmischungs)-Punkte von sek.-Butylalkohol-Wasser-Benzin-
 iso-Propylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen
 (16-20 % Polymerbenzin)

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	%-Gehalt an:
	22,2	25,7	22,1	26,1	23,4	26,5	23,5
1	15,7	16,3	19,2	16,9	16,6	18,2	20,1
	59,1	58,0	57,9	57,3	56,7	56,0	55,5
	5,7	6,0	6,3	6,6	7,0	7,3	7,3
2	26,8	25,2	29,7	31,2	33,1	34,4	34,4
	16,3	17,0	17,9	18,8	19,9	20,7	20,7
	51,2	48,8	46,1	43,4	40,0	37,6	37,6
	12,3	12,9	13,4	13,7	13,8	14,0	14,0
3	23,5	29,8	30,8	31,6	32,0	32,5	32,5
	16,8	17,6	18,2	18,6	18,9	19,2	19,2
	42,4	39,7	37,6	36,1	35,3	34,3	34,3
	18,7	19,0	wie	bei	20°		
4	25,0	25,4	"	"	"		
	19,8	20,7	"	"	"		
	36,5	35,4	"	"	"		
	25,0	25,2	25,2	25,3	wie	bei	30°
5	20,1	20,3	20,3	20,4	"	"	"
	18,6	18,7	18,7	18,8	"	"	"
	36,3	35,8	35,8	35,5	"	"	"
	39,9	40,4	40,5	40,6	40,8	40,9	40,9
6	18,8	19,0	19,1	19,1	19,2	19,2	19,2
	19,1	19,4	19,5	19,5	19,6	19,6	19,6
	22,2	21,2	20,9	20,8	20,4	20,3	20,3
	73,2	71,5	71,5	71,5	69,8	69,8	69,8
7	7,3	9,5	9,5	9,5	11,6	11,6	11,6
	19,5	19,0	19,0	19,0	18,6	18,6	18,6

III B 3b Abtrennung der Hauptmenge des Polymerisats durch Verdünnung mit Wasser.

Bei Steigerung des Wassergehaltes über den Trübungspunkt (= Entmischungspunkt) hinaus, wird die obere Schicht immer kleiner. Da die Alkohole sich in Wasser besser lösen als das Benzin, kann man auf diesem Wege zu einer bestmöglichen Trennung des Benzins von der Alkohol-Wasserschicht gelangen. Der Verdünnungsgrad, bei dem sich die Hauptmenge des Benzins abscheidet, liegt zwischen 10 und 30 Gew.-% Alkohol. (Näheres über Löslichkeiten von Wasser-Alkohol-Benzinmischungen siehe Löslichkeitsabschnitt).

3c Aussalzen mit Kaliumcarbonat, Aussalstechnik, Löslichkeit von Alkohol in Kaliumcarbonatlösungen

Aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung läßt sich der Alkohol mit Kaliumcarbonat aussalzen. Eine mit Kaliumcarbonat und iso-Propylalkohol gesättigte, wässrige Lösung enthält bei 25° 0,23 % iso-Propylalkohol und 52,67 % K_2CO_3 . Ist die Lösung mit Kaliumcarbonat nicht gesättigt, so vergrößert sich die Löslichkeit des iso-Propylalkohols. Lösungen mit 33,2 % K_2CO_3 enthalten 0,65 % iso-Propylalkohol, mit 25,50 % K_2CO_3 1,93 % iso-Propylalkohol (und mit 0,1 % K_2CO_3 69,6 % Isopropylalkohol. (Landolt-Börnstein Bg III, 637, siehe dort auch noch weitere Zahlen)

Die Löslichkeitsverhältnisse des sek.-~~alkohol~~ Butylalkohols liegen noch günstiger, da sich bereits in 80 Gewichtsteilen reinen Wassers nur etwa 20 Gewichtsteile sek.-Butylalkohol lösen. Eine mit Kaliumcarbonat und sek.-Butylalkohol bei Zimmertemperatur (20°) gesättigte Lösung, enthält außer 52,6 % K_2CO_3 0,1 sek.-Butylalkohol (Löslichkeit von K_2CO_3 in Wasser, siehe Landolt-Börnstein I, 658).

Will man die Alkohole möglichst quantitativ gewinnen, so destilliert man von der Kaliumcarbonatlösung, mit der ausgesalzen wurde, die ersten Anteile ab und salzt abermals aus. Dieses Verfahren ist besonders auch deshalb zu empfehlen, weil man dann beim ersten Aussalzen die Lösung nicht vollständig zu sättigen braucht, und die möglicherweise durch Zugabe von zuviel Kaliumcarbonat entstehende übersättigte, schmierige Flüssigkeit durch Zugabe von wenig Wasser wieder klar kann, wodurch dann die Schichttrennung erleichtert wird.

1901

Trennung der Alkohole.

Zur Trennung der Alkohole geht man von der durch Verseifung des Esters erhaltenen Rohalkohollösung aus, die 65-70 Vol. % Benzinhaltigen und Ätherhaltigen Alkohol enthält. Nach Abschnitt III B 3 b (Seite 35) ist eine Verdünnung auf rund 25 Vol. % zweckmäßig, um die Hauptmenge des Benzins, das auch noch geringe Mengen Äther enthält, als obere Schicht zu entfernen. Beim Verdünnen des Alkohols entweicht Gasol, die obere Schicht enthält noch Gasol und große Mengen Alkohol, die mit Wasser zum großen Teil ausgewaschen werden können. Zahlenmäßig sind diese Verhältnisse für einen genauer untersuchten Fall in der folgenden Übersicht dargestellt.

Tab. 14

Verdünnung von Alkohol zwecks Abtrennung der oberen Schicht.

Wasserfreier Rohalkohol	:	5000 ccm	
Wasserzusatz	:	15000 ccm	
Obere Schicht	:	900 ccm	= 18 % vom Rohalkohol
Rest nach Auswaschen der oberen Schicht	:	160 ccm	= 18 % der anfängl. erh. oberen Schicht = 3,2 % v. Rohalkohol

Gasentwicklung beim Verdünnen des Rohalkohols.

Eingesetzter Rohalkohol (58 Vol. % ROH)	:	9400 ccm	=	5450 ccm	absol. Alkohol
Wasserzusatz	:	10600 ccm	=		
Obere Schicht	:	3100 ccm	=	57 %	vom absol. Alkohol
Gasentwicklung	:	4350 ccm		dh. 80 l	Gas auf 100 l absol. Alkohol

Wasserzusatz zur oberen Schicht

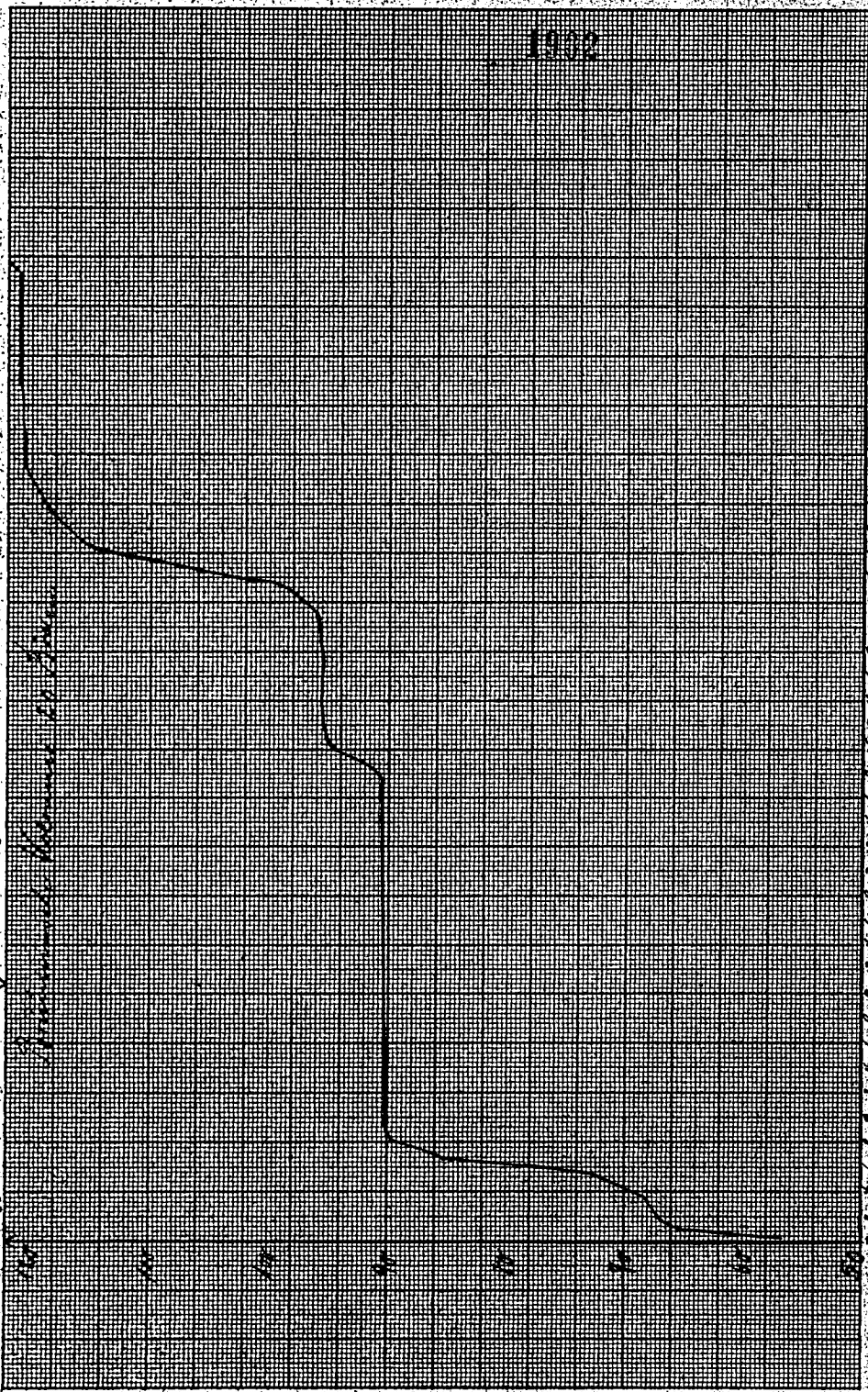
Wasserzusatz zur oberen Schicht	:	3100 ccm	
Gasentwicklung	:	524 ccm	d.h. 17 l Gas auf 100 l obere Schicht

Fort Cambridge

Deshillaton 11

Apr. 21

Pressure of Vapor of Water



0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
→ 1/10 mm pressure

1902

1903

Das Gasol hatte die Zusammensetzung:

	nach Verdünnen des Rohalkohols	nach Wasserzusatz zur oberen Schicht
1-C ₄ H ₈	0,0 %	0,0 %
n-C ₄ H ₈ (+ C ₃ H ₆)	96,0 %	71,4 %
C _n H _{2n+2}	1,6 %	21,8 %

Die mit Wasser ausgewaschene Schicht wurde nach dem Trocknen mit Calciumchlorid in einer Bruunschen Kolonne fraktioniert. Tab. 15 und Abb. zeigen die hierbei gefundenen Fraktionen. *Tab. 15*

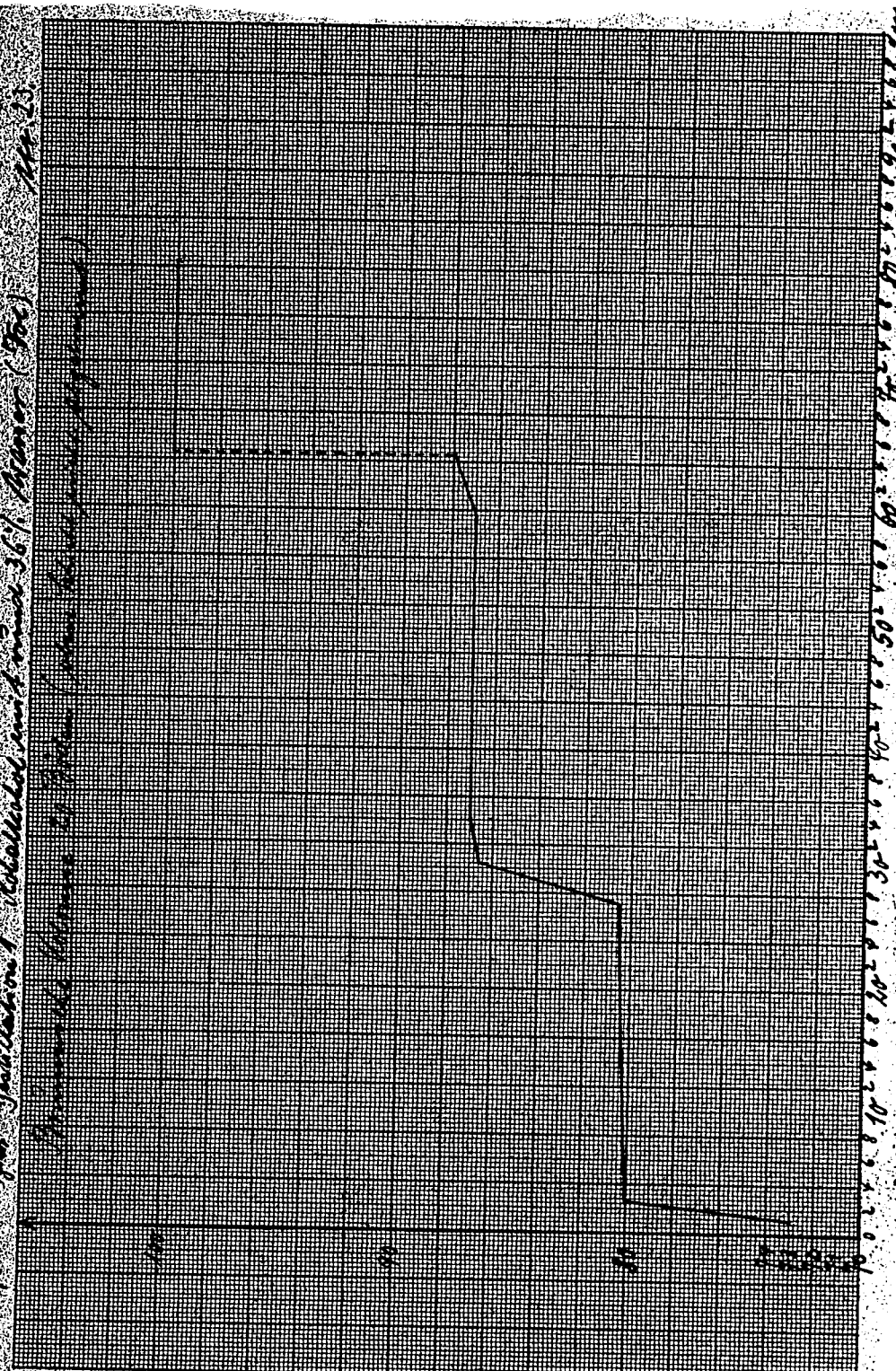
Frakt. Nr.	Temp. uncorr.	Brechungsindex 20 °	Mol. Gew. ungetrock. tre	Dichte 20°	% vom Einsatz einz.	% insges.
1	56,9 67,0				1,9	1,9
2	74,4	1,371	1,371	101	0,728	3,2
3	89,9				3,1	8,2
4	91,2	1,386	1,387	100	0,765	30,2
5	95,4				2,4	40,8
6	96,2	1,383	1,383	112	0,748	10,3
7	120,0				9,9	61,0
8	121,1	1,397	1,397	129	0,766	17,6
9	122,0				0,8	79,4
Rückst.					12	
Verlust					8,6	

Fraktion 2 wurde als Diisopropyläther identifiziert. Fraktion 4 war ein konstant siedendes Gemisch aus 28 % Alkohol und 72 % Isopropylsek. Butyläther. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser bzw. 20 % iger Schwefelsäure enthielt die Substanz noch 16 % Alkohol, der durch Veresterung mit einem Gemisch von höheren Fettsäuren (C₆ - C₁₀) beseitigt werden konnte.

