

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten
Abt. HL.-Spi/Schf.

8337
Oberhausen-Holtten, den 15. Feb. 1939

Herrn Prof. M a r t i n
" Dr. H a g e m a n n

Sekretariat I.ig.
Eingang: 17. 4. 39
Lfd. Nr.: 1725
Beantw.: /

Betr.: Weiterentwicklung der Arbeit über die Herstellung von Alkoholen der C₃- und C₄-Fraktion aus Gasol.

Nachdem die Arbeit abgeschlossen worden ist, soll in dem vorliegenden Bericht ein Überblick über die Entwicklung der Versuche gegeben werden, die von den Laboratoriumsversuchen über die Versuche in der techn. Versuchsanlage zur Planung der Grossanlage geführt haben.

Die Untersuchungen gliedern sich in 3 Hauptgruppen, und zwar:

I.) Absorption.

- a) kontinuierliche,
- b) chargenweise,
- c) mit M.A.N.-Turbo-Rührer.

II.) Verseifung.

- a) diskontinuierliche,
- b) kontinuierliche.

III.) Korrosion.

Als Abschluss folgt die Beschreibung der im Bau befindlichen Grossanlage bei Fa. Rheinpreussen in Homberg.

I.) Absorption.

Die Arbeitsweise im Laboratorium ist aus dem Bericht vom 6. Januar 1938 zu ersehen. Es wurde in einem Rührautoklaven in flüssiger Phase diskontinuierlich bei ca. 50°C, 15 at, mit 75 %iger H₂SO₄ gearbeitet. Da für die Grossanlage eine kontinuierliche Absorption geplant war, wurde in der halbtechnischen Versuchsanlage ein Absorptionsturm gebaut, der im Gegenstromprinzip in flüssiger Phase arbeiten sollte.

a) Kontinuierliche Absorption.

Schema I) zeigt das Bild der techn. Versuchsanlage. Sie

Durchschnitt

bestand im Wesentlichen aus einer Waschsäule mit 2 Beruhigungsräumen (ca. 8 m hoch), Zu- und Ableitungen, sowie Vorratsbehälter für Gasol und Schwefelsäure und Auffanggefäße für den Ester und das Gasol.

Da man gesehen hatte, dass die Absorption eine Zeitreaktion ist, wollte man durch eine gute Verteilung der einzelnen aufsteigenden Gasolteilchen in der H_2SO_4 , die sich im Gegenstrom in der Waschsäule bewegte, die Berührungszeit Schwefelsäure-Gasol vergrößern. Zu diesem Zwecke wurde das Gasol durch eine Bleidüse in die Waschsäule eingepresst. Die ersten Absorptionsresultate waren schlecht. Man glaubte daher durch eine Erhöhung der Anfangstemperatur die Reaktion beschleunigen zu können und umwickelte den Absorptionsturm mit einer Bleischlange, die mit Dampf beheizt wurde. Doch weder eine Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches auf $30 - 40^\circ C$, noch eine Anwendung von Schwefelsäure-Überschuss konnte eine verbessernde Wirkung auf die Absorption ausüben. Es war nun klar, dass die Ursache in der immer noch schlechten Verteilung des Gasols in der Schwefelsäure zu suchen war. Man ging daher daran die Düsenfrage zu klären und verwendete eine kleine Versuchsapparatur aus einem Hochdruckwasserstandrohr, das in entsprechenden Armaturen für die Zuleitung der Schwefelsäure und des Gasols eingedichtet war, um die Wirksamkeit der einzelnen Probe-Düsen beobachten zu können. Diese Versuche zeigten einwandfrei, dass selbst bei Verwendung von Glaskapillaren mit $0,01 \text{ mm } \phi^+$ die Absorption gering war. Dies hatte seinen Grund in der starken Entmischbarkeit der beiden Komponenten, die durch den hohen Unterschied im spezifischem Gewicht $0,5$ und $1,65$ bedingt war. Man konnte sehen, wie der staubförmige emulsionsartig feinverteilte Gasolnebel nach dem Düsenaustritt sich sehr schnell zu kleinen Gasoltröpfchen formte, die sich vergrößerten, um nachher unter der charakteristischen Gashelmbildung die zweite Hälfte des Rohres sehr schnell zu passieren. Dadurch sank die Aufenthaltsdauer und damit die Berührungszeit der beiden Stoffe sehr stark. Die daraufhin durchgeführten Absorptionsversuche in der techn. Anlage mit 4 Glaskapillaren bestätigten die Beobachtungen vollkommen. Auch eine Füllung des Rohres mit Koksstücken ($\phi 2 - 3 \text{ mm}$) konnte die Aufenthaltsdauer und damit die Absorption nicht vergrößern.

+ Die 2 Düsen
umgebaut waren

Durchschrif

Da die Werte der kontinuierlichen Absorption im Gegenstromprinzip selbst die feinste Verteilung des Gasols in der Schwefelsäure nicht im geringsten an den Absorptionseffekt im Rührautoklaven heranreichten, entschloss man sich daher auch für die Grossanlage für den diskontinuierlichen Betrieb bei der Absorption.

b) Chargenweise Absorption.

