

Abschlussbericht über die Ketonisierung.

- A. Kurze Zusammenfassung der in früheren Versuchen (Dr. Wiedmann) festgelegten Arbeitsbedingungen.
- B. Abschliessende Versuche zwecks Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen für die Ketonisierungsanlage von der Firma "Rekuperator".  
Problemstellung: Abhängigkeit der Ausbeute von der Rohrweite.
- C. Zusammenfassung.

A. Kurze Zusammenfassung der in früheren Versuchen (Dr. Wiedmann) festgelegten Arbeitsbedingungen.

I. Aufgabe:

Sekundärer Butylalkohol wird unter Zuhilfenahme von Wasserstoff als Trägergas bei einer bestimmten Temperatur so über ein Dehydrierungskontakt geleitet, dass als Hauptprodukt Methyläthylketon entsteht und nur sehr wenig Olefine anfallen. Hierfür sind folgende Arbeitsvorschriften einzuhalten:

II. Die Kontaktherstellung:

84,5 g Bimsstein von 2 - 4 mm Korngrösse wurden mittels einer Wasserstrahlpumpe in der Kälte entgast und mit 75 cm<sup>3</sup> einer Zinkacetatlösung (30 g in 100 cm<sup>3</sup>-Lösung) im Vakuum getränkt. 22,5 g Zinkacetat wurden von dem Kontakt aufgenommen. Dann wurde bei 110° C getrocknet und langsam bis 500° getempert. Bei 500° dann 1 Stunde geglüht. Später wurde dann festgestellt, dass ein bei 600° C eine halbe Stunde lang geglühter Kontakt die gleichen Eigenschaften besitzt.  
Schüttgewicht bei 2 - 4 mm Korngrösse: 49,9 g / 100 cm<sup>3</sup>

III. Bestimmung der Verweilzeit (V.W.Z.):

Das Kontaktrrohr bis auf eine Länge von 75 cm mit K 67 2-4 mm Korngrösse gefüllt und dann bei 420° (Temperatur im Ofen, Darhtnetz gemessen) soviel Wasserstoff durchgeleitet, dass bei einer Temperatur des Butylalkohols von 84° C eine Verweilzeit

von 1,09 sek. eingehalten wird.

$$\text{Z.B. V.W.Z.} = \frac{\text{cm}^3 \text{ Kontakt} \cdot 3600 \cdot 273}{\text{Alk.} + \text{H}_2 \cdot (420 + 273)} = 1,09$$

Für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffes durch den auf 84° erhitzten <sup>1-2-17, Butyl</sup> Propylalkohol wurde der Beladungszustand experimentell gemessen und hierbei gefunden:

- 1) 13,0 l = 6,8 l H<sub>2</sub>  
          = 6,2 l Alk.
- 2) 33,2 l = 17,3 l H<sub>2</sub>     F<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0,523  
          = 15,9 l Alk.     F<sub>Alk.</sub> = 0,477
- 3) 65,0 l = 34,0 l H<sub>2</sub>  
          = 31,0 l Alk.
- 4) 107,0 l = 56,0 l H<sub>2</sub>  
           = 51,0 l Alk.

IV. Die analytischen Arbeitsvorschriften.

a) Die Bestimmung des Methyläthylketons.

Das entstandene Keton wird mit einer 1 n-Hydroxylaminchlorhydratlösung, die vorher neutralisiert und im Überschuss zugegeben wird, bestimmt und in Gewichtsprozenten angegeben.

$$\text{Z.B.:} \quad \frac{\text{Verbr. in NaOH} \cdot 0,072 \cdot 100}{\text{Einwage}} = \text{Gew.} \% \text{ M.Ä.K.}$$

b) Die Messung der Expansion.