Fraktion 6 ist nahezu reiner Isopropylsek. Butyläther. Dieser Äther ging also bei der Destillation mit sek.-Butylalkohol als konstant

Temp. d. künftige Induktion! Beobachtet und mit 36% Wasser (50%)

Temperaturverlauf d. Wasser (ohne Wasserzirkulation)



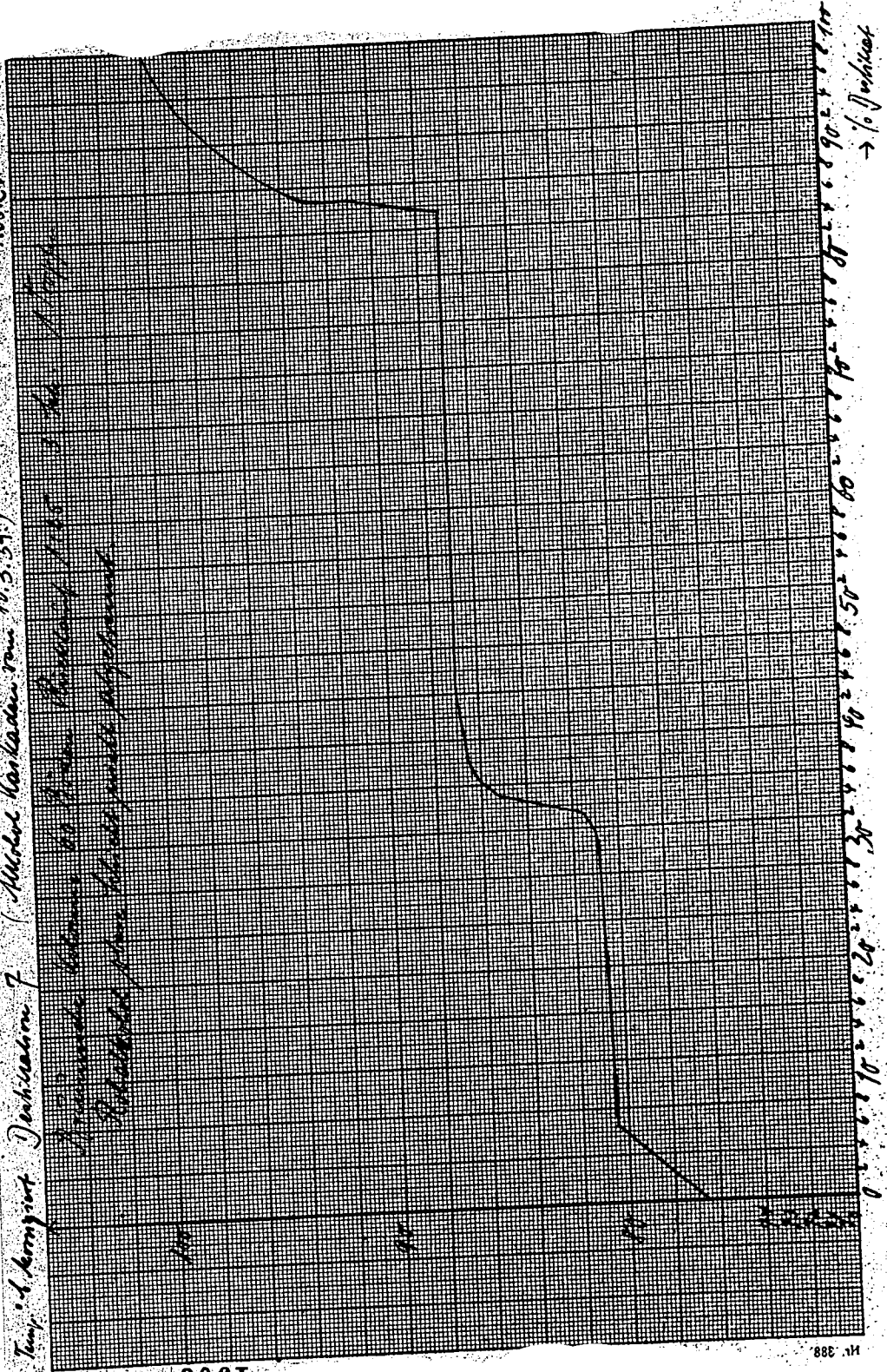
→ % Temperatur

Abb. 24

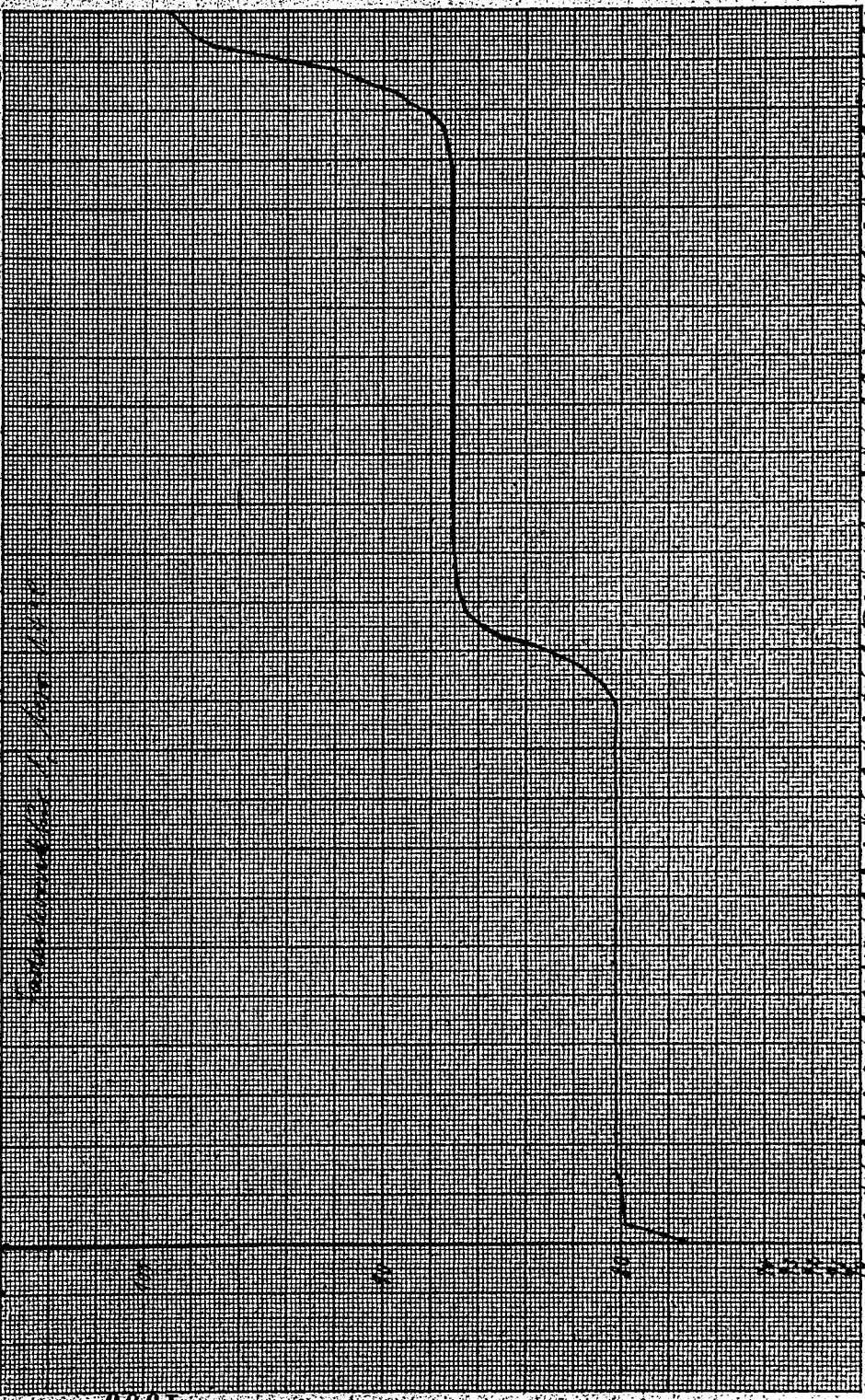
Temp. d. Bergsp. Dichtungsm. 7 (Meteor. Karte von 10.3.39.)

Temperatur

Temperaturkurve des Bergsp. Dichtungsm. 7
auf der Karte von 10.3.39.



Temp. of 9. Methylchloride, Ammonia Nitrate, 60 Boden, 10 no. / 1 Topp. No. 55



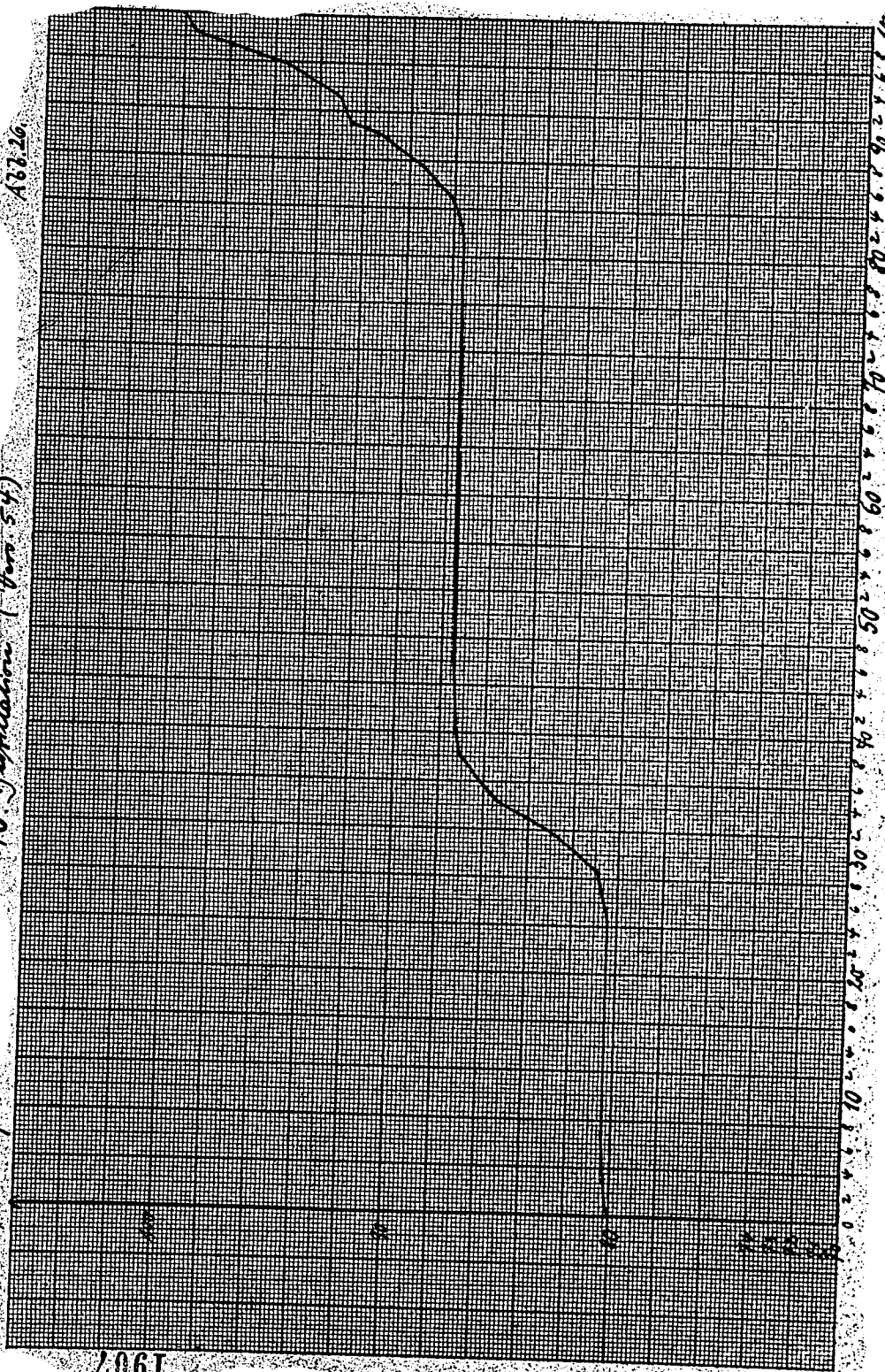
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

→ 100 Percent

Temp. of Air

10. Displacement (Area 54)

A 6.26



% Depth

1907

siedendes Gemisch über (Fraktion 4). Nach Entfernung des Alkohols destillierte dann der überschüssige Äther als Fraktion 6 ab. Fraktion 8 war alkoholfreier Di-sek. Butyläther.

Tab. 16

Eigenschaften der gefundenen Äther.

Substanz	Siedepunkt	Dichte (20°C)	n _D (20°C)	Mol. Gew.	% Gehalt in Rohalkohol
Diisopropyläther	69	0,725	1,3680	102,1	0,14
Isopropylsek. Butyläther	96,4-96,8	0,744	1,3798	116,1	0,79
Di-sek. Butyläther	120-121	0,756	1,3966	130,1	0,60
					1,53

Auch die obere Schicht, die sich beim Verdünnen des Esters abscheidet, (S. 13) enthält Äther und zwar rund 11% Isopropylsek. Butyläther und rund 13% Di-sek. Butyläther.

Rechnet man mit einem Anfall von 0,5 g oberer Schicht auf 100 g Ester (Verdünnung auf 30% H₂SO₄; vgl. S. 13), so würde man aus 100 g Ester insgesamt 0,2 g Äther erhalten. Der aus 100 g Ester gewinnbare Alkohol (ca. 25 g) enthält ca. 0,4 g Äther. aus 100 g Ester erhält man demnach 0,6 g Äther, aus 100 g Gasöl rund 0,75 g Äther.

Zur Fraktionierung der Alkohole im Laboratorium dienten Bruunsche Kolonnen mit 20 bzw. 60 Böden. Durch Destillation eines bekannten Gemisches aus Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol und Wasser wurde festgestellt, daß sich beide Alkohole trennen lassen, daß also azeotrope Gemische der Alkohole untereinander nicht auftreten (Destill. 4 Abb. 11) In der Zwischenfraktion von 86,4 bis 87,5° wurde aus dem durch Ausschützen gefundenen Wassergehalt der Anteil von Isopropyl- und sek. Butylalkohol bestimmt.

Die Abb. 27-26 zeigen in graphischer Darstellung die Ergebnisse von Alkoholdestillationen (Vergl. auch Tab. 17).

Destillation von Rohalkohol mit der Bruunschen Kolonne (20 Böden)

Frakt. nr.	Temp.	Menge ccm	Dichte	H _D	Gew. % H ₂ O	Frakt.	% v. Einsatz einz. insges.
I	67,5	22	0,755 (trocken)	1,3759 (24°)			1,1 1,1
II	73-80	28					1,4 2,5
III 1	80,5	140	0,815		2,0		
2	80,5	50	0,819	1,3780	12,0		
3	80,5	27,5	0,818	1,3780	12,0	Isopropyl- alkohol	24,3 26,8
4	80,5	28	0,819	1,3780	11,9		
5	86,5	114	0,833	1,3817	13,9		5,7 32,5
6	87,0	33	0,859	1,3939	25,4		1,6 34,1
7	87,0	44	0,865	1,3947	25,4		
8	87,0	120	0,866	1,3950	27,8		
9	87,0	90	0,866	1,3950	25,4	Sek. Butyl- alkohol	25,3 59,4
10	87,0	140	0,867	1,3950	24,5		
11	87,0	112	0,861		25,0		
12	87-88	97,5 oben 6 unten	0,964 0,975				5,1 64,5
13	100	Rest 320					16 80,5

Theoretische Zahlen

	67,5	0,725	1,3678 (20°)	Diisopro- pylätber
a	80,4	0,816		
b	82,5	0,785	12,3	Isopropyl- alkohol
a	87,5	0,862		
b	99,5	0,800	27,3	Sek. Butyl- alkohol

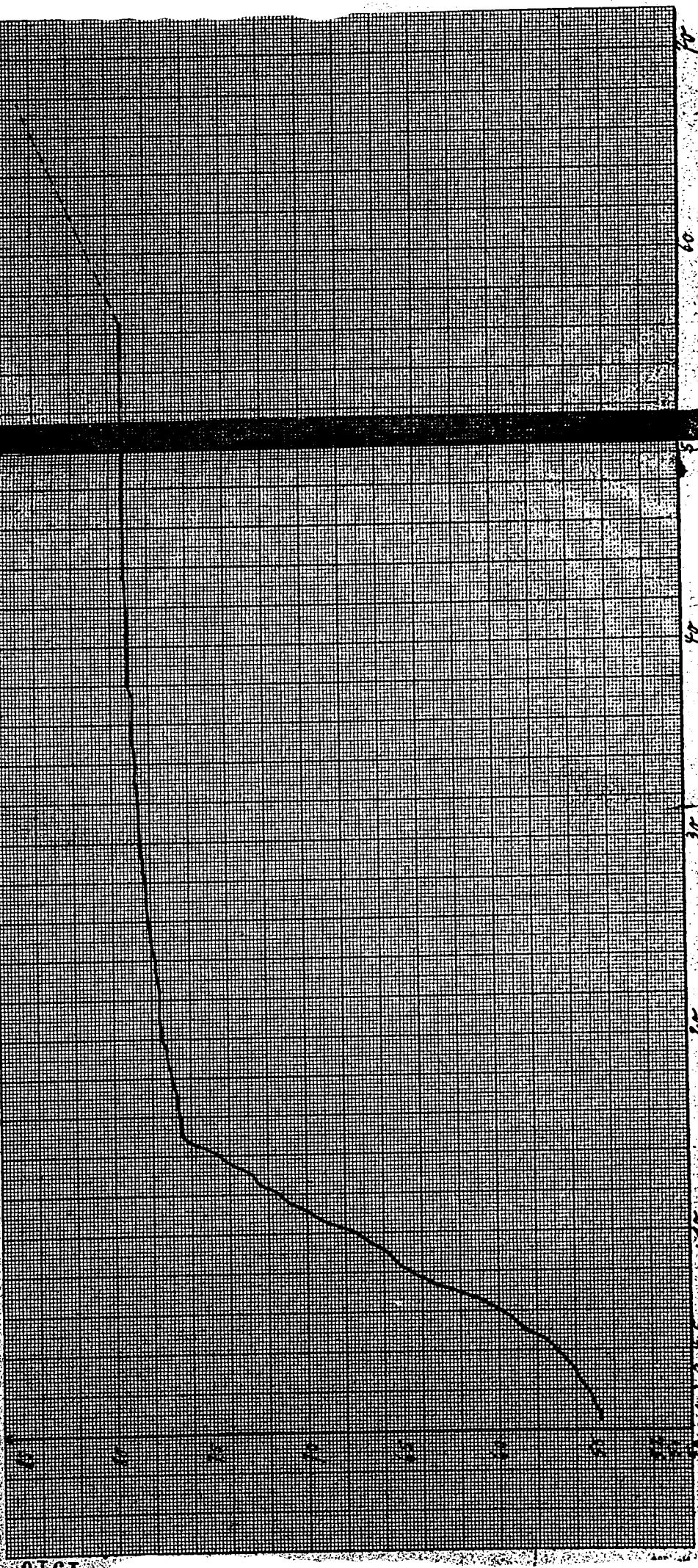
a: Konstant siedendes Gemisch mit Wasser
b: Absoluter Alkohol.