Für unsere halbtechnische Versuchsanlage wurde folgende apparative Versuchsanordnung (Schema I^{geprüft}). Als Reaktionsgefäß wurde ein innen verbleiteter Rührautoklav von ca. 35 l Inhalt verwendet, der einen Aussenmantel für Temperaturregulierung hatte. Im Innern des Autoklaven befand sich ein Rührer. Da man bei Verwendung eines Rührers mit einer 4-blättrigen Schraubenschaufel ca. 2 Stunden für eine 70 - 80% Absorption brauchte, wurde weiterhin ein Rührer mit 4 grossen senkrechten Flügeln aus V₂A-Blech verwendet. Die Flügel des Rührers waren mit Bohrungen (ca. 50 mm ϕ) versehen, die gegeneinander versetzt waren, um die entstehenden Strömungen zu stören. Er war in seinen Abmessungen so gehalten, dass die Flügelkanten möglichst an die Wandung des Autoklaven bzw. Wellenbrechers heranreichten. Am Boden des Autoklaven befand sich ein Ablasshahn mit anschliessendem Schaurauchrohr, um beim Ablassen die Trennschicht zwischen Säure und Gasol genau beobachten zu können. Ausserdem gehörte zur Apparatur je eine Bombe für Schwefelsäure, Einsatz- und Endgasol mit den dazugehörigen Leitungen und Ventilen.

Arbeitsweise: Man absorbierte chargenweise, liess zuerst Schwefelsäure, nachher Gasol in den Autoklaven einfliessen, brachte die Temperatur der Mischung zwecks Beschleunigung der Absorption auf ca. 30°C und verfolgte den Ablauf der Reaktion während des ganzen Rührvorganges an dem Anstieg der Temperatur und des Druckes und an der Abnahme des Olefingehaltes. Nach ungefähr 1 Stunde nahm der Olefingehalt nur noch ganz langsam ab, die Reaktion konnte als beendet angesehen werden. Die Absorption betrug dann ca. 75 - 80%. Man liess kurze Zeit das Reaktionsgemisch im Autoklaven absitzen, um nachher die Alkylschwefelsäure vom Gasol beim Entspannen trennen zu können. Der Unterschied der beiden Flüssigkeiten im Schauglas beim Ablassen war gut wahrzunehmen. Um den Rest

der Olefine auch noch zu absorbieren, wurde später in 2 Stufen gearbeitet. Zu dem im Autoklaven zurückgebliebenen olefinar-men Gasol kam bei der Nachabsorption frische Schwefelsäure, die dann wieder mit frischem Gasol in der 1. Absorption zusammen kam. Die Alkyl-Schwefelsäure wurde nach der Absorption abge-lassen, die Gewichtszunahme festgestellt, das Endgasol wurde in eine Druckflasche umgeleitet, gewogen und das Polymer-Ben-zin beim Entspannen des Gasols, das analysiert und gemessen wurde, abgetrennt und gewichtsmässig erfasst. Aus den Versu-chen, die nach oben beschriebener Arbeitsweise durchgeführt worden waren resultierte Folgendes:

1.) Dass bei einem Gasol-Schwefelsäure-Verhältnis von 1:1 bei einer einstufigen Absorption mit 75%iger H_2SO_4 in ca. 60 Mi-nuten eine 75 - 80%ige Absorption, in einer 2.Stufe eine 90 - 95%ige Absorption der Olefine zu erreichen war.

2.) Dass die Polymerbenzinbildung, auf die später noch näher eingegangen wird, bei einem Gasol mit einem $C_3H_8 : C_4H_8$ -Ver-hältnis 1 : 2 ca. 22 - 24% betrug, auch wenn man verdünntere Säuren und kürzere Absorptionszeiten anwandte.

3.) Dass die Reaktionsdauer wesentlich abhängig war von der Intensität der Rührung, der Temperatur, der Konzentration der Olefine und der Schwefelsäure.

4.) Dass regenerierte Säure etwas bessere Absorptionsresultate zeigte als Frischsäure.

Tabelle 1) zeigt eine Zusammenstellung von ca. 30 Ab-sorptionsversuchen, die eine durchschnittliche Olefin-Auftei-lung von 72% für die Esterbildung und 24% als Polymer-Benzin aufweisen, wobei von 10 kg 75%iger H_2SO_4 3,96 kg Olefine ab-sorbiert wurden. Bei der Ausbeuteberechnung der Verseifung wird auf diese Tabelle noch einmal zurückgegriffen werden. Ausserdem liegt im Anhang ein vollkommen durchrechner Ab-sorptionsversuch (Nr.46) als Beispiel vor.

c) Absorption mit dem M.A.N.-Turbo-Rührer.