Die Expansion müsste bei einem theoretischen Verlauf der Reaktion nahezu 100%ig sein, daß pro Mol Alkohol 1 Mol Wasserstoff abgespalten wird und sich die Menge Wasserstoff zu Butylalkohol wie nahezu 1 : 1 verhält.

$$\text{Z.B.:} \quad \begin{array}{l} \text{Eingang (Uhr)} = 3 \text{ l / min. (Nach der Tiefkühl)} \\ \text{Ausgang (Uhr)} = 5,9 \text{ l / min. gemessen.)} \end{array}$$

$$\frac{\text{Ausgang} - \text{Eingang} \cdot 100}{\text{Eingang}} = \% \text{ Expansion}$$

In diesem Falle 96,8%

c) Die Untersuchung des Gasgemisches auf Butylen.

Um einen genauen Wert des Gasprobe zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, dass diese vor der Tiefkühlung genommen wird, da sich andernfalls das Butylen in der Tiefkühlung kondensiert.

Die Olefine werden in 87%iger Schwefelsäure im Orsat-Apparat bestimmt.

V. Die Ausbeute.

Bei Einhaltung dieser Arbeitsvorschriften erhält man:

ca. 93 % M.E.K. und bis 0,2 % Butylen.

B. Abschliessende Versuche zwecks Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen für die Ketonisierungsanlage von der Firma "Rekuperator".

Problemstellung: Abhängigkeit der Ausbeute von der Rohrweite.

I. Ketonisierungsversuche in Abhängigkeit von der Art des Kontaktrohres.

a) K 67, 2-4 mm Korngrösse, 1/2 Std. im Trommelofen bei 600° C im

Sichromalrohr 17,2 mm Ø, mit 75 cm = 184 cm<sup>3</sup> Kontakt

Zeit: 3 Std.  
Ausb.: 89 %  
V.W.Z.: 1,11 sek.

b) K 67, 2-4 mm Korngrösse, 1/2 Std. im Trommelofen bei 600° C im

Sichromalrohr 17,2 mm Ø, mit ingelegten Blechstr. 1 mm Stärke mit 75 cm = 164 cm<sup>3</sup> Kontakt

Zeit: 6 Std.  
Ausb.: 90 %  
V.W.Z.: 1,13 sek.

c) K

c) K 67, 2-4 mm Korngrösse, 1/2 Std. im Trommelofen bei 600° C im

Sichromalrohr 17,2 mm Ø, mit eingezogenem Sillimanitrohr 8,2 mm Ø

mit

75 cm = 114 cm<sup>3</sup> Kontakt

Zeit: 8 1/2 Std.

Ausb.± 90,5 %

V.W.Z.: 1,08 sek.

II. Versuche mit gereinigtem bzw. getrocknetem Wasserstoff.

Verwandt:

K 67, 2-4 mm Korngrösse, 1/2 Std. im Trommelofen bei 600° C im

Sichromalrohr 17,2 mm Ø, mit ingelegtem Blechstr.

1 mm Stärke

mit 75 = 164 cm<sup>3</sup> Kontakt

22

- a) Durch Trocknung des Wasserstoffs mit konz. Schwefelsäure waren die Ausbeuten um ca. 2% schlechter als bei I.b. (Spuren Wasser anscheinend günstig).
- b) Durch Reinigung mit Kaliumpermanganat keine Ausbeuteverbesserung gegenüber Versuch I.b.

III. Versuchsergebnisse bei Verwendung von K 67 und K 67 III in verschiedenen Röhren.

In früheren Versuchen wurden durch Tränkung des Kontaktes K 67 mit verschiedenen prozentigen Sodalösungen 4 Kontakte hergestellt, und zwar:

- 1) K 67 I mit 10%iger Sodalösung getränkt.
- 2) K 67 II mit 5% " " "
- 3) K 67 III " 2,5% " " "
- 4) K 67 IV " 1,25% " " "

Von diesen erwies sich K 67 III als der brauchbarste.

a) Sichromalrohr 17,2 mm  $\emptyset$  mit ingelegtem Blechstreifen  
1 mm Stärke

gefüllt mit

1) K 67, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. im Trommelofen bei 600°  
75 cm = 164 cm<sup>3</sup>

Zeit: 6 Std.

Ausb.: 90 %

V.W.Z.: 1,13 sek.

2) K 67 III, 2-4 mm Korngrösse 1 Std. bei 500° getempert  
75 cm = 164 cm<sup>3</sup>

Zeit: 2 Std.