Temp. of lamp

Dr. C. in position No. 1

Yankee - Western

At 2.5

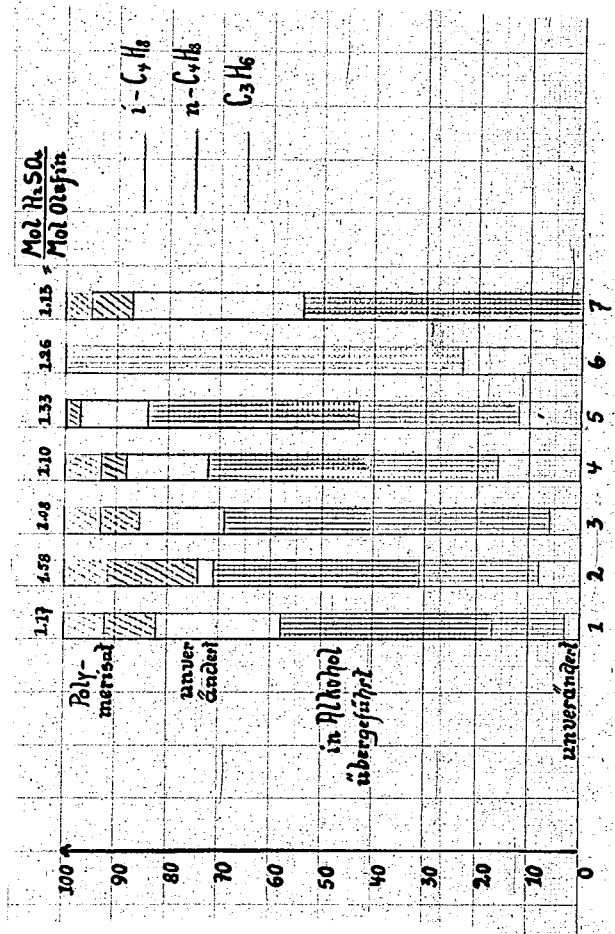


70
60
50
40
30
20
10
0

1910

Ausbeuten an Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol u. Polymerisat. Abb. 28
 (vergl. Tab. 19)

1911



Tab. 18

Des.illation von wasrigen Rohalkohol
analyse einzelner Fraktionen

trockene Substanz

Fraktion	% C	% H	% O
III 2	61,5	13,4	23,3
III 6	66,0	13,7	22,3
Isopropyl-alkohol	62,0	13,5	24,7
sek. Butyl-alkohol	63,0	13,7	22,3

Man erkennt aus den Destillationskurven, dass der Verlauf größer ist, wenn die Oberfläche nicht abgetropft wurde. Außerdem enthält dann auch die gesamte Alkoholfraktion geringe Mengen Benzol, die sich an der Erhebung nach dem Verdünnen mit Wasser erkennen lassen. Nach für Destillation I konnte der Benzolgehalt durch Elementaranalyse nachgewiesen werden. Der Sauerstoffgehalt der Isopropylalkoholfraktion war höher als

den beiden anderen entsprach (Tab. 18). Der Verlauf von mehreren Destillationen wurde geschildert und nach den trockenen mit Kaliumcarbonat in der Sautzenkolonnen fraktioniert. Die Hauptmenge geht bei 77-79° über (Abb. 27). Ausschütteln mit Wasser zeigt, dass die Substanz rund 50% Alkohol enthält. Die zurückbleibende Substanz besteht aus oher. Es handelt es sich hierbei nur um einen geringen Teil der Mengen, die man aus der oberen Schicht des Rohalkohols extrahiert (vgl. S. 38).

Die Ausbeute an Isopropylalkohol und sek. Butylalkohol hangt von der Menge des zur Absorption eingesetzten Gases und von den Abmessungen ab. In Tab. 19 ist das Verhaltenis der eingesetzten Stoffe in Teilen angegeben, die Spalten 4 u. 5 zeigen die Ausbeuten an Isopropylalkohol und Alkohol. In Abb. 28 sind die entsprechenden Werte graphisch dargestellt. Von eingesetzten Propylen werden rund 7-8% in Alkohol ubergeleert, von n-Butylen rund 5-6%. Die Ausbeute an Isopropylalkohol steigt auf rund 70% an, wenn das Isobutylene durch Verabsorption entfernt wurde. Aus der Bilanz von 29 halbtrockenen Versuchsbeispielen bei der Sautzenkolonne ergab sich, dass in oherinstimmung mit diesen Zahlen von dem eingesetzten Butylen 54% von eingesetztem Propylen 75% in Alkohol ubergeleert wurden. (vgl. Anhang). Man kann ein Gas, das außer den Paraffinen nur C₃H₈ bzw. nur i-C₄H₁₀ + n-C₄H₁₀ enthält so betragen die Ausbeuten an Isopropylalkohol bzw. an sek. Butylalkohol in diesem Falle 77 u. 57%.

Tab. 12

Alkoholaubheiten, bezogen auf die eingeetzten Olefine.

Vom eingeetzten Olefin V. Ges. V. eingeß.
sind vorhanden in Gew.-% Olefin- $n-C_4H_8$
Nr. Absorptionsbeding. C_3H_6 - $n-C_4H_8$ 1- C_4H_8 wirts. wurden
wirden polym. polym.

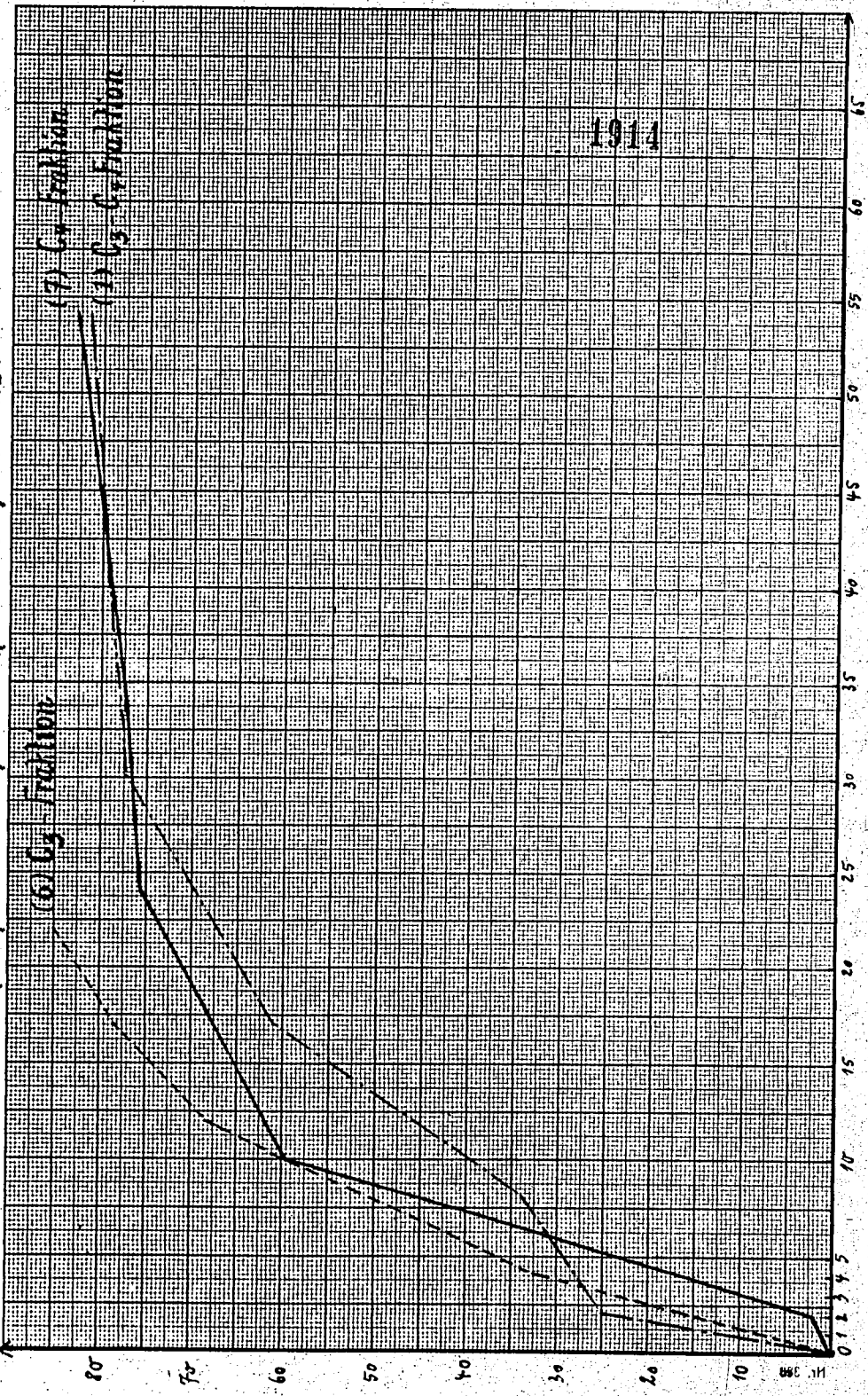
(1)	2	3a	3b	3c	4a	4b	5a	5b	6
1	75%ige H_2SO_4 40°	17,3	74,9	7,8	17,9	13,1	80,8	54,7	79,2
2	" "	40,4	52,5	8,1	14,4	14,1	75,4	55,3	89,9
3	" "	40,4	52,5	7,1	12,0	9,5	85,9	61,6	85,9
4	" "	30,4	61,1	8,5	16,3	12,6	74,9	56,0	83,0
5	" "(nach Vorabs. des 1- C_4H_8)	43,6	56,4	0,0	3,2	5,7	71,6	72,4	87,9
6	75%ige H_2SO_4 40°	100	-	-	0,0	-	77	-	84,9
7	" "	-	94,6	5,4	12,9	7,9	-	57,2	87,6

in Alkohol wurden
umgewandelt
% v. C_3H_6 - % v. $n-C_4H_8$
Einsatz-Einsatz

prozent. be.
nach Gön-
analyse

Prozentuale
Absorption

Absorptionskurven für verschiedene Olefine. Abb. 29.



Minuten

Bei dem Propylenversuch war bei Versuchsschluß der Endwert der Absorption noch nicht erreicht, wie eine Betrachtung der Kurve 6 (Abb. 19) zeigt. Bei der Absorption von Propylen in Abwesenheit von Butylen muß also die erreichbare Ausbeute an Isopropylalkohol über 77 % betragen.

Bei der Absorption von Butylen war zwar kein Propylen, aber noch Isobutylen vorhanden. Die Ausbeute an sek. Butylalkohol ist daher nicht größer als bei den früheren Versuchen.

Die höheren Ausbeuten an Isopropylalkohol erklären sich aus der unter III B 1a erwähnten Tatsache, daß der Ester des Isopropylalkohols unbeständiger ist als der Ester des sek. Butylalkohols und mit Wasser leicht in Isopropylalkohol und Schwefelsäure zerfällt. Auf diese Weise kann sich mit einer gegebenen Schwefelsäuremenge immer wieder Ester und anschließend Alkohol neu bilden. Bei sek. Butylalkohol besteht diese Möglichkeit in viel geringerem Umfange, da der entsprechende Schwefelwasserstoffester zu beständig ist. Auch die Absorptionskurven der Abb. 19 bestätigen diese Tatsache, der erreichbare Endwert für die Propylenabsorption liegt deutlich höher als der entsprechende Wert für die Butylenabsorption.

Die Analysenversuche sind abschließend in Abschnitt IV zusammengestellt.

III B 30 Entwässerung durch azeotropdestillation
mit Benzol.

1916

Der nach der Abtrennung der Hauptmenge des Benzins zurückbleibende etwa 30 %ige Alkohol wird zunächst einer Vorkonzentrierung unterworfen. Wie bereits angegeben wurde, destilliert bei 80,4° ein binäres Gemisch von 87,7 Gew.% iso-Propylalkohol und 12,3 Gew.% Wasser. Bei 87,5° geht das binäre Gemisch von 72,7 Gew.% sek.-Butylalkohol 27,3 Gew.% Wasser über. Man kann nun beide Gemische getrennt oder gemeinsam der azeotropen Entwässerung zuführen. Die bei der Vorkonzentrierung und Entwässerung auftretenden azeotropen Gemische sind in nachstehende Tabelle verzeichnet:

Tabelle 10

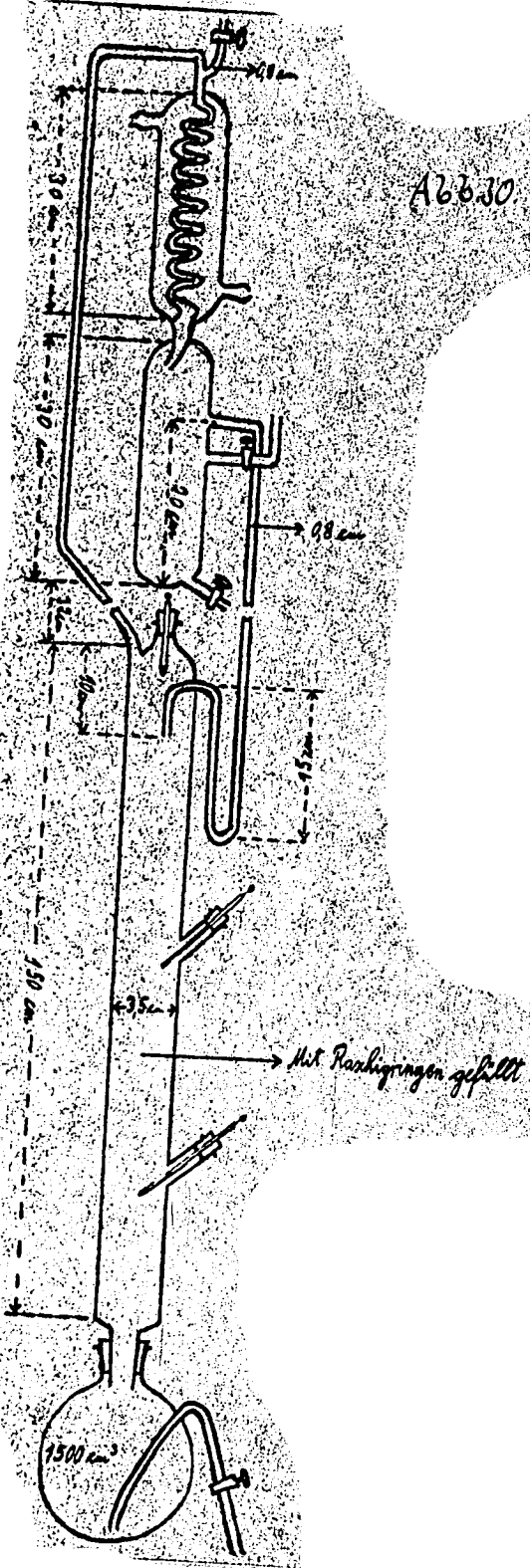
Eigenschaften der binären und ternären Gemische aus iso-Propylalkohol, sek.-Butylalkohol, Wasser u. Benzol (nach den Siedepunkten geordnet)

System	iso-Propyl- alkohol Kp. 82,4°		sek.-Butyl- alkohol Kp. 99,5°		Wasser		Benzol Kp. 80,2°		Siedepunkt °C	Dichte
	Gew.%	Vol.%	Gew.%	Vol.%	Gew.%	Vol.%	Gew.%	Vol.%		
ternär	18,7	---	---	---	7,5	---	73,8	---	66,5	---
binär	---	---	---	---	8,83	---	91,17	---	69,25	---
"	33,6	---	---	---	---	---	66,4	---	71,92	---
"	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
"	87,7	91,1	---	---	12,3	8,9	---	---	80,37	0,8158
"	---	---	72,7	---	27,3	---	---	---	87,5	0,862

Die für eine azeotrope Destillation im Laboratorium verwendete Apparatur ist in Abb. 30. wiedergegeben. Zur Durchführung der Destillation wird der Kolben mit dem vorkonzentrierten Wasser-Alkoholgemisch und mit etwa 200 ccm Benzol gefüllt und erhitzt. Zunächst beginnt das am tiefsten siedende Gemisch aus Wasser, Benzol und Alkohol überzugehen. Sobald kein Wasser mehr vorhanden ist, geht das azeotrope Gemisch Alkohol-Benzol über, und wenn alles Benzol übergegangen ist, bleibt im Kolben der von Wasser und Benzol freie Alkohol zurück. In der Vorlage sind dann zwei Schichten. Unten Wasser und wenig Alkohol, oben Benzol und viel Alkohol. Man kann nun mit der abgebildeten Apparatur auch kontinuierlich arbeiten. Sobald der Alkohol im Kolben wasser- und benzolfrei ist, beginnt man damit, neues Wasser-Alkoholgemisch oben langsam zuzutropfen

Abb. 30

1917



1918

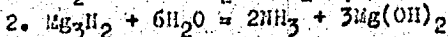
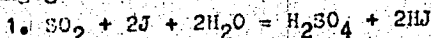
und aus dem Kolben den absoluten Alkohol im gleichen Maße abzuziehen. Das zutropfende Wasser-Alkoholgemisch gelangt zunächst durch den Kühler in die Vorlage und trifft dort zuerst auf die Benzolschicht. Das Benzol löst nur den Alkohol und wenig Wasser, der größere Teil des Wassers sinkt nach unten und wird dort in der gleichen Menge abgezogen, in der das Wasser zutropft. Die Benzolschicht der Vorlage reichert sich an Alkohol an und läuft daher durch den Überlauf in die Kolonne, die mit Raschigringen gefüllt ist. Bei richtig geführter Destillation stellt sich schließlich in der Kolonne durch Wärmeaustausch ein Gleichgewicht ein zwischen dem reinen Alkoholdampf, dem Alkohol-Benzoldampf und dem ternären Gemisch aus Alkohol-Benzol und Wasser. In dem unteren Teil der Kolonne ist dann nur der reine Alkohol ~~anzuzufinden~~ (Kp 82,4° bzw. 99,5°), im mittleren Teil der Kolonne Alkohol-Wasser- und Wasser-Benzol-Dämpfe (Kp etwa 70°) und oben geht um 67° das ternäre Gemisch von Wasser-Alkohol-Benzol über.