Da der Flügelrührer technisch nicht anwendbar ist, wur-den nach Rücksprache mit M.A.N. eine Reihe von Absorptionsver-suchen mit Rührerformen ausgeführt die technisch in Frage kom-men. Der Turbo-Rührer war folgendermassen gebaut (s.Schema V.)

An der Achse, die am unteren Ende ein Laufrad mit 4 Schaufeln trug, war oben ein Mantel befestigt, der unten wei-ster wurde und in der Höhe des Laufrades abschloss, sodass

dieses genau hineinpasste. An der Aussenseite des Mantels befanden sich noch 3 Schaufelpaare in verschiedener Höhe. Sämtliche Schaufeln waren verstellbar und konnten die Flüssigkeit nach oben oder unten oder auch gegenläufig fördern. Ausserdem besass der Mantel 3 Lochkränze, bestehend aus je 12 Löchern, die am Umfang in einer Ebene gleichmässig verteilt waren, durch welche die vom unteren Propeller nach oben geförderte Flüssigkeit in den äusseren Flüssigkeitsraum austreten konnte. Die Austrittsöffnungen waren mit Gewinden versehen, damit sie im Bedarfsfalle geschlossen werden konnten. Die Dimensionen des Rührers waren so gewählt, dass sie den Abmessungen des Autoklaven angepasst waren (\varnothing oben 100 mm, \varnothing unten 150 mm, Höhe des Mantels 300 mm). Um ein Rotieren des Behälterinhaltes - besonders bei höheren Drehzahlen zu vermeiden - wurden später seitlich Wellenbrecher und am Boden des Autoklaven ein Leitblech angebracht, das sich sehr gut bewährte.

Die ersten Versuche wurden so durchgeführt, dass die Schaufeln im Innern des Mantels die Flüssigkeit nach oben, die Aussenschaukeln nach unten förderten, wobei nur der oberste Lochkranz geöffnet war, die Umdrehungszahl ca. 600 U/min. betrug und kein Leitblech vorhanden war. Gegenüber dem alten Flügelrührer waren die Absorptionskurven nicht sehr verschieden, der Anstieg war etwas steiler und die Absorption betrug in 60 Minuten ca. 80%. Auch das Öffnen der anderen 2 Lochkränze, die Verstellung der Schaufeln (innere nach oben, äussere verschieden), das Weglassen der äusseren Rührschaufeln, das Anwenden verschiedener Geschwindigkeit, änderten das Absorptionbild nicht wesentlich (Vers. 1 - 12). Dies geschah als zuerst nur mit einem festlichen Wellenbrecher und später noch mit Bodenleitblech gearbeitet wurde. Die Absorption (Vers. 15) betrug hierbei nach 15 Min. schon 83%, nach 20 Min. 90% (U = 600/min., Aussenflügel gegenläufig, Olefinanfangsgehalt = 40%). Eine Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit auf 900 U/min. ergab keine Verbesserung (Vers. 17). Beim Weglassen der Aussenschaukeln blieb das Absorptionbild sowohl bei einer Umdrehungszahl von 900 als auch bei 600 das gleiche. Es wurde in diesen Fällen (Vers. 18 und 19) nach 15 Minuten eine 83%ige Absorption erreicht, die auf ca. 90% weiter anstieg. Dies waren die besten Ergebnisse, die mit rührendem Mantel erzielt werden konnten. Da ein solcher Rührer ca. 7 - 8000 RM durchschüsselt als ein Schraubenrührer auf

feststehendem Mantel, wurden anschliessend Versuche mit am Deckel des Autoklaven befestigten Mantel durchgeführt. Die Anstiegskurve der Absorption ist bei diesen Versuchen nicht so steil, doch wurde in den besten Fällen in 15 Minuten eine ca. 70 %ige Absorption erzielt, die nicht über eine durchschnittlich 80 %ige Endabsorption stieg. Eine weitere kleine Verbesserung ist durch das Öffnen der anderen Lochkränze erzielt worden. Auch bei dieser Versuchsanordnung gab es keinen grossen Unterschied der Absorption bei der Anwendung von 600 U und 900 U/min. Es konnte leider wegen der schwachen Konstruktion der Stopfbüchse des Autoklaven die Umdrehungszahl nicht weiter gesteigert werden.

Die graphische Darstellung dieser Versuche finden sich auf den Kurvenblättern A/I - A/IV. Hier sind auch verschiedene Versuche zusammengestellt, welche die Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure (Blatt A/III/8) oder der Umdrehungszahl (Blatt A/II Vers. 102 und 103) sehr anschaulich wiedergeben. Trotz der besseren Ergebnisse der Rührversuche ^{mit} rotierendem Mantel wurden aus Preisgründen von Rheinpreussen bei der Firma M.A.N. für die Grossanlage drei Rührorgane bestellt, die mit feststehendem Mantel ohne Aussenschaufeln mit 3 Reihen von Austrittsöffnungen versehen sein sollen.

Verseifung in der techn. Versuchs-Apparatur.

a) diskontinuierliche Verseifung.