Ausb.: 78 %

V.W.Z.: 1,13 sek.

b) Sichromalrohr 17,2 mm  $\emptyset$  mit eingezogenem Sillimanitrohr  
8,2 mm  $\emptyset$

gefüllt mit

1) K 67, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. im Trommelofen bei 600° C  
75 cm = 114 cm<sup>3</sup>

Zeit:  $8\frac{1}{2}$  Std.

Ausb.: 90,5 %

V.W.Z.: 1,08vsek.

2) K 67 III, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. bei 500° getempert  
75 cm = 117 cm<sup>3</sup>

Zeit: 2 Std.

Ausb.: 86,5 %

V.W.Z.: 1,01 sek.

8) Eisenrohr 15 mm  $\emptyset$  (Luftpolster durch Asbest an den Enden  
verstopft)

gefüllt mit

1) K 67, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. bei 600° im Trommelofen  
75 cm = 140 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.

Ausb.: 89,5 %

V.W.Z.: 1,20 sek

2) K 67 III 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. bei 500° getempert  
75 cm = 140 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.

Ausb.: 75 %

V.W.Z.: 1,20 sek.

d) Sillimanitrohr 15 mm Ø (Luftpolster)  
gefüllt mit

1) K 67, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. bei 600° im Trommelofen  
75 cm = 140 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.  
Ausb.: 92 %  
V.W.Z.: 1,16 sek.

2) K 67 III, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. bei 500° getempert  
75 cm = 140 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.  
Ausb.: 77 %  
V.W.Z.: 1,16 sek.

e) Eisenrohr 9 mm Ø (Luftpolster)  
gefüllt mit

1) K 67, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. bei 600° im Trommelofen  
75 cm = 46 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.  
Ausb.: 93,5 %  
V.W.Z.: 1,06 sek.

2) K 67 III, 2-4 mm Korngrösse 1 Std. bei 500° getempert  
75 cm = 46 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.  
Ausb.: 93,5 %  
V.W.Z.: 1,06 sek.

f) Sillimanitrohr 10 mm Ø (Luftpolster)  
gefüllt mit

1) K 67, 2-4 mm Korngrösse  $\frac{1}{2}$  Std. bei 600° im Trommelofen  
75 cm = 55 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.  
Ausb.: 93,5 %  
V.W.Z.: 1,09 sek.

2) K 67 III, 2-4 mm Korngrösse 1 Std. bei 500° getempert  
75 cm = 55 cm<sup>3</sup>

Zeit: 1 Std.  
Ausb.: 93,5 %  
V.W.Z.: 1,09 sek.

C. Zusammenfassung.

Auf Grund der durchgeführten Versuche lässt sich folgendes sagen:

Die in weiten Röhren durchgeführte Dehydrierung des Butylalkohols zu Methyläthylketon ergibt eine geringere Ausbeute als die in engen Röhren durchgeführte Reaktion.

Nach B. I erhöhen sich die Ausbeuten durch Einziehen eines Bleches bzw. eines Sillimanitrohres in das weitere Rohr. Wahrscheinlicher Gründe

Bessere Wärmeverteilung und kleinerer Querschnitt.

Nach B. III liefert der alkalisierte Kontakt in den weiten Röhren eine wesentlich schlechtere Ausbeute als der unalkalisierte!

in den für die Untersuchungen verwandten engen Röhren ergeben beide Kontakte gleiche Ausbeuten.

Nach B. II ergibt die Reinigung des Wasserstoffs mit Kaliumpermanganat gleiche, Trocknung des Wasserstoffs mit konz. Schwefelsäure schlechtere Ausbeuten.

Danach dürfte für die Ketonisierungsanlage der alkalisierte Kontakt nicht in Betracht kommen, gegebenenfalls müssten zur Ausbeutelerhöhung aber die in der Anlage befindlichen weiten Sichromalrohre mit einem dünnwandigen Blech versehen werden, wodurch allerdings das Kontaktvolumen und damit der Durchsatz geringer wird.

*Schmitt*