Es gelang mit der abgebildeten Apparatur absoluten, benzolfreien Alkohol zu bekommen. Die Dichte dieses Alkohols betrug 0,797. Auf Benzol wurde durch Verdünnen mit Wasser geprüft; man erhielt dabei keine Trübung.

III B 4 Analyse des Rohalkohols und seiner Aufarbeitungsprodukte.

Zur Ermittlung des Reinheitsgrades von Rohalkohol und seiner Aufarbeitungsprodukte können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Vor allem sind darin Wasser und Benzin zu bestimmen, möglicherweise auch noch Spuren von Schwefel.

4a) Die Wasserbestimmung im Alkohol kann aus der Dichte, durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat und aus der Verschiedenheit der OH-Zahl (OH.Z.) und der Verseifungszahl des bei der OH-Zahlbestimmung gemachten Esters (VZ.OH.Z.) erfolgen. Zwei weitere von der Firma Merck angegebene Methoden zur Wasserbestimmung beruhen auf den Umsetzungen:



4a α) Die Wasserbestimmung durch die Dichte ist nur bei reinen Alkoholen brauchbar, bei denen die Abwesenheit eines zweiten Alkohols und die Abwesenheit von Polymerbenzin gewährleistet ist. (vgl. die Tabellen der Abhängigkeit der Dichte von Wasser-Alkohol-Gemischen vom Wassergehalt; Ind. and Eng. Chem. Vol. 15, 8, 1032) Die Abhängigkeit der Dichte von reinem iso-Propylalkohol und sek. Butylalkohol von der Temperatur ist in den Tabellen 72b. 31-32 dargestellt.

4a β) Die Wasserbestimmung durch Aussalzen erfolgt am besten durch Schütteln mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Das ~~Wasser~~ Gewicht des Wassers ~~ist~~ = Gewicht des Alkohols vor dem Schütteln - Gewicht des Alkohols nach dem Schütteln. Man kann das Wägen auch durch eine Dichte- und eine Volumbestimmung ersetzen, was den Vorteil hat, daß man durch die zweite Dichtebestimmung gleichzeitig erkennt, ob die Alkohole wirklich wasserfrei sind. Ihre Dichte ist dann bei 20° rund 0,8.

4a γ) Die Wasserbestimmung mittels der OH-Zahl (die OH-Zahl ist die Zahl, die angibt, wieviel Milligramm Kalilauge den veresterbaren Hydroxylgruppen, die in einem Gramm Substanz enthalten sind, äquivalent sind) eignet sich besonders für geringe Wassermengen. Da die OH-Zahl des Wassers sehr groß ist (= 3411,11). Bestimmt man im wasserhaltigen Alkohol nach Kauffmann (B. 70, 2553) die OH-Zahl, so bildet sich dabei aus dem Alkohol der Ester, aus dem Wasser Essigsäure. Verseift man nun dieses Reaktionsprodukt mit einer abgemessenen Menge wässriger oder alkoholischer Kalilauge, so erhält man eine Verseifungszahl, die

dem Alkohol allein entspricht. Es ist also:

Anfangs gefundene OH-Zahl - Verseifungszahl des Esters = % H₂O
 3 111
 im Alkohol
 (B. 70, 2553) Bestimmung der Hydroxylzahl mit Acetylchlorid nach
Kauffmann.

Die zu untersuchende Substanz wird in einem 100 ccm Rundkolben eingewogen. Die Einwaage ist so zu wählen, daß ein mindestens 100 %iger Überschuß von Acetylchlorid vorhanden ist. Die Probe wird in 5 ccm trockenem Pyridin gelöst und mittels der "Dorona-Bürette" mit 5 ccm 1-1,5-molarer Lösung von Acetylchlorid in Toluol versetzt, wobei die Spitze der Bürette gerade in die Lösung eintaucht. Man hat darauf zu achten, daß von dem Addukt aus Pyridin und Acetylchlorid nichts an der Bürette hängenbleibt. Darauf wird der Kolben mit einem gutschließenden Gummistopfen verschlossen und 5 Minuten im Wasserbade unter ständigem Schütteln auf 65-70° erhitzt. Man kühlt dann unter der Wasserleitung ab, gibt 10 ccm Wasser hinzu, schüttelt kräftig durch und erhitzt noch 5 Minuten auf dem Drahtnetz mit aufgesetztem Steigrohr zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Steigrohr mit Wasser gut durchgespült und die Mischung nach Zusatz von Phenolphthalein mit 0,5 n-alkoholischer Kalilauge titriert. Die S.Z. der Substanz ist gesondert zu bestimmen. Ein Blindversuch ohne Substanz ist in der gleichen Weise durchzuführen.

$$\text{OH-Zahl} = \frac{\text{Blindversuch} - \text{Hauptversuch}}{\text{Einwaage}} \cdot 28,055 + \text{S.Z.}$$

4a 6) Wasserbestimmung durch T i t r a t i o n nach Merck
 (Abschrift)

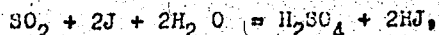
Wasserbestimmung durch Titration.

(Prinzip: Zeitschrift für Angewandte Chemie, 48. 399/1935).

I. Bestimmung des Wassergehaltes organischer Flüssigkeiten.

a) Grundlage des Verfahrens.

Das Verfahren beruht auf der Umsetzung



welche in einem in^hbrigen wasserfreien Medium nur bis zu dem Punkt verlaufen kann, der dem Feuchtigkeitsgehalt der Analysenprobe entspricht. Solange sich das Wasser noch im Überschuß befindet, tritt eine Entfärbung der zufließenden tiefbraunen Jodlösung bzw. ein Ablassen nach hellgelb ein. Der Endpunkt der Titration

wird an der ersten bleibenden Braunfärbung erkannt.

b) Herstellung der Reagenzlösung.

Das Reagens besteht aus einer absolut methyllkoholischen Lösung von J und SO_2 , die zur Neutralisation der entstehenden Säuren überdies mit einem Überschuß an wasserfreiem Pyridin versetzt wird. Sämtliche beim Ansetzen der Lösung verwendeten Substanzen müssen soweit wie irgend möglich von Wasser befreit werden, da andernfalls der Wirkungswert der Lösung empfindlich zurückgeht. Der Methyllkohol wird über frisch geglühtem, wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und abdestilliert; man benötigt zu einem normalen Ansatz etwa 1 Liter, stellt sich jedoch zweckmäßig etwa das Doppelte dieser Menge her, sodaß ein Teil des getrockneten Alkohols gleich für die weiter unten angegebene Eichflüssigkeit zur Verfügung steht. In 1 Liter des Methyllkohols werden zuerst 51 g Jod und darauf 150 g Pyridin gelöst. Letzteres läßt sich dadurch wasserfrei erhalten, daß es über Kalciumhydrid abdestilliert oder mit CaO am Rückflußkühler gekocht und dann abdestilliert wird. Es hat sich jedoch gezeigt, da in vielen Fällen ein Präparat "pro analysi" bereits genügend trocken ist, sodaß sich ein nochmaliges Trocknen erübrigt. - Zum Schluß erfolgt die Zugabe der schwefligen Säure (38 g/Liter Methanol). Leitet man sie als Gas ein (aus Bisulfidlauge und H_2SO_4 1 + 4 darzustellen!), so hat das Trocknen des Gasstromes mit ganz besonderer Sorgfalt zu geschehen. Zweckmäßig finden mit CaCl_2 beschickte Trockentürme und anschließend mehrere Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 Verwendung. Das vorgelegte Methanol muß sorgfältig im Eisbad gekühlt werden. Der hohen Empfindlichkeit der Flüssigkeit gegen Feuchtigkeit wegen müssen alle Operationen bei der Herstellung - wie auch später die Aufbewahrung und Verwendung - der Lösung unter peinlichsten Fernhalten jeder Feuchtigkeit erfolgen.

c) Das Titrieren.

Das Titrieren erfordert insofern eine gewisse Übung, als bei der außerordentlich großen Wasserempfindlichkeit des Reagens die am Umschlag entstandene Braunfärbung schon bei stärkerem Schütteln durch Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft wieder in gelb umschlagen kann. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Reagenzlösung, die sich in einer durch ein P_2O_5 -Rohr geschützten Bürette befindet, ziemlich rasch zur Analysenprobe zulaufen zu lassen, nicht kräftiger zu schütteln als zum Durchschauen eben nötig ist und die Titration in einem Reagennglas von etwa 2 cm Weite und etwa

etwa 50 ccm Inhalt vorzunehmen, damit die Berührungsfläche mit der Luft möglichst klein gehalten wird. Der Endpunkt kann unter diesen Arbeitsbedingungen auf etwa 0,2 ccm genau gefaßt werden.

d) Einstellung der Reagenzlösung.

Man bestimmt den Blindverbrauch an Reagenz für 10 ccm des oben beschriebenen weitgehend entwässerten Methylalkohols, stellt sich dann eine möglichst genaue 1 %ige Lösung von H_2O in diesem Methanol her und bestimmt wieder den Reagenzverbrauch. Aus der bekannten Wassermenge und dem Mehrverbrauch an Reagenz für den wässrigen Methylalkohol gegenüber der Blindprobe läßt sich der Wirkungswert der Reagenzlösung leicht berechnen.

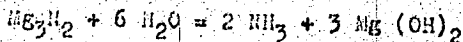
e) Haltbarkeit der Reagenzlösung.

Der Wirkungswert der Lösung geht durch die Wasseraufnahme aus dem angrenzenden Luftraum allmählich etwas zurück, besonders bei öfterem Öffnen der Vorratsflasche, Umfüllen und dergl. die Brauchbarkeit der Reagenzflüssigkeit wird hierdurch nicht in Frage gestellt, wenn man, wie dies in jedem Fall zu empfehlen ist, den Wirkungswert durch eine schnell durchzuführende Eichmessung täglich neu bestimmt.

4a. o) Wasserbestimmung mittels Magnesiumnitrid¹⁾

Abschrift: Merck.

Die Wasserbestimmung mittels Magnesiumnitrid beruht auf der Zersetzung des Magnesiumnitrids durch Wasser entsprechend der folgenden Gleichung:



und Bestimmung des entstandenen Ammoniaks. Ca. 1 g der zu untersuchenden Probe wird auf der analytischen Waage in ein Wäggläschen eingewogen. Nach einer Einwaage von ca. 5-7 g Magnesiumnitrid in einen Erlonmeyer mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung führt ein Tropftrichter, durch die andere ein mit Raschigringen gefüllter Destillationsaufsatz nach Reitmeyer, der in einen vertikal stehenden Kühler übergeht. Die Verlängerung des Kühlers reicht bis zum Boden einer Säugflasche, die mit einer zur Bildung des Ammoniaks ausreichenden Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure gefüllt ist und mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, um ein Zurücksteigen der Schwefelsäure bei Ausführung der Destillation zu verhindern. Die Bestimmung wird nun folgendermaßen ausgeführt:

Die in Wäggläschen eingewogene Probe wird mit einer bestimmten

1923

Menge absoluten Alkohols, dessen Wassergehalt vorher ermittelt worden ist, verdünnt und in den Tropftrichter eingefüllt; dann werden mit über Chlorcalcium getrocknetem Benzol die letzten Reste herausgespült. Der Tropftrichter wird mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Trockenturm verbunden und ein langsamer Luftstrom mittels der Wasserstrahlpumpe durch die ganze Apparatur gesaugt. Es ist darauf zu achten, daß die Destillation so langsam durchgeführt wird, daß möglichst wenig Magnesiumnitrid mitgerissen wird. Destillation ist beendet, wenn ein Stoßen und Spritzen des Magnesiumnitrids erfolgt. Nach Unterbrechung der Destillation wird die Glasflasche abgenommen, ihr Inhalt in einen großen Erlenmeyer übergegossen, mit destilliertem Wasser verdünnt und der Überschuß an Säure mit $n/10$ Natronlauge zurücktitriert. Von der so gefundenen Säuremenge muß die Menge, die für den absoluten Alkohol zum Verdünnen der Substanz gebraucht wurde, abgezogen werden.

Berechnung: 1000 com Säure entsprechen 5,405 g Wasser.

(bei 1 g Einwaage und 1 com $n/10$ Säure ist der Wassergehalt 0,54 Gew.-%).

1) Dietrich-Conrad, Zeitschrift für angewandte Chemie 1931, 52, 532.

4b) Die Benzolbestimmung im Alkohol kann durch Bestimmung der OH-Zahl und durch Verdünnen mit Wasser erfolgen. In wasserfreien Alkoholen läßt sich die Anwesenheit von Benzol auch durch Bestimmung des Brechungsindex ermitteln, vorausgesetzt, daß der Brechungsindex des Benzols bekannt ist.

4b) α) Die OH-Zahlbestimmung wird wie oben angegeben durchgeführt. Verzichtet man auf eine Wasserbestimmung, so muß man gut vortrocknen, was mit Kaliumcarbonat oder geglyhtem Natriumsulfat geschehen kann. Man braucht dann die Verseifung des bei der OH-Zahlbestimmung gebildeten Esters nicht unbedingt durchzuführen, es ist aber doch eine gute Kontrolle auf Wasserfreiheit des untersuchten Gemisches. Der Gehalt an Polymerisat läßt sich aus der gefundenen Hydroxylzahl und aus der Hydroxylzahl des Alkohols oder Alkoholgemisches berechnen:

$$100 - \frac{\text{gefundene OH-Zahl}}{\text{OH-Zahl des Alkohols}} \cdot 100 = \text{Prozent Polymerisat im Gemisch}$$

$$\text{OH-Zahl des reinen Propylalkohols} = 933$$

$$\text{OH-Zahl des reinen Butylalkohols} = 757$$

Die Genauigkeit der OH-Zahl-Methode beträgt etwa 1%. Es ist deshalb schwierig, Polymerisat in Alkoholgemischen mit über 90%

1924

Alkohol mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen, weil dann die Fehlergrenze für Benzin $\pm 10\%$ beträgt. Bei Gemischen, die viel Benzin und wenig Alkohol enthalten, ist demgemäß der Fehler nicht so groß. Z.B. beträgt er bei einem Gemisch von dem Benzin: Alkohol = 1:1 nur $\pm 0,5\%$ für das Benzin. Schüttelt man nun Wasser-Alkohol-Gemische mit einem Überschuß von Benzin und bestimmt in dem ungelösten Benzinanteil das Wasser und den Alkohol, so hat man neben viel Benzin wenig Wasser und Alkohol zu bestimmen. Der Fehler in der Benzinbestimmung ist also verhältnismäßig gering. Da die zu Beginn der Löslichkeitsbestimmung zugeetzte Benzinmenge ebenso wie die ungelöst bleibende Benzin-Wasser-Alkoholschicht abgemessen wird, läßt sich nach der Bestimmung von Wasser und Alkohol die ungelöst gebliebene Benzinmenge ausrechnen, woraus sich auch die gelöste Benzinmenge ergibt. Aufgrund dieser Überlegungen und Tatsachen wurde die Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von Wasser-Alkohol, Wasser-Alkohol-Schwefelsäure und Wasser-Alkohol-Schwefelsäureester bestimmt:

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in einem Kolben mit engem Hals, der mit einer Neßteilung versehen war und nach oben in einen weiteren Kolben mit Schliffstopfen überging, durchgeführt. Die wässrige Alkohollösung oder Alkohol-Wasser-Schwefelsäurelösung oder Alkohol-Wasser-Schwefelsäure-Esterlösung von bestimmter Zusammensetzung wurde in den Kolben (61 ccm) bis zu der Neßteilung gefüllt, eine abgemessene Menge Benzin (5 ccm) zugeetzt und umgeschüttelt. Das Benzin war immer im Überschuß. Nach dem Umschütteln wurde die obere Schicht abgelesen, ein Teil abgesaugt und damit die Dichte bestimmt. Da die obere Schicht möglicherweise ausser dem Benzin noch Wasser und Alkohol enthalten kann, wurde sie erst mit Natriumsulfat getrocknet und abersals die Dichte bestimmt. Aus der Änderung der Dichten läßt sich auf den meist geringen Wassergehalt schließen. Von der trockenen Benzin-Alkohollösung wurde nun noch die OH-Zahl bestimmt, woraus der Prozentgehalt an Alkohol errechnet wurde.

Es ist eingesetztes Benzin minus ungelöstes Benzin gleich dem gelösten Benzin. Die Menge des gelösten Benzins wurde also aus der Differenz berechnet. Die Menge des ^{un-}gelösten Benzins erhält man aus dem Volumen der oberen Schicht und der Dichte des ge-

trockneten Benzin-Alkoholgemisches durch Abzug des Alkoholgewichts, das aus der OH-Zahl ermittelt wurde (gefundene OH-Zahl durch OH-Zahl des im Gemisch vorhandenen Alkohols; in der Mischung von Propyl- und Butylalkohol wurde die OH-Zahl des Butylalkohols genommen, weil dieser leichter ins Benzin geht). An sich müßte anstelle des Volumens der oberen Schicht noch das Wasser entzogen wird und dadurch eine Volumänderung eintritt. Bei den vorliegenden Messungen konnte dieser Fehler jedoch wegen des geringen Wassergehalts der oberen Schicht vernachlässigt werden.

Das Endergebnis setzt sich aus 5 Einzelmessungen zusammen:

1. Es wurden 5 ccm Benzin mit einer geeichten Pipette abgemessen.
2. Es wurde in dem mit Meßstrichen von 1 mm Abstand versehenen Rohr (Teilung in 0,1 ccm) die Menge des ungelösten Benzins abgelesen.
3. Erste Dichtebestimmung.
4. Zweite Dichtebestimmung.
5. OH-Zahlbestimmung.

Da bei diesen Einzelmessungen die Zahl der Fehlerquellen verhältnismäßig groß ist, sind die Fehlerabweichungen auch dementsprechend anzusetzen.