Die erste Anlage wurde der Laboratoriumsverseifungsapparatur nachgebildet und bestand aus einem ausgemauerten Destillationsbehälter (Schema III, 1) von ca. 200 l Inhalt, auf dem eine kurze ca. 1 m hohe Kolonne (2) ohne Füllung aufsass. Daran schloss sich ein Röhren-Kühler (3), der mit 2 verschiedenen schaltbaren Ablaufgefässen (4 und 5) verbunden war. Der Behälter war aus Eisen, mit Blei ausgelegt und säurefest ausgemauert. Die Kolonne und der Kühler waren aus Eisen. Die Beheizung wurde zuerst mit Tauchsiedern aus Quarz, später mit Dampf in einer Bleischlange (6) durchgeführt, wobei die Temperatur in einem Mischventil (7) durch Wasserzugabe reguliert werden konnte. Der Alkylschwefelsäureester wurde aus einem Vorratsb-

hälter durch eine Bleileitung (9) in die Destillationsblase gesaugt, wobei ihm in einem Mischventil (11) eine bestimmte Menge Wasser - je nach dem gewünschten Prozentgehalt der H_2SO_4 im Ester - zuzugegeben wurde. Es wurde ausschliesslich eine ca. 20 %ige Schwefelsäure angewandt, nachdem in Laboratoriumsversuchen (Tabelle V, Vers. 1 - 11) festgestellt worden war, dass die Olefinabspaltung bei steigender Konzentration - besonders über 30 % ige H_2SO_4 Gehalt hinaus - stark ansteigt (29 %ige H_2SO_4 ca. 2 % Olefine, 39 %ige H_2SO_4 31% Olefine).

Die Verseifungsversuche in der oben beschriebenen Apparatur mit ca. 200 kg Einsatz zeigten zuerst sehr hohe Olefinabspaltungen, die in ihren Ursachen an Hand von parallel durchgeführten Laboratoriumsversuchen geklärt werden konnten. Einmal erwiesen sich die Tauchsieder als ungeeignet, da an den herausragenden, zu heissen Flächen Dehydratisierung der Alkoholdämpfe zu Olefinen stattgefunden hatten. Ausserdem konnte durch genaue Versuchsführung festgestellt werden, dass es notwendig ist, die gesamten bei der Verseifung aus dem Verseifungsgefäss entweichenden Gase aufzufangen, da bei der etwas unregelmässigen Gas- und Dampfentwicklung eine auch nur einigermaßen exakte analytische Erfassung durch Stichproben unmöglich war. Für die Durchkonstruktion der Grossanlage war es ferner erforderlich, den Einfluss der verschiedenen Konstruktionsmaterialien auf evtl. Olefinabspaltungseigenschaften klarzustellen. Es wurde sowohl in Laborversuchen wie in der Grossapparatur gezeigt, dass die verwendeten Materialien, wie säurefestes Mauerwerk, Bleischlange, Bleideckel und Eisenteile im Kühler und Rohrleitungen praktisch ohne Einfluss auf die Olefinabspaltung sind. Ein gewisser Einfluss war festzustellen, wenn die an Stelle der Tauchsieder späterhin für die Heizung verwendeten Bleischlangen mit zu hoch gespanntem Dampf betrieben wurden; so konnte ein deutlicher Anstieg der Olefinabspaltung bei Ansteigen der Dampfspannung von 2 auf 6 bis 9 atm nachgewiesen werden. Ferner war für die Grossanlage wesentlich zu klären, ob die Schichtenhöhe über den Heizflächen von Einfluss auf die Olefinabspaltung ist. Es konnte aber gezeigt werden, dass hier ein wesentlicher Einfluss sicher nicht besteht. Ebenso wurde die Dauer des Verseifungsvorganges dadurch geprüft, dass in

Modellversuchen die sich entwickelnden Alkoholdämpfe durch einen Rückflusskühler wieder in das Verseifungsbad geleitet und lediglich die Olefinabspaltung gemessen wurde. Es zeigte sich hier, dass eine gewisse Olefinabspaltung eintritt. Auch der Einfluss der Anwesenheit von Polymerbenzin auf die Olefinbildung wurde geprüft. Es konnte festgestellt werden, dass zumindest die in die Verseifung gelangenden Polymerbenzinnengen ohne Einfluss auf die Gasabspaltung sind. Die wesentlichsten Ursachen für die Olefinbildung sind also

- 1.) zu hohe Säurekonzentration,
- 2.) Überhitzung durch Anwendung zu hoch gespannten Dampfes,
- 3.) zu lange Verseifungszeiten.

Es konnten nach Klarstellung aller dieser Faktoren in dem oben geschilderten Verseifungsgefäß Versuche mit unter 1% Olefinabspaltung durchgeführt werden. Auch Versuche, die mit direktem Dampf in der techn. Versuchsanlage durchgeführt wurden, ergaben nur eine 1 - 2%ige Olefinabspaltung

b) kontinuierliche Verseifung.

