

Ergebnis der Ketonisierung von Isopropylalkohol an K 67,
(zweite Herstellung für Betrieb), in Versuchsofen (Labor).

Die Betriebsbedingungen und Resultate befinden sich in 2 beiliegenden Anlagen.

Die Versuche 1 und 2 haben nur orientierenden Charakter. In Ermangelung einer Tiefkühlung und durch Nichtbeachtung der Volumabnahme im Sättiger (dadurch bedingte höhere Verweilzeit) werden die gewohnten Ausbeuten von ca. 85-90% nicht erreicht.

Im Versuch 4 wurde durch Variieren der Verweilzeit bei konstantem Verhältnis von Alkohol zu Wasserstoff wie 1:1,25 festgestellt, dass zwar mit zunehmender Verweilzeit bei 2,9 s 90% Aceton gebildet werden, jedoch dieses Ergebnis von einem ungünstigen Permanganat - Test und starker Trübung des Acetons mit Wasser begleitet ist. Während 10 cm³ reines Aceton (Merck) die Violettfärbung von einem 1 Tropfen 0,1%iger Kaliummanganatlösung 15 min behält, zeigen unsere, allerdings nicht destillierten Kondensate Entfärbungszeiten von ca. 20 - 30 s. Bemerkenswert ist, dass bei allen Versuchen das Kondensat der ersten 30 min sich bereits in weniger als 1 s entfärbt. Bei Versuch 4 wird nach ausreichender Formierungszeit von 3 Stdn die schwache, bei Mischung mit Wasser im Verhältnis 1:3 auftretende Opaleszenz durch den neuen Kontakt im Sicromalrohr nicht ausgeschaltet.

Der gebrauchte Kontakt K 67 (s. Vers. 5) liefert im Sicromalrohr bei VWZ. von 1,42 s sehr gute Ausbeuten (92 - 94%). Trotz der nur 2-stündigen Versuchszeit muss aus der Abnahme des Trübungsgrades und Zunahme der Permanganatbeständigkeit angenommen werden, dass durch längeren Betrieb die dem Kontakt noch anhaftenden Benzine entfernt werden und somit der Kontakt wiederum Vollwertigkeit erlangt.

Die spaltende Wirkung von Eisenhydroxyd, das in grösseren Mengen aus den Röhren der Betriebsapparatur gesammelt und dem Kontakt im Vers. 6 beigemischt war, zeigte sich in der ^{schwarzen} Färbung der Kondensate, Entfärbungszeiten unter 5 s und einer schon bei dem Verhältnis 1:2 auftretenden Trübung.

Um den katalytischen Einfluss des Eisens ganz auszuschalten, wurden die Versuche 8 und 9 angesetzt, wo am Silimanitrohr nach schärferer Trocknung über einen grossen Kalziumchloridurm der Alkohol über neu

eingefüllten Kontakt K 67 geleitet wurde. Wenn man im Versuch ~~3~~ nur die Normierung wertet, ergibt Vers. 8 folgendes: Das Kondensat ist praktisch farblos (!). Bei einer VWZ. von 0,395 wurden über 10 Stdn 92 - 94% Aceton gebildet, die in der Anlage schon gemachte Erfahrung der Olefinabnahme im Gas mit längerer Betriebszeit erneut bestätigt, und bei einem Mischungsverhältnis von 1:5 keine Trübung festgestellt. Der nach 4 Stdn abgeschaltete CaCl_2 -Turm brachte keine Änderung weder in der Ausbeute noch in den Prüftesten, dagegen führte die Erhöhung der VWZ. von 0,493 s auf 1,27 s zu Entfärbungen innerhalb 6 s und weniger, Trübung beim Verhältnis 1:3 und schliesslich noch zu einer schwachen Erhöhung des Olefingehaltes im Gas. Dieser Versuch ist besonders geeignet, den Einfluss der VWZ. gerade auf die Güte des Acetons klarzustellen, während die Ausbeute nicht verändert wird. Demnach ist von einer Vorschaltung der Trockenbatterie in Betrieb keine Verbesserung zu erwarten, dagegen eine Erhöhung der VWZ. > 1 s infolge der dadurch bedingten ungünstigeren Teste mehr Beachtung zu schenken als bisher.

Der Versuch 9 bestätigt noch einmal die Tatsache, dass die Trocknung über CaCl_2 ohne jeden Einfluss ist. Die geringere Ausbeute und die bei dem Mischungsverhältnis von 1:2 auftretenden Trübungen müssen dem Einfluss des Materials des Kontaktrohres (Sicromal) zugeschrieben werden. Die Überlegenheit von Silimanit gegenüber Sicromal ist aus Vers. 8 und 9 eindeutig ersichtlich.

ju
17