Das für sämtliche Versuche angewandte Polymerbenzin war erst gründlich mit Wasser ausgewaschen worden, um etwa noch darin enthaltenen Alkoholreste zu entfernen. Es hatte nach dem Trocknen die Dichte 0,753 (20°).

Der Iso-propylalkohol war von Merck.

Der Butylalkohol wurde aus Rohalkoholgemisch gewonnen: Entwässertes Rohalkoholgemisch wurde fraktioniert destilliert. Die von 92-100° übergehende Fraktion wurde mit der 8-10fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, wobei sich das Polymerbenzin als obere Schicht absetzte und abgetrennt wurde. Die in der wässrigen Butylalkohollösung noch vorhandene Trübung wurde mit Knochenkohle entfernt. Aus der klaren Lösung destillierte man bei 86° siedendes Gemisch von hohem Alkoholgehalt ab, das mit Kaliumcarbonat und schließlich mit Atakalk vom Wasser befreit wurde. Durch eine weitere Fraktionierung des benzinfreien, trocknen Alkohols erhielt man schliesslich in dem Siedeintervall von 98-99° den reinen Butylalkohol ($n_D^{21,5} = 1,3965$ in Übereinstimmung mit der Theorie. Elementaranalyse berechnet: 64,9 % C 13,5 % H gefunden 64,4 % C 13,6 % H).

Leitfähigkeit von Polymeren in Gemischen von

Alkoholen und (mit) Polymeren in Wasser

Temperatur

25°C

• Ester der Schwefelsäure 1, 2, 3

10⁻¹⁰ Ohm⁻¹cm⁻¹ (10⁻¹⁰ S/cm)

50% Alkohol (Voll), 50% Polymer (Voll) (Voll = 100%)

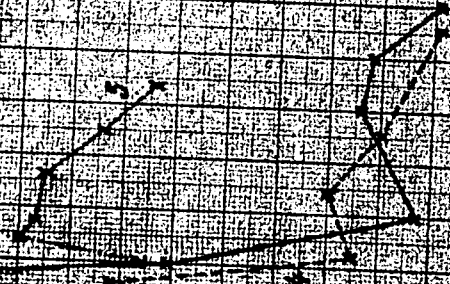


Tabelle 1: Löslichkeit von Polymerbenzin in iso-Propylalkohol-Wasser-Gemischen. 1927

Gew.% iso-Propylalkohol		2	5	10	20	25	30
% gelöstes Polymerbenzin bezogen auf:	1. die wässrige Lösung.	0,5	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3
	2. das wasserfreie Alkohol-Benzin-Gem.	22,8	8,3	3,1	1,2	1,2	0,9

Tabelle 2: Löslichkeit von Polymerbenzin in sek-Butylalkohol-Wasser-Gemischen.

Gew.% sek-Butylalkohol		2	5	10
% gelöstes Polymerbenzin bezogen auf:	1. die wässrige Lösung.	0,2	0,4	0,3
	2. das wasserfreie Alkohol-Benzin-Gemisch.	10,1	8,0	3,3

Tabelle 3: Löslichkeit von Polymerbenzin in iso-Propylalkohol-sek.-Butylalkohol-Wasser-Gemischen; die beiden Alkohole im Verhältnis 1:1.

Gew.% Alkoholgemisch 1:1		2	5	10	20	25	30
% gelöstes Polymerbenzin bezogen auf:	1. die wässrige Lösung.	0,4	0,3	0,1	0,5	0,6	0,3
	2. das wasserfreie Alkohol-Benzin-Gemisch.	18,1	6,1	1,3	2,4	2,2	0,9

Tabelle 4: Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von iso-Propylalkohol-sek.-Butylalkohol-Schwefelsäure-Wasser; die beiden Alkohole im Verhältnis 1:1.

Gew.% H ₂ SO ₄ in H ₂ SO ₄ -ROH-Wasser-Gemisch		5	10	20	30	40
Gew.% Alkoholgemisch 1:1		3	6	12	17,7	27,9
% gelöstes Polymerbenzin bezogen auf:	1. das Gemisch.	2,3	1,6	3,7	3,7	2,4
	2. das wasser- u. säurefreie Alkohol-Benzin-Gem.	7,2	2,5	3,0	2,0	0,9

Tabelle 5: Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von Iso-Propylalkohol-sek.-Butylalkohol-Schwefelsäure-Ester-Schwefel- H_2O ; die beiden Alkohole ungefähr im Verhältnis 1:1. 1928

Gew.-% H_2SO_4 im Reaktionsgemisch	4	8	12	16	20	30	40	50
Gew.-% Alkohol-gem. = 1:1	1,7	3,5	5,2	7,0	8,7	13,1	17,4	21,8
von Polymerbenzin auf 100 g unversch. Reaktionsgem.	0,0	1,4	1,4	1,0	0,83	0,33	0,12	0,0
gelöstes Polymerbenzin bezogen auf:								
1. das Gemisch	1,5	0,4	0,4	0,7	0,8	1,2	1,4	1,5
2. das wasserfreie, säure- u. esterfreie Alkohol-Benzin-gemisch	47	0,5	0,6	0,0	0,7	0,5	7,4	6,4

Tabelle 1 zeigt, daß sich die Löslichkeit des Polymerbenzins in den wässrigen Gemischen zwischen 1,4 und 0,2 % bewegt (Alkohol + Wasser + Benzin = 100 %). Setzt man Alkohol + Polymerbenzin der verschiedenen Gemische = 100 %, so erhält man den in der dritten Zeile angegebenen %-Gehalt. Es ist daraus ersichtlich, daß sich bei der kleinsten Alkoholkonzentration die grösste Polymerbenzinsmenge löst und man erst über 10% Alkoholgehalt im Gemisch zu einem Benzingehalt unter 3 % im entwässerten Alkohol gelangt. Das Gleiche gilt für Tabelle 2 und 3. Tabelle 4 zeigt eine erhebliche grössere Löslichkeit des Benzins. Sie liegt zwischen 1,6 und 3,7 % (Alkohole + Wasser + Schwefelsäure + Polymerbenzin = 100 %). Die Frage, ob die Messgenauigkeit ausreicht, um damit die Lage eines Minimums an Löslichkeit bei 10 % H_2SO_4 im Gemisch festzulegen, muss dabei allerdings unbeantwortet bleiben.

In Tabelle 5, Zeile 3 ist wiedergegeben, wieviel Polymerbenzin sich aus 100 g Reaktionsgemisch ($d = 1,279$, 56,7 % H_2SO_4 aus dem Ansatz ber.) bei einer Verdünnung auf den angegebenen %-Gehalt Schwefelsäure ausscheidet. Zwischen 8 und 12 % Schwefelsäure scheidet sich der grösste Teil des im Reaktionsgemisch gelösten Polymerbenzins ab. Um nun zu ermitteln, wie gross die Gesamtmenge des im ursprünglichen Reaktionsgemisch enthaltenen Polymerbenzins ist, wurde es auf 10 % Schwefelsäure verdünnt, die obere Schicht

1929

abgetrennt und die untere destilliert. Das Destillat wurde mit Wasser auf 13 % Alkohol + Benzin verdünnt. Dabei blieb ungefähr $\frac{1}{8}$ des ursprünglich im Reaktionsgemisch enthaltenen Benzins als obere Schicht ungelöst. Ein weiteres Achtel war noch in der wässrigen Schicht enthalten, wie aus Tabelle 23 errechnet wurde.

Es steht also eindeutig fest, dass selbst unter den günstigsten Verdünnungsbedingungen des Reaktionsgemisches noch ein Viertel des ursprünglich im Reaktionsgemisch gelösten Polymerbenzins in Lösung bleibt, was im wasserfreien Alkohol dann einen Gehalt von 7-10 % Polymerbenzin ergibt. In dem ursprünglichen Reaktionsgemisch ($d^{15} = 1,277$, 55,5 % Schwefelsäure nach dem Ansatz ber.) sind also 1,9 - 2,7 Gew.% gelöst.

Früher (Bilanz der Alkoholbildung in den halbertechnischen Versuchen bei der Ruhrchemie 3.8.38) waren aus 10 Aufarbeitungen im Reaktionsgemisch 27,4 % Alkohol + Benzin und aus einer Reihe von Hydroxylzahlen 10 % Benzin im Alkohol-Benzin-Gemisch gefunden worden. Das ergibt 2,7 % Benzin im Reaktionsgemisch, die gleiche Zahl, die auch durch direkte Löslichkeitsmessung gefunden wurde.

III B 4b γ) Die refraktometrische Bestimmung des Benzins in Alkoholgemischen läßt sich nur qualitativ durchführen. Zur quantitativen Bestimmung ist die Einheitlichkeit des Polymerbenzins zu gering. Außerdem wirken schon geringe Mengen des Polymerbenzins zu gering. Außerdem wirken schon geringe Mengen Wasser störend. Denn da der Brechungsindex des Polymerbenzins über dem der Alkohole, der des Wassers jedoch weit darunter liegt, ist es möglich, daß bei einem Gemisch von Alkohol mit wenig Polymerbenzin und wenig Wasser der Brechungsindex des reinen Alkohols gemessen wird. Die Alkohole, die refraktometrisch auf Polymerbenzin geprüft werden sollen, müssen also, wie bereits erwähnt, völlig trocken sein. Nachstehende Tabelle gibt die Brechungsindizes, der für die vorliegenden Versuche in Betracht kommenden Flüssigkeiten wieder:

Tab. 26

Substanz	Brechungsindex bestimmt bei °C	n_D
iso-Propylalkohol	20	1,37757
" "	25	1,37592
sek.-Butylalkohol	19,1	1,39743
" "	25,3	1,3949
tert.-Butylalkohol	15	1,399946
Wasser	20	1,38779
Hexan-(1)	20	1,332988
Heptan-(3)	20	1,3870
Okton-(1)	--	1,4035
Diethyläther	16	1,4157
Mi-isopropyläther	20	1,3538
hohpolymerbenzin (Ruhrochemie)	23	1,3678
Alkoholfraktion "	24	1,4205
n-Butyläther	24	1,3871
	15	1,39906

III B 4b 5) Gewinnung und Analyse des Polymerbenzins, Bestimmung und Entfernung des Schwefels.

Das Polymerbenzin, das bei der Umsetzung von Gasoll mit Schwefelsäure entsteht, tritt im Verlaufe der Aufarbeitung an verschiedenen Stellen auf, wie bereits gezeigt wurde. Schematisch läßt sich der Weg des Polymerbenzins während der Aufarbeitung folgendermaßen darstellen:

Reaktionsgemisch mit 100 % des Polymerbenzins	
Säureschicht unverdünnt	Gasolschicht
30 %	70 %
Säureschicht nach dem Verdünnen	Obere Schicht
10 %	20 %
Destillat	Dest.-Rückstand (Restsäure)
10 %	mit geringen Mengen hochmolekularem Polymerbenzin
Destillat verdünnt	Obere Schicht des Destillates
3 %	7 %

Die angegebenen Zahlen sollen nur ungefähr einen Anhaltspunkt bieten und sind gemäß dem Verteilungssatz weitgehend von dem anfänglichen Mengenverhältnis von Gasol und Reaktionsgemisch abhängig.

Die Zusammensetzung des Polymerbenzins ist abhängig von der Temperatur, bei der es entsteht, und von der Säurekonzentration. Der Einfluß dieser Faktoren wurde bereits bei der Darstellung ausführlich besprochen.

Das Polymerisat ist ein Gemisch von Kohlenolefinen, deren Mengenverhältnis durch die Siedeanalyse ermittelt werden kann. Aus den Siedekurven (Seite 7e) geht hervor, daß das bei den üblichen Arbeitsbedingungen entstehende Polymerbenzin 50-70 % Okten enthält. Kennenswerte Mengen Hexen enthält das Polymerisat nicht. (Auch der Heptenanfall kann nicht groß sein, da sich % des umgesetzten Propylens als Alkohol nachweisen lassen. Das Butylen setzt sich nur zu % in Alkohol um, der Rest ist Polymerisat.) Es konnte auch nachgewiesen werden, daß sich reiner sek.-Butylalkohol in schwefelsaurer Lösung weit schneller in Polymerisat verwandelt als isopropylalkohol. In einem Gemisch aus 55,5 H₂SO₄, 33,0 % sek.-Butylalkohol und 11,5 % Wasser, war nach 40 Minuten bei 99° 36 % polymerisiert und ein weiterer Prozentsatz als Butylen abgespalten.

1932

In einer Wiederholung des Versuches wurden 32 % Polymerisat und 13,7 % Butylon gefunden (Über Olefinabspaltung vgl. Seite). Ein Gemisch aus 55,5 % H_2SO_4 , 33,0 % iso-Propylalkohol und 11,5 % Wasser ergab unter den gleichen Bedingungen nur 12 % Polymerisat und Propylon, das aber nicht gemessen wurde. Längeres Stehen von Reaktionsgemisch erhöht die Polymerisatmenge auch bei Zimmertemperatur. Da das Veresterungsleichgewicht bei dem sek.-Butylalkohol viel weiter auf der Esterseite liegt als bei dem iso-Propylalkohol (vgl. Seite), liegt die Annahme nahe, daß die stärkere Polymerisatbildung aus dem sek.-Butylalkohol von der größeren Esterkonzentration abhängt. Weitere Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Polymerisation wurden nicht angestellt, da es darüber zahlreiche Veröffentlichung gibt (siehe z.B. 71, 215).

Zur Charakterisierung des Polymerbenzins zieht man außer der Siedeanalyse die Jod- und Oktanzahl, die Dichte, den Brechungsindex n_D und das Durchschnittsmolekulargewicht heran.

Die J o d z a h l bestimmt man besten nach Kauffmann (Über die Bewertung der verschiedenen Methoden zur Jodzahl-Bestimmung siehe Brennstoff-Chemie 1938, 417-427). In einem Gemisch von Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen kann man aus der Jodzahl und dem Durchschnittsmolekulargewicht den Prozentgehalt an Olefinen ausrechnen:

$$\frac{\text{Jodzahl} \cdot \text{Durchschnitts-M.G.}}{253,8 \cdot 100} = \% \text{ Olefine im Gemisch}$$

Auch kann man in einem Gemisch, das nur Monoclefine enthält, aus der Jodzahl das Durchschnittsmolekulargewicht ausrechnen:

$$\frac{253,8 \cdot 100}{\text{Jodzahl}} = \text{Durchschnittsmolekulargewicht.}$$

Die O k t a n z a h l des Polymerbenzins (aus Ruhrchemie-Versuchen) lag bei 104, die Misch-Oktanzahl betrug 135 bei Verwendung von Fischer-Primärbenzin.

Die D i c h t e betrug bei 20° 0,76.

Schwefelbestimmung und Entfernung des Schwefels. Das Polymerbenzin enthält immer geringe Mengen von Schwefel. In welcher Form der Schwefel vorliegt, ist nicht sicher. Beobachtungen, die allgemein bei Untersuchung des Polymerbenzins gemacht wurden, sind folgende:

1. Es tritt bei der Entnahme von Reaktionsgemisch aus dem Autoklav immer SO_2 -Geruch auf.
2. Destilliert man Roh-Polymerbenzin, das man vorher mit Natronlauge gekocht hat, so scheidet sich dabei SO_2 ab.
3. Aus Versuchen mit Ather-Schwefelsäure konnte ein cyklischer Ester

1933

der schwefligen Säure, das Oktansulfon, isoliert werden.
 Der Nachweis des Schwefels erfolgt durch Verbrennung des Polymerbenzins in einer Lampe. Der Schwefelgehalt des Polymerbenzins schwankt je nach ~~un~~ dessen Herkunft und Vorbehandlung zwischen 0,1 und 3 %. Roh-Polymerbenzin, das aus Versuchen bei der ~~Ab~~Rechenie stammt, enthielt 0,1 - 0,15 % Schwefel. Das Polymerbenzin mit hohem Schwefelgehalt (2-3 %) wurde besonders bei ~~Ab~~Rechenversuchen aber auch bei Versuchen mit wässriger 75 %iger Schwefelsäure erhalten. Längeres Stehen des Polymerbenzins über Schwefelsäure sowie hohe Temperaturen erhöhen den Schwefelgehalt im Polymerisat.

Der Schwefel läßt sich aus dem Polymerbenzin mit Wasser oder wässriger Natronlauge auch bei Siedetemperatur nicht entfernen. Erst wenn man unter Druck arbeitet und stärker erhitzt, tritt eine Entschwefelung ein. Rohpolymerbenzin (~~Ab~~Rechenie) vor und nach dem Rechen mit 2n-Natronlauge enthielt 0,15 % S. Nach 15-stündigem Erhitzen auf 162° (17,5 at.) enthielt es nur noch 0,007 % S. Im Unterschied zur alkalischen ~~Rechenie~~ Entschwefelung läßt sich die Entschwefelung in saurer Lösung leichter durch führen. So konnte der Schwefelgehalt nach 1-stündigem Kochen mit etwa 1n-Schwefelsäure von 2,5 % auf 0,5 % herabgesetzt werden. Bei weiterem Kochen läßt sich der Schwefelgehalt noch mehr verringern. Das gleiche Polymerbenzin war vorher ohne Erfolg mit Natronlauge gekocht worden. *vgl. S. 59*

III B 4c S c h w e f e l . Im Alkohol konnte nach Entfernung des Polymerbenzins kein Schwefel nachgewiesen werden.

III B 5 R e s t s ä u r e (Destillationsrückstand).

Nach dem Abdestillieren der Alkohole und des restlichen Polymerbenzins aus dem verdünnten Reaktionsgemisch bleibt eine 20-40 %ige Schwefelsäure zurück, auf der meistens noch wenige Tropfen von hochmolekularem Polymerisat schwimmen. Die Säure, die zu Beginn der Verseifung eine weinrote Farbe hat, wird zu Ende des Abdestillierens des Alkohols dunkler. Sie wurde als Restsäure bezeichnet.