In weiteren Versuchen wurde der Verseifungsvorgang so durchgearbeitet, dass Unterlagen für die kontinuierliche Führung in der Grossanlage geschaffen wurden. Im Laboratorium war schon früher eine kontinuierliche Verseifung, bestehend aus einer einfachen Kolonne ohne Böden gebaut worden, bei der oben der verdünnte Ester einfließt und der Alkoholdampf durch einen Kühler abgeführt wurde, während unten die verd. H_2SO_4 abfließt und der Dampf eintritt. Diese Versuche ergaben damals eine ziemlich hohe 5 - 10%ige Olefinabspaltung da Überhitzung überaus leicht auftreten konnte und ausserdem ein fraglos sehr starker Rücklauf in der schlecht isolierten Kolonne stattfand. Die Apparatur hatte ausserdem den Nachteil, dass ihre Länge beträchtlich sein musste, wenn eine vollständige Verseifung des Esters zu Alkohol erzielt werden sollte, da die Verseifung eine gewisse Zeit benötigt. Es wurde daher die neue kontinuierliche Verseifungsapparatur in Kaskadenform gebaut, nachdem man sich in Besprechungen für diese Form der Gross-Verseifung geeinigt hatte. Schema IV gibt eine Laboratoriumsapparatur wieder, die bei Fa. Rheinpreussen verwendet wurde. Sie besteht aus 2 Rundkolben als

Durchschnitt

Verseifungsbehälter, die miteinander so verbunden sind, dass direkter Dampf und Ester im Gegenstrom kontinuierlich zugeführt werden, während Alkoholdampf und Restsäure entsprechend abgezogen werden. Die Apparaturanordnung hat neben des kontinuierlichen Arbeitens den Vorteil, dass sie schädliche Überhitzungen vermeidet und der Aufenthalt des Esters beliebig verlängert werden kann. Der Olefinverlust betrug bei einem Dauerversuch über mehrere Tage 2,7 %. Die Kalkulation dieser Verseifung befindet sich auf Tabelle III, eine andere in der techn. Versuchsanlage auf Tabelle IV.

Bevor auf die Gesamtkalkulation der Alkoholbildung näher eingegangen wird, soll hier noch einiges über die Eigenschaft der sich bei der Absorption bildenden Poly-Benzine gesagt werden.

Der Siedeverlauf aller Produkte bei den einzelnen technischen Absorptionsversuchen war ziemlich gleich und unterschied sich höchstens im Gasverlust stark voneinander. Bei einem Siedebeginn von ca. 30° gingen bis 100° 8 - 10 Vol% über; von 100 - 120° 50 - 60 Vol% und oberhalb 120° noch einmal 8 - 10 Vol% mit einem durchschnittlichen Siedende von 190 - 200°C. Da auch bei Verwendung von schwächerer H₂SO₄ als 75%iger Polymer-Benzin erhalten wurde, lag die Annahme nahe, dass in unserem Gasol Isobutylene, das sich leicht zu Iso-Oktan dimensiert, enthalten sein muss. Diese Vermutung wurde durch die Tatsache bestätigt, dass die Poly-Benzine in hydriertem Zustand eine Motor-Oktanzahl von 96 hatten, was nur bei Entstehung aus Isobutylene der Fall sein kann. Ausserdem wurde durch systematische Untersuchungen, die von Herrn Dr. Kolling auf Anregung von Herrn Dr. Tramm nach der amerikanischen Arbeit von Matuszak durchgeführt wurden, auch analytisch eindeutig Isobutylene nachgewiesen. Die Daten einiger Poly-Benzine sind in Tabelle VI zusammengestellt. Wegen ihrer hohen Oktanzahlen sind sie ein wertvolles Nebenprodukt dieses Prozesses.

Bilanz der Alkohol-Bildung in der Labortechnischen Anlage.

Aus Tabelle I geht hervor, dass die durchschnittliche Aufnahme an Olefin je 10 kg (75 %iger H₂SO₄) 2,86 kg beträgt, sodass aus 10 kg H₂SO₄ 12,86 kg Estersäure entstanden sind.

Durchschnitt

Die Verseifung dieser Ester (es wurde der Durchschnitt von 9 Verseifungsversuchen, die quantitativ verliefen, genommen) ergab, dass aus 1000 kg Ester 274 kg Alkohol (wasserfrei) + Polymerbenzin gewonnen werden. Das entspricht einer Ausbeute von 3,55 kg Alkohol + Poly-Benzin je 12,86 kg Ester. Theoretisch sind demgegenüber aus 2,86 kg absorbiertem Olefin bei Annahme einer Zusammensetzung von 35 Gew% C_3H_6 + 65 Gew% C_4H_8 .

2,46 kg Butylalkohol = 1,86 kg C_4H_8
1,43 kg 1-Propylalkohol = 1,00 kg C_3H_6

Sa.: 3,89 kg Alkohol
zu erwarten.