5a) Schwefelsäurebilanz Es läßt sich nachweisen, daß die zu Beginn der Absorption eingesetzte Schwefelsäure sich nahezu quantitativ in der Restsäure wiederfindet. So wurde z.B. in einem Versuch 99,6 % der zu Beginn des Versuches eingesetzten Schwefelsäure wiedergefunden, 0,5 % der Säure waren in SO₂ umgewandelt und 0,14 % fanden sich in ~~Rest~~ Polymerisat (0,1 %) und Alkohol (0,04 %) als Reduktionsprodukt der Schwefelsäure oder einem org. Derivat davon.

Dabei ist hervorzuheben, daß bei diesem Versuch die Ausgangsschwefelsäure noch Diäthyläther enthielt, der die Bildung von Reduktionsprodukten aus Schwefelsäure erleichtert. Es wird zwar auch bei Absorption mit wässriger Schwefelsäure ein Teil der Säure reduziert, er ist aber weit geringer als bei Versuchen mit Ätherschwefelsäure. - Sulfonsäuren können nur in Spuren vorhanden sein.

*) zu S. 58.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Entschwefelung durch Wasserdampfdestillation des Polymerisats über 30 %iger Schwefelsäure durchgeführt. Das eingesetzte gelbe Polymerisat mit der Dichte 0,741 enthielt 0,11 % S. Nach 25 Minuten waren rund 94 % farbloses Benzin von der Dichte 0,733 übergegangen. Der Schwefelgehalt betrug jetzt nur noch 0,02 %. Nach weiteren 25 Minuten gingen noch rund 5,5 % eines gelben Öls mit der Dichte 0,795 und mit 0,16 % S über. Auf der Säure schwamm ein dickes gelbes Öl (ca. 0,5 % v. Einsatz) mit rund 1,2 % S. Beim Konzentrieren auf 75 % färbte sich die Säure dunkelbraun. Bei nicht zu weit getriebener Wasserdampfdestillation über 30 %iger Schwefelsäure erreicht man also eine weitgehende Entschwefelung des Polymerisats.

1935

III B 5b Wiederverwendung der Restsäure.

Die Restsäure kann wieder zur Absorption eingesetzt werden, wenn sie durch Eindampfen auf 75 % H_2SO_4 gebracht wird. Bei dieser Konzentrierung färbt sich die Säure schwarz, es spielt hierbei keine Rolle, ob die Säure bei Normaldruck oder im Vacuum konzentriert wird. Beim Einengen unter Normaldruck beobachtet man bei einem Gehalt von 60 % H_2SO_4 zuerst Braunfärbung, nach kurzer Zeit tritt Schwarzfärbung auf. Die Säure kann durch Heiß- oder Kaltfiltration über Aktivkohle oder über Fossil entfärbt werden. Vor der Filtration muß die Säure auf ungefähr 48 % verdünnt werden. Bei zu hoher Konzentration bildet die Säure mit dem Filtermedium einen dicken Brei. Bei erneuter Konzentrierung färbte sich die filtrierte Säure bei einem Gehalt von 60 % H_2SO_4 wieder schwarz. Selbst durch eine dritte Filtration waren die verbleibenden Substanzen nicht zu entfernen.

Durch Extraktion mit Chloroform gelang es, aus 100 ccm einer 26% igen Restsäure 0,15 g einer paraffinartigen weißen Substanz zu isolieren, die in Natronlauge löslich ist. Beim Erhitzen in Wasser schmilzt die Substanz zu öligen Tropfen. Auch nach der Extraktion färbt sich die Säure beim Konzentrieren wieder schwarz.

Bei einem späteren Versuch wurde eine Restsäure aus einer Kaskadenverseifung nach vorherigem Eindampfen ^{auf} 83% H_2SO_4 und anschließender Verdünnung mit Chloroform extrahiert. Aus 1500 ccm Säure mit der Dichte 1,186 erhielt man etwa 0,2 g eines schwarzen halbfesten Rückstandes, der sich nicht in Natronlauge löste.

Die Schwarzfärbung der Säure hat auf die Wirksamkeit bei der Absorption keinen Einfluß. So konnte eine dreimal regenerierte Säure ohne Nachteil wieder verwendet werden. Die Polymerisation war nicht größer als mit frischer Säure. Die Absorptionsgeschwindigkeit gähgen sogar etwas höher zu sein als bei Verwendung von Frischsäure.

1936

IV BilanzA. Verwendung eines Gasols, das C_3H_6 , $n-C_4H_{10}$ und $i-C_4H_{10}$ enthält.

Olefingehalt des eingesetzten Gasols:

Olefin	Gew. %	Vol. %	
C_3H_6	8,53	7,04	
$i-C_4H_{10}$	1,01	3,86	Ltr.-Gew. 2,42
$n-C_4H_{10}$	25,2	24,25	

Gasolbilanz

Gasoleinsatz	: 1000 g
Aufnahme i. d. Säure	: 201,1 g
Restgasol + Polymerisat	: 717,4 g
Antep. Gas des Autoklaven 16 l	: 54,1 g
Prob. + Ansp. Gas d. Sters 15 l	: 31,9 g
	990,5 g
Verlust	19,5 g = 2 %

Olefinbilanz

$$\frac{\text{Mol } H_2SO_4}{\text{Mol Olefin}} = 1,17$$

<u>Olefineinsatz:</u>	55,8 g C_3H_6 + 252 g $n-C_4H_{10}$ + 40,1 g $i-C_4H_{10}$	= 347,9 g
Aufnahme i. d. Säure	: 201,1 g	= 57,8 % v. Olefineinsatz
C_3H_6 in insgesamt 339 l Restgasol	: 0,14 %	= 0,9 g = 1,6 % v. C_3H_6 -Einsatz
$n-C_4H_{10}$ in insgesamt 339 l Restgasol	: 8,1 %	= 66,8 g = 26,5 % v. $n-C_4H_{10}$ -Eins.
Stabilisiertes Polymerisat	: 69,6 g	= 20,0 % v. Olefineinsatz
bei der Stabilisation entweichendes Olefin	: 4,1 g	= 1,2 % v. Olefineinsatz
		342,5 g
Verlust	5,4 g	= 6,1 %

1937

Absorbierte Olefinmengen, aus der Gasanalyse berechnet:

Olefin	Einsatz	in Restgasol	absorbiert bzw.
		wiedergefunden	polymerisiert
C_3H_6	55,8 g	0,9 g	54,9 g
$n-C_4H_8$	252 g	66,8 g	185,2 g
$i-C_4H_8$	40,1 g	0 g	40,1 g

Insgesamt absorbiertes Olefin 280,2 g = 80,5-%ige Absorption

Die in Rohalkohol (= Alkohol + Benzin + Äther) übergeführten Olefinmengen erhält man, wenn man das Polymerisat aus Gasol und dem Olefinverlust bei der Verseifung von dem absorbierten Olefin subtrahiert. Hierbei wird angenommen, daß Propylen weder polymerisiert noch bei der Verseifung abgespalten wird.

Stabilisiertes Polym. aus Gasol	: 69,6 g
<u>polymerisiertes Isobutylen</u>	: 40,1 g
polymerisiertes n-Butylen	: 29,5 g = 11,7 % v. $n-C_4H_8$ -Einsatz
Bei der Stabilisation des Polym. erhaltenes Olefin, als $n-C_4H_8$ gerechnet	: 4,1 g
Bei der Verseifung abgespaltenes Olefin, als $n-C_4H_8$ gerechnet	: 4,0 g

Absorbiertes, aber nicht in Alkohol umgewandeltes $n-C_4H_8$: 37,6 g = 14,9 % v. $n-C_4H_8$ -Einsatz

Olefin	absorb. bzw. bei pelym. Olefin	absorb. bzw. bei Verseifung nicht in alkoh. ungew. Olefin	in Alkohol ungew. Olefin g	% v. Eins.	zu erwartende Alkoholmenge g
C_3H_6	54,9 g	-	54,9	98,5	78,4 g
$n-C_4H_8$	185,2 g	37,6 g	147,6	73,5	245 g

Aufarbeitung des Rohalkohols nach der Verseifung.

Getrocknete obere Schicht nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser 4,0 g
OH-Zahl: 377, entsprechend 49,8 % = 2,0 g Alkohol (berechnet als sek.-
Butylalkohol).

Wassergehalt, bestimmt nach Dietrich und Conrad : 1,0 %

Restliche Menge der oberen Schicht, berechnet
als Butylenpolymerisat : 2,0 g

Fraktionierung des verdünnten Alkohols.

Frakt.	Korr. Temp.	ccm einz.	Destillat insges.	Alkohol- Gehalt	Benzin- gehalt	dem Alkohol entsprechende Olefinmenge	gesamte Olefinmenge
	75,8		Siedebeginn	2,1 g	0,6 g	1,5 g	
1	80,4	4,0	4,0	Isopr. Alkohol			
	80,4	43,5	47,5				41,2 g C_3H_6
2	80,6	17,0	64,5	44,9 g Isopr. Alkohol		31,5 g	= 75,1 % der ber. Menge
	81,0	2,0	66,5				= 74 % v. Ein- satz.
	82,0	6,0	72,5				
	83,0	2,5	75,0	10,8 g Isopr.-		7,6 g	
3	85,0	4,5	79,5				
	86,0	4,0	83,5	18,4 g sek. Bu- tylalk.			
	86,8	6,5	90,0				
	87,0	3,5	93,5				
	87,3	7,0	100,5	160 g sek. Bu- tylalk.		121,1 g	
4	87,5	247,5	348,0				
	88,5	9,0	357,0				
	90,0	3,0	360,0				
-100		3,0		3,85 g sek. Bu- tylalk.	1,15	2,9	139,1 g $n-C_4H_{10}$ = 94,3% der ber. Menge = 55,2 % v. Einsatz
		oben 7,5 unten	370,5				

Benzin in der beim Verdünnen
des Rohalkohols anfallenden
oberen Schicht 2,0 g

64

IV B

1939

IV B Verwendung eines Gases, das nur Propylen und Propan enthält.

Propylengehalt des eingesetzten Leurgas-Propanes : 27,7 %

<u>Einsatz an Leurgas-Propan</u>	: 850 g
Aufnahme in der Säure	: 200 g
Restgas (Polym. nicht vorh.)	: 545 g
<u>Entspannungsgas + Propan</u>	: 112,5 g
	857,5 g

Differenz + 7,5 g = 0,9 %

Propylenbilanz.

Mol H_2SO_4 = 1,26

Mol C_3H_6

<u>Propyleneinsatz</u>	: 255 g
Aufnahme in der Säure	: 200 g = 79 % v. Einsatz
C_3H_6 in Inhes. 343 l	
Restgas : 5,8 %	: 41,7 g = 16,2 % v. Einsatz
	241,7 g
Verlust	13,3 g = 4,1 %

H_2SO_4 -Bilanz.

Einsatz : 995 g 75 %ige Säure	= 745 g H_2SO_4
Restsäure : 2880 g 25,6 % ige	
Säure	= 729 g H_2SO_4

Verlust : 16 g = 2,1 %

Aborbierte Alkylmengen, aus der Gasanalyse berechnet:

Einsatz	: 255 g C_3H_6
im Restgasol wieder-	
gefunden	: 41,7 g
Inhes. absorb. C_3H_6	213,3 g = 85 % vom Einsatz
zu erwartende Alkol-	
mengen	: 305 g
nach der Verseifung	
und Destillation Ge-	
fundene Alkohole	ge : 278 g = 194,5 g C_3H_6 = 77 %
	vom Propyleneinsatz
	= 91,2 % der ber. Menge

IV C Verwendung eines Gasols, das nur n-Butanen und Isobutanen enthält.

Olefingehalt des eingesetzten Gasols:

Olefin	Vol %	Gew. %	
C_2H_6	0,0	-	
n- C_4H_8	46,5	44,1	ltr. Gew. : 2,64
i- C_4H_8	2,65	2,52	

Gasolbilanz:

Gasoleinsatz	: 750 g
Aufnahme in der Säure	: 249,5 g
Restgasol + Kolm.	: 425,5 g
Entspannungsgas des Autokl. + Kolm. +	
Entspannungsgas des Esters (24 l)	: 57 g
	732,0 g
Verlust	18 g = 2,4 %

Olefinbilanz:

$$\frac{\text{Mol } H_2SO_4}{\text{Mol Olefin}} = 1,13$$

Olefineinsatz	: 331 g n- C_4H_8 + 118,9 g i- C_4H_8 = 349,9 g
Aufnahme in der Säure	: 249,5 g = 71,2 % vom gesamten Olefineinsatz = 75,4 % vom n- C_4H_8 -Einsatz
n- C_4H_8 in insges.	177 g
Restgasol (9,8%)	: 43,4 g = 13,1 % vom n- C_4H_8 -Einsatz
stabilisiertes Kolm.	: 42,0 g = 12,9 % vom ges. Olefineinsatz
	337,9 g
Verlust	12,0 g = 3,4 %

Absorbierte Olefinmengen, aus der Gasanalyse berechnet:

1941

Olefin	Einsatz im Festgasol	absorb. bzw. wiedergefunden	Polym. Olefin
$n-C_4H_{10}$	331 g	43,4 g	287,6 g
$i-C_4H_{10}$	18,9 g	0	18,9 g
Insges. absorbiertes Olefin			306,5 g =
7,6 %ige Absorption			

stabilisiertes Polym. aus Gasol : 45,0 g
 polymerisiertes Isobutylen : 18,9 g
 polymerisiertes n-Butylen : 26,1 g = 7,9 % vom $n-C_4H_{10}$ -Einsatz

bei der Stabilisation des Polym. erhaltenes $n-C_4H_{10}$: 4 g
 bei der Verseifung abgespaltenes $n-C_4H_{10}$: 5 g

absorbiertes, aber nicht in Alkohol umgewandeltes $n-C_4H_{10}$: 35,1 g = 10,6 % vom $n-C_4H_{10}$ -Einsatz

absorb. bzw. bei d. Absorpt. u. in Alkohol zu erwartende Polym. $n-C_4H_{10}$ Verseifig. nicht in umgewandeltes $n-C_4H_{10}$ Alkoholmenge Alkoh. umgew. $n-C_4H_{10}$ g % v. Eins.

287,6 g 35,1 g 252,5 g 76,1 334 g

Aufarbeitung des Rückkohlens nach der Verseifung:

Getrocknete obere Schicht nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser : 15,2 g mit 59,9 % = 9,1 g sek. Butylalkohol
 restliche Menge der oberen Schicht, berechnet als Butylenpolymerisat = 6,1 g

67

IV C

1942

Fraktionierung des verdünnten Alkohols.

Frakt. korr. temp.	ccm Destillat		Alkohol-	Benzin-	dem Alkoh.	gesamte
	einz.	insges.	gehalt	gehalt	entsprech.	Olefin-
			g	g	Olefinmenge	menge
1 84,4-86,7	9,0	9,0	5,7	0,7	4,3	5,0
2 87,4-87,5	388,5	397,5	244	-	184,6	184,6
3 98,9-100	7,0	404,5	1,0	0,14	0,8	0,9

$250,7 = 75,1\%$ $189,7 = 57,2\%$ $190,5 \text{ g} = 57,5\%$
 der ber. Menge v. Einsatz = v. Einsatz
~~der ber. Menge~~
 190,5 g Olefin aus Alkohol und Benzin
 6,1 g Olefin aus der oberen Schicht des Rohalkohols
196,6 g = 78 % der berechneten Menge

1943

ANNALS

Bilanz der Alkoholbildung in den halbertechnischen Versuchen
bei der Ruhrchemie.

Die durchschnittliche Aufnahme an Olefin je 10 kg 75 %iger Schwefelsäure war in 29 Absorptionen im Rührautoklav 2,86 kg, sodaß aus 10 kg Säure 12,86 kg Estersäure entstanden.

Die Verseifung dieser Estersäuren in 9 ausgewerteten Verseifungsversuchen ergab, daß auf 1.000 g Estersäure im Durchschnitt 274 g Alkohol + Polymerbenzin (wasserfrei) gewonnen wurden, das entspricht einer Ausbeute von 3,55 kg Alkohol + Polymerbenzin je 12,86 kg Estersäure.

Theoretisch sind demgegenüber aus 2,86 kg absorbiertem Olefin bei Annahme einer Zusammensetzung von 35 Gew.-% C_3H_6 und 65 Gew.-% C_4H_8

2,46 kg Butylalkohol (=1,86 kg C_4H_8)
+ 1,43 kg Propyl- " (=1,00 kg C_3H_6)
Sa. 3,89 kg Alkohol

zu erwarten.

Die Differenz erklärt sich aus folgendem:

Bei Annahme von 10 % Polymerbenzin-Gehalt im wasserfreien Alkohol-Polymerbenzingemisch, der bei den meisten Reaktionsprodukten aufgrund der Hydroxylzahl nachgewiesen wurde, und bei der weiteren Annahme, daß das gebildete Polymerbenzin aus Butylenstamm, enthält das Gemisch von 3,55 kg Verseifungsprodukten

0,35 kg Polymerbenzin
1,77 kg Butylalkohol
1,43 kg Propylalkohol
3,55 kg

Der Olefingehalt von diesem 3,55 kg Verseifungsprodukt ist

0,35 kg C_4H_8 als Polymerbenzin
+ 1,34 kg C_4H_8 als Butylalkohol
+ 1,00 kg C_3H_6 als Propylalkohol
2,69 kg Olefin

sodaß von der aufgenommenen Olefinmenge (=2,86 kg) 0,17 kg nicht als Flüssigprodukt wiedergewonnen wurden, sondern als

gasförmig abgespaltenes Butylen anzunehmen sind. Das entspricht einer Olefinbildung von

$$\frac{0,17 \cdot 100}{2,86} = 5,9 \text{ Gew.}\%$$

Dieses Ergebnis wird durch die Messungen annähernd bestätigt, sodaß die Bildung der Absorption und die der Verseifung in Übereinstimmung stehen und mit einer wesentlichen Bildung weiterer Reaktionsprodukte nicht zu rechnen ist.