Es tritt eine Differenz von 0,34 kg Alkohol auf. Sie findet folgende Erklärung: In allen Reaktionsprodukten der Verseifung - im wasserfreien Alkohol-Polymerbenzingemisch -, die geprüft wurden, fanden sich wie auf Grund der Hydroxylzahl nachgewiesen wurde, ca. 10% Polymer-Benzin. Bei der Annahme, dass das gebildete Polymerbenzin aus Butylen stammt, enthält das Gemisch von 3,55 kg Verseifungsprodukt

0,35 kg Polymer-Benzin
1,77 kg Butylalkohol
1,43 kg 1-Propylalkohol
3,55 kg.

Die Olefinaufarbeitung nach diesem Verseifungsprodukt ist:

0,35 kg C_4H_8 als Poly-Benzin
1,34 kg C_4H_8 als Butylalkohol
1,00 kg C_3H_6 als Propylalkohol
2,69 kg

Daraus geht hervor, dass von der aufgenommenen Olefinmenge (2,86 kg) 0,17 kg nicht als Flüssigprodukt wiedergewonnen werden konnten, sondern als gasförmig abgespaltenes Olefin anzunehmen ist. Dies entspricht einer Olefinrückbildung von 5,9 Gew%.

Demnach würden sich die auf 10 kg 75 %iger H_2SO_4 entfallenden 3,96 kg Olefine (Tabelle I) in der Gesamtkalkulation folgendermassen verteilen:

Page/Image
Missing

Einsatz:	3,96 kg Olefine	
Als Alkohol	2,34 kg "	59 %
Als Poly-Benzin		
1) primär gebildet	0,934	23,6 %
2) im Reinalkohol	0,350	8,9 %
Abgesp.Olefine	0,170	4,3 %
Nicht absorbiert	0,166	4,2 %

Die Kalkulation entspricht dem erhaltenen Durchschnitt von 30 Absorptionsversuchen und 9 Verseifungen, die in der halotechnischen Ablage durchgeführt worden sind. Sie bedeutet also kein Optimum.

Tabelle VII gibt die Kalkulation einiger quantitativ durchgeführter Laboratoriumsversuche bei Rheinpreussen wieder, die eine genaue Verteilung der Olefine bei Absorption und Verseifung zeigen. In Gruppe II dieser Tabelle ist ein Absorptionsversuch mit Ätherschwefelsäure angegeben, der im Wesentlichen das gleiche Bild zeigt.

III. Korrosion.

Da die Frage der Korrosionsfestigkeit der zu verwendenden Materialien für den Bau der Gasanlage von grosser Bedeutung war, wurden mit den verschiedensten Eisen- und Stahlarten Korrosionsversuche durchgeführt.

Schon die Absorptionsversuche im Laboratorium in einem Autoklaven mit V_2A -Einsatz und V_2A -Rührorgan zeigten eine praktisch vollkommene Korrosionsfestigkeit des V_2A -Stahles gegenüber dem Gemisch von Gasol und 75 %iger H_2SO_4 , deren Konzentration im Verlaufe der Absorption bis auf ca. 50 - 55% abnahm. Diese Erkenntnis bestätigte sich bei den Korrosionsversuchen vollkommen. Während die Behandlung mit 75 %iger Säure allein einen starken Angriff verursachte, wurde er bei Anwendung von unserem Reaktionsgemisch ganz gering. Die Wahrscheinlichkeit ist gross, dass sich auf der Oberfläche des Stabes eine dünne Haut von Polymerisat festsetzt, die als Schutzschicht wirkt und einen weiteren korrodierenden Angriff verhindert. Genaues Zahlenmaterial liegt in der beigelegten Tabelle VIII vor. Kurz zusammengefasst kann folgendes hervorgehoben werden:

- 1.) Es konnte eine ziemliche Gleichwertigkeit zwischen den Krupp-Edelstählen (V_2A , V_4A , $V_{16}A$) und den Böhler-Stählen ($S_{17}S_4$ und $S_{17}S_8$) festgestellt werden
- 2.) Die H.S.B.-Stähle, auf die man grosse Hoffnungen gesetzt hatte, zeigten sich für die Verwendung bei Ventilen als ungeeignet.
- 3.) Überraschend günstige Resultate zeigten die Remanitstähle; am günstigsten lag der Remanit 1880SS, der auch für Stahlgussventile der Grossanlage Verwendung finden soll.
- 4.) Ausser den Korrosionsversuchen gegenüber dem Reaktionsgemisch (Ventilfrage) wurde eine 2. Gruppe Versuche durchgeführt, welche die Beständigkeit gegenüber dem Roh-Poly-Benzin, das schwach sauer reagierte, feststellen sollte. Es zeigte sich dabei, dass gewöhnlicher Stahl eine genügend hohe Beständigkeit aufwies. Die Klärung dieser Frage war wegen des Materialentscheides für die Stabilisierkolonne des Poly-Benzins notwendig.

Beschreibung der Grossanlage an Hand der schematischen Zeichnungen G/I und G/II.

Die Anlage wird täglich 14 t Gasol mit ca. 6,2 t Olefinen zu höheren Alkoholen verarbeiten und damit eine Jahresproduktion von ungefähr 2000 t wasserfreiem roh- C_3 - + C_4 -Alkohol und 540 t Polymer-Benzin (primär gebildet) haben. Der Reinalkoholanfall wird 1800 t, der gesamte Polymerbenzinanfall 740 t betragen. Sie besteht aus folgenden Teilen:

1.) Absorptionsanlage zur Behandlung des Gasols mit 75%iger



Betriebsdruck:	15 - 20 at
Betriebstemperatur:	ca. 40 - 50°C
Chargenweiser Betrieb:	(2 Stunden)
Einsatzmenge: Gasol	14.000 kg/24 h
75%ige H_2SO_4	14.000 kg/24 h

2.) Verseifungsanlage d. Esters

Kontinuierlicher Betrieb ca. 16 Stunden am Tag

Einsatz:	Ester ca. 1250 kg/h
	H_2SO_4 ca. 1875 kg/h

2. D. 4. 1934

Produkte: wässriger Alkohol ca. 350 kg/h reiner Alkoh.
ca 2500 kg/h 25-30%ige H_2SO_4

3.) Anlage zur getrennten Gewinnung von nahezu olefinfreien flüssigen Gasol und Polymer-Benzin (Stabilisier-Anlage)

Betriebsdruck: ca. 17 - 20 atü
Zuflussmenge: ca. 350 kg/h
Produkte: Polymerbenzin ca. 60 kg/h
Gasol ca. 290 kg/h

Die oben genannten Produktmengen sind Anhaltszahlen.

4.) Entwässerungsanlage des Rohalkohols

5.) Konzentrierungsanlage für die anfallende verdünnte Schwefelsäure.

1.) Die Absorptionsanlage besteht aus 3 Rührwerksbehältern

(1) von ca. 4 m³ Inhalt für 20 atü Betriebsdruck, innen stark homogen verbleit mit Rührwerk von der Firma M.A.N. Zwei Behälter werden ständig im Betrieb sein, während der 3. als Reserve dient. Der Betrieb ist chargenweise, und zwar sind 12 Chargen pro 24 Stunden vorgesehen, sodass für jede Charge, einschliesslich der Füll- und Entleerungsseiten etwa 2 Stunden zur Verfügung stehen. Die Arbeitsweise im laufenden Betrieb ist folgende:

Die H_2SO_4 wird aus dem Schwefelsäure-Lagerbehälter (5) (20 m³ Inhalt) mit Hilfe von 3 Kreiselpumpen (6) in eine Dosiervorrichtung (7) gefördert und von da in den Rührwerksbehälter I geleitet, in dem sich olefinarmes Gasol befindet. Es folgt die 1. Absorption, nach der die H_2SO_4 in den Schwefelsäure-Zwischenbehälter I - die Anlage besitzt 2 Stück je 1,5 m³ Inhalt (2) - gedrückt wird, während das Gasol über den Gasolsammelbehälter (10 m³ Inhalt) (8) zur Stabilisierung weiter geleitet wird. Frisches Gasol wird aus dem Gasollagerbehälter (3) mittels einer mehrstufigen Kreiselpumpe (4) in den Rührwerkbehälter I geführt und die H_2SO_4 aus dem Schwefelsäurezwischenbehälter I zur 2. Absorption dazugegeben. Nach dieser kommt die H_2SO_4 bzw. ~~Ätheren~~ Ester in den Estersammelbehälter (8 m³) (9), um von da der Verseifung zugeführt zu werden, während das olefinarme Gasol im Behälter I verbleibt, um wieder mit frischer Säure ^{Durchsicht} zusammengebracht zu werden. Bei Rührwerk- und H_2SO_4 -

Zwischenbehälter II ist der Gang von H_2SO_4 und Gasol der gleiche. Die Zwischen-Niveaumessung soll bei allen Gefässen durch Ermittlung des Differenzdruckes zwischen zwei Stickstoffeinblasestellen gemessen werden, der sich mit dem spez. Gewicht der Flüssigkeitssäule ändert und so den Wechsel von H_2SO_4 auf Gasol anzeigt. Zur Verbindung der genannten Anlagenteile untereinander dienen verbleite Rohrleitungen.

2.) Verseifungsanlage. Der H_2SO_4 -Ester wird aus dem Estersammelbehälter in Mischer (10) gepumpt, in die aus einem Hochbehälter (11) Wasser zufließt, um nachher durch einen Polymer-Benzin-Abscheider (12) ($6\ m^3$ -Inhalt) in die Kocher (14) (4 Stück je $1\ m^3$ Inhalt) zu fließen. Die Strömungsgeschwindigkeit durch den Benzin-Abscheider ist gering (ca. 2^h Aufenthaltsdauer der Flüssigkeit). Das sich abscheidende Benzin wird in einen Sammelbehälter (13) ($1\ m^3$ Inhalt) abgelassen. Die 4 Kocher sind kaskadenförmig angeordnet, die gesamte Aufenthaltsdauer der Flüssigkeit beträgt ca. 1 Stunde. Die Beheizung geschieht mit direktem Dampf im Gegenstrom.