1946

1. Von 10 kg 75 %iger Schwefelsäure
absorbiertes Gasol Art der Schwefelsäure
(Gewichtszunahme gewogen)

2,70	frisch
2,95	"
2,00	einmal regeneriert
2,35	" "
2,70	frisch
2,50	"
2,35	"
2,80	"
2,95	"
3,22	"
2,90	"
2,79	zweimal regeneriert
2,45	" "
2,60	" "
<hr/>	
37,26	
<hr/>	

2. Aufarbeitung von Proben des Reaktionsgemisches der Ruhrchemie-
versuche im Laboratorium.

Nr. der Verseifung im Dest.-Kessel der Ruhrchemie	Alkohol- + Benzinausbeute aus 1.000g Reakt.-Gemisch
2	343 g
3	212 g
4	290 g
5	288 g
6	287 g
7	323 g
8	284 g
10	248 g
14	294 g
	<hr/>
	2.469 g

Durchschnittsausbeute: 274 g

Bei 5 weiteren Versuchen betrug die durchschnittliche Aufnahme an Olefin 3,24 kg, sodaß aus 10 kg Säure 13,24 Estersäure entstanden.

Die Verseifung dieser Estersäure in 2 ausgewerteten Versuchen ergab, daß auf 1.000 g Estersäure im Durchschnitt 309 bzw. 334 g Alkohol + Polymerbenzin (wasserfrei) gewonnen wurden, das entspricht einer Ausbeute von 4,09 bzw. 4,42 kg Alkohol + Polymerbenzin je 13,24 kg Estersäure.

Theoretisch sind demgegenüber aus 3,24 kg absorbiertem Olefin bei Annahme einer Zusammensetzung von 35 Gew.% C_3H_6 und 65 Gew.% C_4H_8

2,81 kg Butylalkohol	(= 2,10 kg C_4H_8)
+ <u>1,62 kg</u> Propyl-	" (= 1,18 kg C_3H_6)
4,43 kg Alkohol	
=====	

zu erwarten.

Die Differenz erklärt sich aus folgendem:

Bei Annahme von 10 % Polymerbenzin-Gehalt im wasserfreien Alkohol-Polymerbenzingemisch, der bei den meisten Reaktionsprodukten aufgrund der Hydroxylzahl nachgewiesen wurde, und bei der weiteren Annahme, daß das gebildete Polymerbenzin aus Butylen stammt, enthält das Gemisch von 4,09 bzw. 4,42 kg Verseifungsprodukten:

0,41 kg bzw. 0,44 kg	Polymerbenzin
2,06 kg " 2,36 kg	Butylalkohol
<u>1,62 kg " 1,62 kg</u>	Propylalkohol
4,09 kg bzw. 4,42 kg	

Der Olefingehalt von diesem 4,09 bzw. 4,42 kg Verseifungsprodukt ist:

0,41 kg bzw. 0,44 kg	C_4H_8	als Polymerbenzin
1,54 kg " 1,77 kg	C_4H_8	als Butylalkohol
<u>1,18 kg " 1,18 kg</u>	C_3H_6	als Propylalkohol
3,13 kg bzw. 3,39 kg		Olefin

sodaß in dem Fall von der aufgenommenen Olefinmenge (=3,24 kg) 0,11 kg nicht als Flüssigprodukt wiedergewonnen wurden,

sondern als gasförmig abgespaltetes Butylen anzunehmen sind.
Das entspricht einer Olefinbildung von

$$\frac{0,11 \cdot 100}{3,24} = 3,4 \text{ Gew.}\%$$

Beim Versuch selbst wurde eine Olefinbildung von 0,5 % gefunden. Im zweiten Falle ergab der Versuch eine Olefinspaltung von 2,5 % bei einer Alkoholausbeute von 99 %. Eine genaue Bilanz läßt sich also hier nicht durchführen.

1949

Nr.	Ausgangsgemisch				Verdünnung auf min	Verweilzeit min	Zusammensetzung des Destillats		% der abs. Olefine entwichen	Bemerkung
	% H ₂ SO ₄	% H ₂ O	% C _n H _{2n}	% H ₂ SO ₄			% ROH	% H ₂ O		
1	53	17,6	29,4	18,5						
2	53	17,6	29,4	22,0					2	
3	53	17,6	29,4	26,2					2	
4	53	17,6	29,4	27,5					1,4	
5	53	17,6	29,4	29,0					3	
6	54,5	18,3	27,2	29,0					2,7	Mit Rührung
7	54,5	18,3	27,2	31,0					1,5	Ohne Rührung
8	54,5	18,3	27,2	33,0					3,5	
9	54,5	18,3	27,2	35,0					6,4	
10	54,5	18,3	27,2	37,0					7,6	
11	54,5	18,3	27,2	39,6					15,2	
12	53,0	17,6	29,4	28,0					31,0	
13	53,0	17,6	29,4	28,0					2,0	
14	55,5	18,6	25,9	18,4		48	52		2,8	Mit "Silica"-Steinen
15	58,5	22,3	19,2	19,5					0,9	Mit Steinverkleidung des ROH-Kessels
16	58,5	22,3	19,2	19,5					2,0	Dest.mit Schamm aus Ruhrkessel
17	59,3	19,8	20,9	34,2					2,0	Dest.mit Eisenkolonne
18	58,3	19,6	22,1	33,7					13,5	
19	58,3	19,6	22,1	33,7					11,6	Mit Benzolzusatz dest.unter Rührung
20	58,5	22,3	19,2	19,5					13,0	Ohne Benzolzusatz, ohne Rührung
21	58,5	22,3	19,2	18,5	138				2,7	Benzoldampfdest.
22	58,5	22,3	19,2	20,0		30	70		4,7	Heizung durch Bleischlange mit überhitztem Dampf (Glaskolb.)
23	57,8	23,0	19,2	19,2		44	56		1,9	Vergleichsversuch (ohne Blei) m. Bunsenbrenner
24	58,5	22,3	19,2	19,0	200	46,7	53,3		2,0	Neues Reakt.gem. Flasche II
25	58,5	22,3	19,2	19,5	80				5,0	Wie 21
26	57,8	23,0	19,2	19,3					2,6	Wie 21 aber mit gewöhnl. Dampf geheizt
27	57,8	23,0	19,2	19,3					2,4	" " " "
28	57,8	23,0	19,2	19					1,9	Hohe Schicht
									2,8	Bleischlange in Glasgefäß
									2,4	" " " "
									3,4	" " " "

Nr.	Ausgangsgemisch				Ver- dünnt auf min	Ver- suchs- dauer	Zusammen- setzung des Destillats		dgr. abs. Ole- fine ent- wischen	Bemerkung
	H ₂ SO ₄ %	H ₂ O %	C _n H _{2n} %	H ₂ SO ₄ %			% ROH	% H ₂ O		
29	57,8	23,0	19,2	19	142	39	61	1,8	Hohe Schicht	
30	57,8	23,0	19,2	19	40	27	73	4,2	Überh. Dampf Hohes Bleige- fäß geheizt mit kondensierendem 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	Hohes Bleigeäß geheizt mit Bunsenbrenner ohne Aufsatz	
33	57,8	23,0	19,2	19	37	20	80	2,3	" "m. Aufs.	
34	56,2	20,8	23	19	100	16,9	83,1	2	Bleispäne und Platin, Glas- apparatur, Bun- senbrenner	
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. Bleigeäß u. Platin kond.	
37	55,5	18,6	25,9	18,5	21	21	79	4,6	Dampf 2-2,5 atü H. Bleigeäß geh. mit kond.	
38	55,5	18,6	25,9	18,5	33	21	79	3,3	Dampf 9 atü	
39	55,5	18,6	25,9	18,5	28	18,5	81,5	4,2	" 6 atü	
40	55,5	18,6	25,9	18,5	--	33	67	4,0	" 8 atü	
41	55,0	19,2	25,8	18,3	360	68	32	2,0	" u. Steine in Dest. Kessel 8 atü ROH	
42	55,0	19,2	25,8	18,3	360	57	43	1,3	Aufarbeitg. gr. Mengen Reaktion gem. 5,33 kg im Glaskolben ohne Abtrennung des Polym.-Benzins	
43	55,0	19,2	25,8	18,3	360	44	56	1,0	" ohne Abtrennung des Polym.-Benzins	
44	55,5	18,6	25,9	19,8	161	15	85	3,9	nach Abtr. des Polym.-Benzins Vak.-Destill.	
45	55,5	18,6	25,9	19,8	--	32	68	5,4	414 min. und	
46	55,6	21,3	23,1	18,5	--	--	--	0,31	Rückfl. gekocht	
47	55,6	19,4	25	18,5	--	--	--	8,5	dann abdest. " C _n H _{2n} = Butylen	

1950

Die Versuche Nr. 1-20, 22, 23, 34, 35 und 41-47 wurden in Jenaer-
Glaskolben mit Gasheizung (Bunsenbrenner oder bei 41-43 Ring-
brenner) durchgeführt. Die Versuchsapparatur von den Versuchen
Nr. 21, 24-26 bestand aus einem Rundkolben, in den von oben
eine Bleischlange mit 435 cm^2 Heizfläche eingeführt war.
Bei den Versuchen Nr. 27-29 wurde in ein 100 cm hohes Glasrohr
von oben eine Bleischlange mit 890 cm^2 Heizfläche eingeführt.
Bei Versuch Nr. 29 wurde der Dampf vor seinem Eintritt durch
eine Eisenschlange geschickt, die in einem Ölbad von 120°
lag; eine starke Überhitzung lag also nicht vor.
Bei den Versuchen Nr. 30-33 und 36-40 wurde ein 100 cm hohes
Bleirohr verwandt, das durch ein unten ein- und austretendes
Rohr aus Hartblei mit einer Heizfläche von 90 cm^2 angeheizt
werden konnte.

Ermittlung der Wärmetönung bei der
Verdünnung von Schwefelsäureester.

1952

Die im Kalorimeter zur Verdünnung eingesetzte Esterlösung (14,31 g) enthält 1,41 g = 0,0282 Mol Olefin, das von 76 %iger Schwefelsäure bei der Absorption aufgenommen worden war. Die insgesamt vorhandene Schwefelsäuremenge betrug 9,8 g = 0,1 Mol. Hiervon wurden 0,282 Mol als an das Olefin gebunden angenommen. Für das Molekulargewicht des Olefins wurde der Wert 50 eingesetzt. Bei der Verdünnung der Esterlösung mit 79,9 Mol H₂O spielen sich folgende Teilvorgänge ab:

1. 0,0282 Mol H₂SO₄ werden durch Hydrolyse frei,
2. 0,0282 Mol H₂SO₄ werden auf 76 % H₂SO₄ verdünnt,
3. 0,1 Mol H₂SO₄ werden in 76 %iger Lösung mit 79,9 Mol H₂O verdünnt.

Die Wärmetönung der Gesamtreaktion 1+2+3 = 4 wird im Kalorimeter gemessen, die Wärmetönung der Reaktionen 2 und 3 nach Werten in Landolt-Börnstein (I Eg. 847) berechnet. Durch Differenzbildung ergibt sich dann die Wärmetönung der Reaktion 1.

Man erhält demnach:

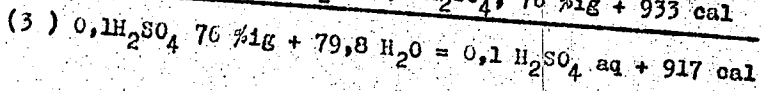
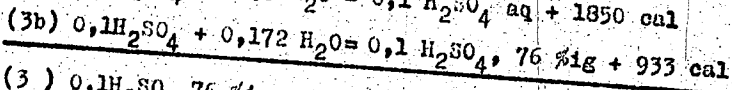
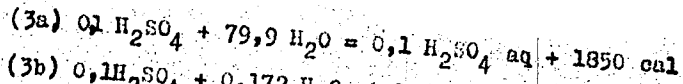
4. 14,31 g Esterlösung mit 0,0282 Ester und (0,1 - 0,0282)H₂SO₄
76 %ig
+ 79,9 H₂O = 0,1 H₂SO₄, aq + 0,0282 ROH + 671 cal (gemessen)
2. 0,0282 H₂SO₄ + 0,0485 H₂O = H₂SO₄ 76 %ig + 263 cal (interpol.
nach LB. I Eg 847)
3. 0,1 H₂SO₄, 76 %ig + 79,9 - (0,0282 + 0,0485) H₂O
= H₂SO₄ aq + 917 cal (L.B. I Eg 847)

$$(1) = (4) - (2) - (3):$$

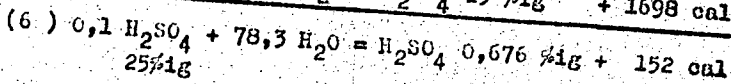
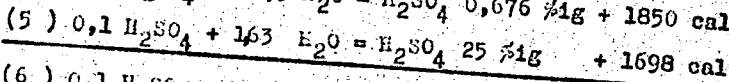
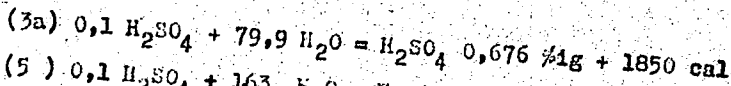
$$0,0282 \text{ Ester} + 0,0282 \text{ H}_2\text{O} = 0,0282 \text{ ROH} + 0,0282 \text{ H}_2\text{SO}_4 - 509 \text{ cal}$$

d.h. -18 Kcal/Mol Ester

Die Wärmetönung für Reaktion (3) wurde ebenfalls nach Angaben im Landolt-Börnstein als Differenz von zwei Wärmetönungen berechnet:



Bei der Messung im Kalorimeter wurde die Schwefelsäure im Ester von 76 % H_2SO_4 auf 0,676 % H_2SO_4 verdünnt. Im praktischen Betrieb verdünnt man höchstens auf 25 % und erhält eine entsprechend geringere Verdünnungswärme. Von dem unter (4) angegebenen Betrag ist daher die bei der Verdünnung von 25 % auf 0,676 % H_2SO_4 auftretende Wärmetönung zu subtrahieren. Sie berechnet sich aus den Gleichungen:



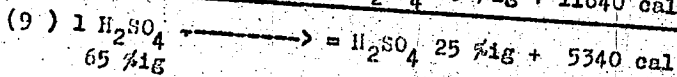
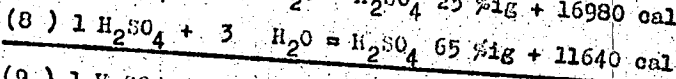
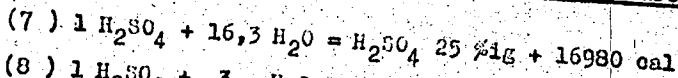
Man erhält also:

$671 - 152 = 519 \text{ cal}/0,0282 \text{ Mol}$ (14,31 g Esterlösung), d.h. 18,4 kcal werden bei der Verdünnung einer Esterlösung frei, die 1 Mol Ester (hergestellt aus 76 %iger H_2SO_4) und 68,4 % H_2SO_4 enthält.

Für Umrechnung auf Betriebsverhältnisse wird die Dichte der Esterlösung zu 1,4 eingesetzt. Die auftretende Wärmemenge bei Verdünnung von 100 l Ester auf 25 % H_2SO_4 ist dann:

$$\frac{0,519 \cdot 1,4 \cdot 10^5}{14,31} = 5070 \text{ kcal}/100 \text{ l Esterlösung}$$

Zum Vergleich mit dieser Zahl sei noch die Wärmetönung für die Verdünnung von 65 % iger esterfreier Schwefelsäure auf 25 % angeführt.



1954

Setzt man wieder für die Dichte 1,4 ein, so erhält man:

$$\frac{5,340 \cdot 65 \cdot 1,4 \cdot 10^5}{100 \cdot 98} = 4960 \text{ kcal/100 l Esterlösung}$$

Nr. I. Zusammenfassende Literatur- und Patentberichte

Seite

in Handbüchern:

- A) C. Ellis, Chemistry of Petroleum Derivatives,
 1a Band I New York (1934) S. 360, 346 ff.
 1b Band II New York (1937) S. 282, 356 ff.
 2 B) A.E. Dunstan, The Science of Petroleum,
 London (1932) Band IV S. 2805.

II. Zusammenfassende Veröffentlichungen in Zeitschriften:

- 3 B.T. Brooks, Die Herstellung von Alkoholen und ähnlichen
 Produkten aus Erdöl; Literatur- und Patentbericht,
 Refiner natur. Gasoline Manufacturer 12, 353-60 (1933)
 C. 1933 II 3074.
 4 W.W. Clough und Carl O. Johns, Higher Alcohols from
 Petroleum Olefines, Ind. Engin. Chem. 15, 1030 (1923)
 5 S.D. Kirkpatrick, Commercial Production of Isopropyl
 Alcohol, Chemical Metallurgical Engineering
33, 402 (1926) C. 1926 II 1710.

III. Experimentaluntersuchungen zur Absorption in Schwefelsäure

- 6 W.W. Figulewski, Gewinnung von Alkoholen und Athern
 aus den Produkten der Gasphasenreaktion von Erdöl.
 (ausführliche Arbeit). C. 1936 II 2061.
 7 W.S. Gutyryja und W.L. Buinitzkaja, Hydratation, von
 Olefinen. I Die Wirkung von wässrigen Schwefelsäure-
 lösungen auf Propylen unter den Bedingungen des hoch-
 intensiven Kontaktes. C. 1937 II 2292.
 7b W.S. Gutyryja, Die Einwirkung wässriger Lösungen von
 Schwefelsäure auf Propylen in Gegenwart hochinten-
 siver Katalysatoren, Refiner natur. Gasoline, Manufac-
 turer 18, 83-86 (1939)
 8 S. Milat, W. Pietrowski und J. Winkler, Höhere Al-
 kohole aus Erdölkohlenwasserstoffen. II C. 1929
 II 2649
 9 S. Holzmann und S. Milat, Höhere Alkohole aus Erdöl-
 kohlenwasserstoffen. III C. 1929 II 2850

- 10 K. Holzmann, Alkohole aus Cracksassen und Crackbenzinen, Allgem. Öl- und Fettzeitung 28 245 (1931) C. 1931 II 2403.
- 11 H.E. Markowitsch u. J. G. Moor, Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Schwefelsäure und ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen C. 1931 I 2455.
- 12 Harold G. Davis und Reuben Schuler, Die relative Absorptionsgeschwindigkeiten der gasförmigen Olefine in Schwefelsäure bei 25° C. 1930 I 2371.
- 13 Wryan A. Satuszak, Bestimmung von Olefinen in Gasen durch Absorption in Schwefelsäure, Ind. Eng. Chem. 10, 394 (1938) Analyt. Ed.
- 14 H.C. Davl und Dorothy Kufgle, Probleme bei der Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gasen. II einige Begrenzungen in ihrer Trennung durch Schwefelsäure. Ind. Eng. Chem. 2, 39-41 (1933) Analyt. Ed. C. 1933 II 3732.
- 15 H.E. Markowitsch und E. Sigulewski, Bestimmung ungesättigter Gasanteile. C. 1930 II 503-504
- 16 A. Dobransky, Analyse der gasförmigen ungesättigter Gase. Reaktionsgeschwindigkeit von Olefinen mit Schwefelsäure. C. 1929 I 2220.

Ätherschwefelsäure.

- 16a Kouben-Coyl, III 450 Leipzig (1930).
- 16b L. Bogdanova, Viskositätsmessungen. C. 1933 II 35-7.
- 16c A. Tschelnizow und H. Koslow, Vervollständigung für die Reaktion $H_2SO_4 + (C_2H_5)_2O$. C. 1915 I₂ 828.
- 16d R.T. Froese, Standard Alcohol Company, Absorption, in Ätherschwefelsäure A.P. 2006 157 (1933-35)
- 16e C. Schum, Über Additionskatalysen mittels Diäthyl-oxoniumsalzen. C. 1919 I 935.

Nr.

V. In Deutschland erteilte Patente über Alkohol-
Gewinnung aus Olefinen.

- 17 H. V. De Serey'sche Petroleum Maatschappij:
599 151 (1936): Kupferhaltige Komplexverbindungen
als Katalysatoren.
- 18 598 538 (1936): Komplexverbindungen aus Fe, Co, Ni
als Katalysatoren.
- 19 W. B. Hunt, 417 411 (1926) Kohlenwasserstoffe als
Lösungsmittel für die gasförmigen Olefine.
- 20 Imperial Chemical Industries Ltd. 567 117 (1930)
Absorption in Schwefelsäure-Weisensäure-Gemischen.

VI. Veröffentlichungen und Patente über direkte
Hydratation.

- 21 A. F. Frost Thermodynamik der Kohlenwasserstoff-
reaktionen. II Die Hydratationsreaktion der Ole-
fine C. 1934 II 557.
- 22 A. F. Frost, über die Möglichkeit der Alkohol-
synthese durch unmittelbare Hydratation von
Olefinen C. 1931 I 2034.
- 23 J. K. Lewis, Katalytische Hydratation der Olefine.
III Hydratation des Propylens über flüssigen
Esterkatalysatoren unter Atmosphären-Druck
C. 1937 I 3224
- 24 I. J. Marek und E. K. Lege, Katalytische Hydratation
von 2-Olefinen in der Gasphase bei hohen Drücken
C. 1933 I 3067. Ind. Eng. Chem. 24 1428-31 (1932)
- 25 J. G.-Farbanindustrie A.-G., Hydratisierung von Ole-
finen. R.P. 324897 (1928/30) C. 1930 I 3830

Nr.

VII. Mikrotiter über Rührvorrichtungen.

- 26 E. Haeder, Mikro-technische Betriebsapparaturen
1. Rührvorrichtungen an, Chem. Fabr. 12 25 (1939)

VIII. Polymerisation.

- 27 W. McCallister, Benzolgewinnung durch Poly-
merisation von Butylenen mit Schwefelsäure
National Petrol. News. Nov. (1937) R 332

Verzeichnis der Tabellen.
=====

1959

Nr.	Seite	Überschrift
1	4	Gasolanalysen
2	6	Versuche mit dem MAN-Schraubenrührer
3	7-7a	Siedeanalysen von Polymerbenzinen
4	7-8	Feststellung der günstigsten Absorptionsbedingungen
4a	8-9	Einfluß der Vorabsorption von Isobutylene auf den Polymerisatanfall
5	19	Einfluß von Zusätzen zur Schwefelsäure auf die Absorptionsgeschwindigkeit
6	25	Verteilungsquotient der Alkohole im Benzin-Wasser-Gemisch
vgl. Anhg.	26	Olefinabspaltung bei der Verseifung unter verschiedenartiger Beheizung
7	27	Verseifung mit direktem Wasserdampf und Olefinabspaltung
8	28	Kaskadenverseifung, Beispiel.
9	28	Kaskadenverseifung unter verschiedenen Bedingungen
10	31	Trübungs- (Entmischungs) punkte von Wasser-sek.-Butylalkohol-Isopropylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen
11	32	Trübungs- (Entmischungs) punkte von sek.-Butylalkohol-Wasser-Benzin-Isopropylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (5-6 % Polymerbenzin)
12	33	Trübungs- (Entmischungs) punkte von sek.-Butylalkohol-Wasser-Benzin-Isopropylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (9-12 % Polymerbenzin)
13	34	Trübungs- (Entmischungs) punkte von sek.-Butylalkohol-Wasser-Benzin-Isopropylalkohol-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (16-20 % Polymerbenzin)
14	36	Verdünnung von Rohalkohol zur Abtrennung der oberen Schicht
15	37	Fraktionierung der bei der Verdünnung des Rohalkohols erhaltenen oberen Schicht
16	38	Eigenschaften höherer Äther
17	39	Destillation von Rohalkohol
18	40	Analyse einzelner Alkoholfraktionen
19	41	Alkoholausbeuten bezogen auf die eingesetzten Olefine
20	43	Eigenschaften der binären- und ternären Gemische aus Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol, Wasser u. Benzol

1960

Nr.	Seite	Überschrift
21	52	Löslichkeit von Polymerbenzin in Isopropylalkohol-Wasser-Gemischen
22	52	Löslichkeit von Polymerbenzin in sek. Butylalkohol-Wassergemischen
23	52	Löslichkeit von Polymerbenzin in Isopropylalkohol-sec. Butylalkohol-Wasser-Gemischen; beide Alkohole im Verhältnis 1:1
24	52	Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol, Schwefelsäure und Wasser; beide Alkohole im Verhältnis 1:1
25	53	Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen von Isopropylalkohol-sec. Butylalkohol-Schwefelsäure-Ester-Schwefelsäure-Wasser; beide Alkohole ungefähr im Verhältnis 1:1
26	55	Brechungsindizes der bei der Alkoholsynthese interessierenden Substanzen.

Nr.	Seite	Überschrift
1a	3-4	Dampfdruckkurven von Gasol
1b	4-5	Absorptionsverlauf in 75 %iger Schwefelsäure bei Verwendung eines Scheibenrührers, 35 l-Autoklav 600 U/min.
c		
2	4-5	H.A.R.-Schraubenrührer, Zeichnung (im Anhang)
4	6-7	Absorption in Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen
5	7a	Siedeanalysen von Polymerbenzinen
6a	9	Absorptionsverlauf in 35 l- und in 3 l-Autoklav
b		
6c	9-10	Alkoholausbeuten mit und ohne Vorabsorption des Isobutylens
7	11	Einfluß des Verhältnisses von Olefin zu Schwefelsäure auf die Absorptionsgeschwindigkeit
7a	11	Einfluß des Verhältnisses von Olefin zu Schwefelsäure auf die Absorptionsgeschwindigkeit und die Ausbeute
8	12	Stufenweise Absorption nach dem Gegenstromprinzip
8a	13-14	Schemata einer halbertechnischen Versuchsanlage zur Absorption von Olefinen in Schwefelsäure
8b	16-17	Beziehung zwischen Dichte des Esters und Olefingehalts
9	19-20	Einfluß des Ätherzusatzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit
10	20-21	Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit
11	21	Beziehung zwischen Alkoholausbeuten und Konzentration der Schwefelsäure in Mol.-%
12	23	Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Olefinabspaltung bei der Verseifung
13/14	24	Geschwindigkeit der Olefinabspaltung bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen
15	25-26	Alkoholgehalt des bei der Verseifung übergehenden Destillats in Beziehung zur Destillatmenge
16	27	Kaskadenapparat zur Verseifung des Esters
17	31	Erhebungspunkte von Gemischen aus Isopropylalkohol-Wasser-sec.-Butylalkohol
18	32	Erhebungspunkte von Gemischen aus Isopropylalkohol-Wasser-sec.-Butylalkohol und 5 % Benzin

1962

Nr.	Seite	Überschrift
19	33	Erhebungspunkte von Gemischen aus Isopropylalkohol-Wasser-sek. Butylalkohol und 10 % Benzin
20	34	Erhebungspunkte von Gemischen aus Isopropylalkohol-Wasser-sek. Butylalkohol und 20 % Benzin
21	37	Fraktionierung der bei der Alkoholverdünnung erhaltenen oberen Schicht
22	38	Fraktionierung eines bekannten Gemisches aus Isopropylalkohol-sek. Butylalkohol und Wasser
23/26	38	Alkoholdestillationen
27	40	Vorlaufdestillation
28	40	Alkoholausbeuten bezogen auf das eingesetzte Olefin
29	42	Absorptionskurven für verschiedene Olefine
30	44	Apparatur zur Azeotropen Entwässerung von Alkohol mit Benzol
31	45	Dichte und Temperatur von reinem Isopropylalkohol
32	45	Dichte und Temperatur von reinem sek. Butylalkohol
33	52	Löslichkeit von Polymerbenzin in Gemischen mit Alkohol-Wasser-Schwefelsäure-Ester.

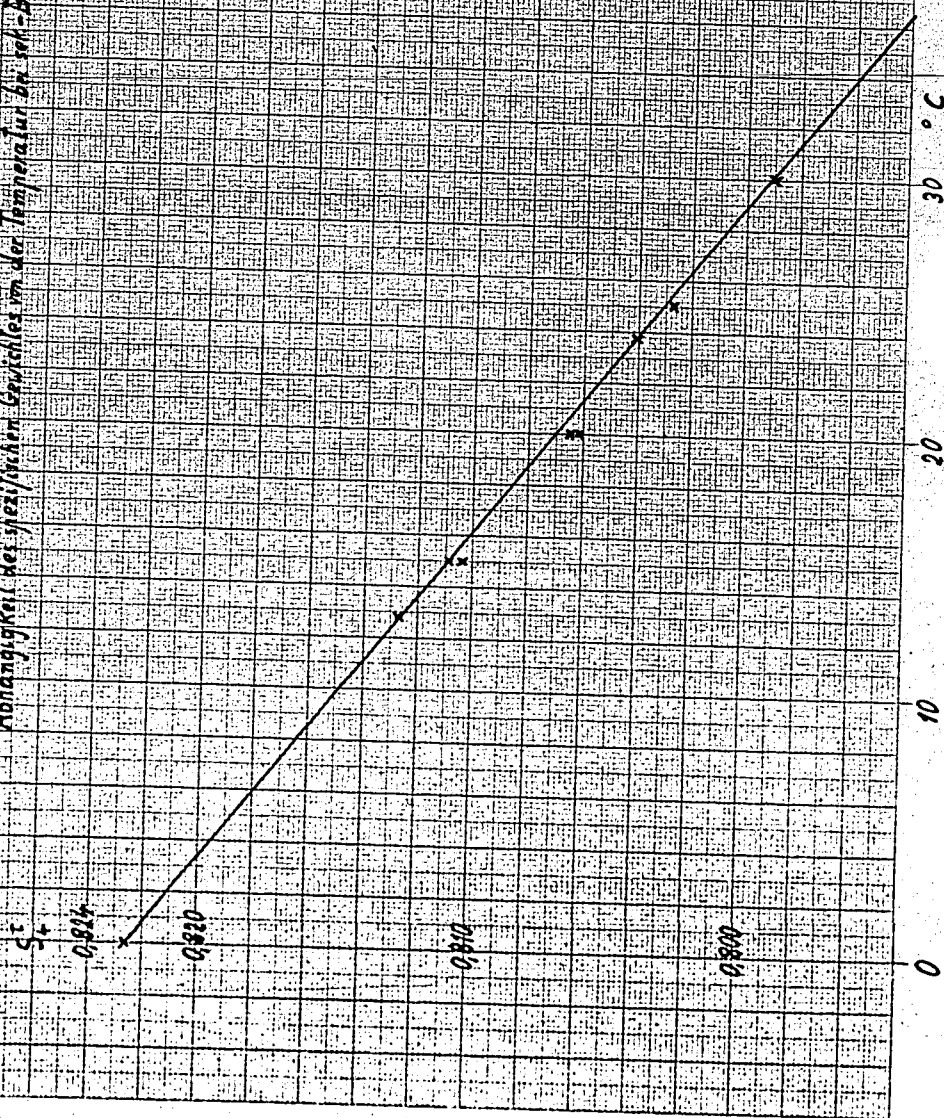
Grimm *Kurz*

1969

Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Temperatur bei n_D^{20} -Butylalkohol

AD 32

Kennwert-Bericht 5/1a 1988



1964

P0791

Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Temperatur bei iso-Propylalcohol

Landolt-Börnli, 5. Aufl., 1977

ρ_t

0,805

0,800

0,795

0,790

0,785

0,780

0,775

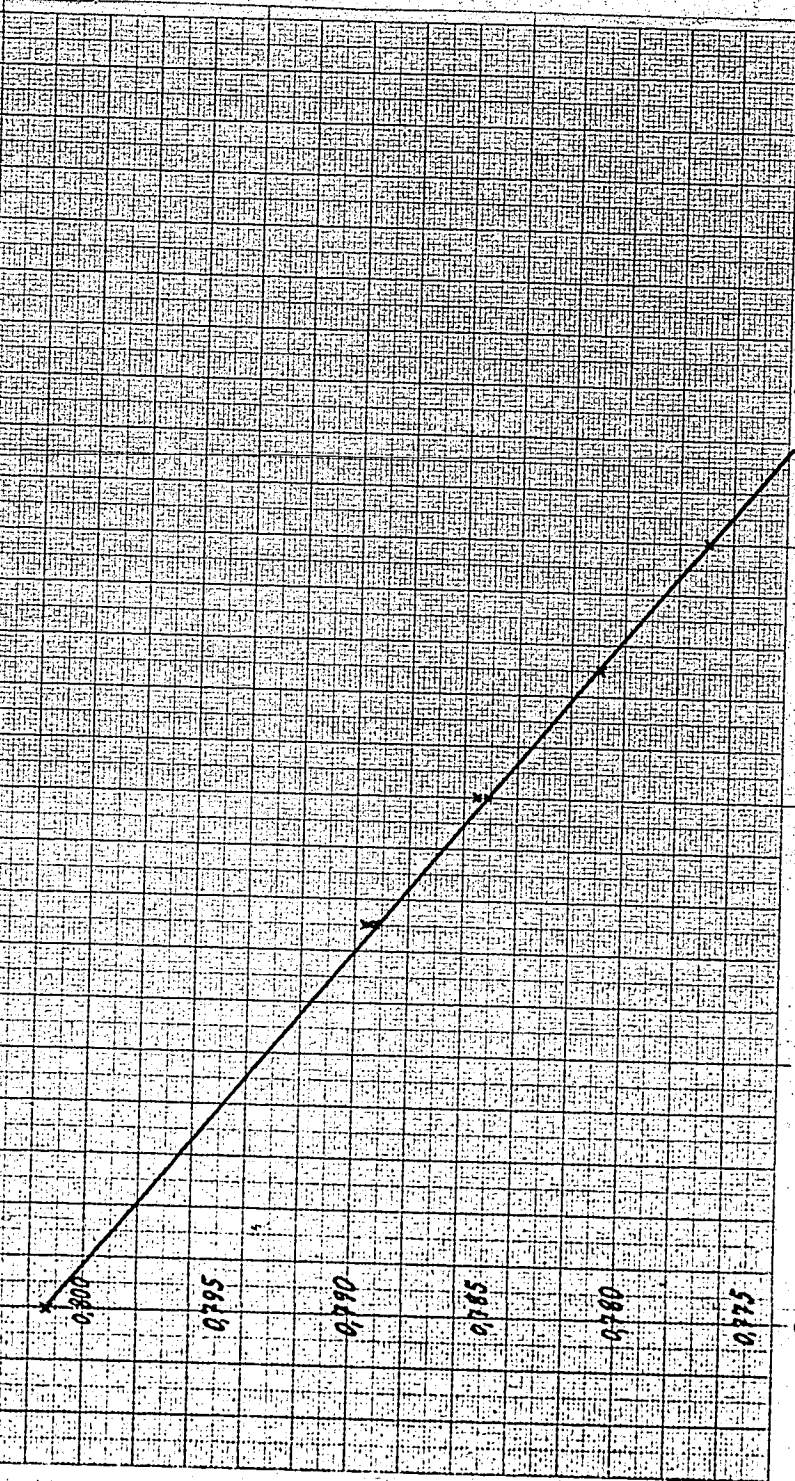
0

10

20

30

$^{\circ}\text{C}$



0 10 20 30