3.) Stabilisier-Anlage für das Polymer-Benzin. Aus dem Gassammelbehälter wird das Gemisch Gasol-Poly-Benzin durch eine Neutralisationsanlage, die aus 2 Batterien mit je 3 parallel geschalteten Gasol-Waschtöpfen mit festem Ätznatron gefüllt - bestehen, in einen Vorwärmer gepumpt und fließt von da in eine ^{Dampf-}Wasserddestillierkolonne, zwecks Trennung von Gasol und Poly-Benzin.

4.) Die Entwässerungsanlage des Rohalkohols. Das wesentliche Schema der Anlage ist aus Zeichnung G/II zu ersehen. Doch ist sie von der Firma Arenarius auf Anregung von Rheinpreußen so umgebaut worden, dass sie den Isopropylalkohol und sek. Butylalkohol getrennt liefert. Sobald die nötigen Unterlagen für die endgültige Anordnung zur Verfügung stehen, soll die Beschreibung als Nachtrag dem Bericht hergegeben werden.

5.) Die Konsentivierungsanlage der H_2SO_4 (Zeichnung G/II) wird von Fa. Bamag, Berlin gebaut, nachdem die verschiedensten Vorschläge der einzelnen Gruppen Kühale, Kopp und Kaßch-Pauling oder Bamag geprüft worden waren. Die Anlage arbeitet in 2 Stufen, da eine Konsentivierungsanlage in einer Stufe wegen der Schwierigkeiten ^{2. oder 3. Stufe} die in Bezug auf Beständigkeit

des zu verwendenden Materials bestehen, nicht auf dem Markte zu haben ist.

Das gesamte Zeichenmaterial von Fa. Lurgi für die Absorptions- und Stabilisations-Anlage steht uns zur Verfügung.

Anlage - Kosten:

Die Aufteilung der Anlage-Kosten ist folgende:

Anlage für Absorption, Stabilisierung und Verseifung (Fa. Lurgi)	325.000 ₰	} einschließlich Montage
Entwässerungsanlage (Fa. Arenhærius)	90.000 ₰	
Konzentrierungs-Anlage für H ₂ SO ₄ (Fa. Bamag)	80.000 ₰	
Tank-Anlage (15 Stück)	50.000 ₰	
Gebäude	150.000 ₰	
	<hr/>	
	695.000 ₰	
	85.000 ₰	
	<hr/>	
	780.000 ₰	

Zuführung etc.

Sa.:

Dr. Tölgel *Spiske*

Inhaltsangabe der Tabellen.

Tabelle:

- I: Absorptionsversuche mit Flügel-Rührer aus V₂A-Blech
- II: Verseifungsversuche in der techn. Apparatur
- III: Verseifung in Kaskadenanordnung
- IV: Kalkulation eines Versuches aus Tabelle II
- V: Verseifungsversuche im Laboratorium
- VI: Eigenschaften der Poly-Benzine
- VII: Korrosionsversuche

Inhaltsangabe der Zeichnungen.

- Schema I: Absorptionsanlage mit Gegenstromprinzip
- " II: Diskontinuierliche Absorptionsanlage (Flügel-Rührer aus V₂A)
- " III: Verseifungsanlage
- " IV: Kaskaden Verseifungsapparat
- " V: Rührorgan von Fa. M.A.N.

- Beiblatt K_I u. K_{II}: Verseifungsversuche in der halbtechn. Anlage
- " A_I - A_{IV}: Absorptionsversuche mit d. M.A.N.-Rührer
- " G_I u. G_{II}: Schema der Grossanlage bei Rheinpreussen.

Tabelle I.

Zusammenstellung einiger Absorptionsversuche.

Vers.	kg H ₂ SO ₄	kg Olefine	H ₂ SO ₄ Zunahme	kg Poly-Benzin	Kalkulation
29	10	4,0	3,125	1,025	Aus der Summe geht hervor, dass auf 10 kg 75%ige H ₂ SO ₄ 3,96 kg Olefine entfallen, die sich folgendermassen ver- teilen: 2,86 kg = 72,2% als Ester 0,934 " = 23,6% " Poly-Benzin 0,166 " = 4,2% nicht absor- biert
30	10	4,33	2,925	1,151	
31	10	4,49	3,200	1,125	
32	10	4,25	3,100	1,281	
33	10,1	3,61	2,675	0,867	
34	10	3,62	2,305	1,007	
35	9,9	3,69	2,445	0,922	
36	10	3,88	2,950	1,113	
37	10	3,89	3,045	0,958	
38	10	3,48	2,875	0,921	
39	10	3,83	2,925	0,875	
40	10	3,735	2,425	0,920	
41	10	3,92	3,500	0,900	
42	16,9	4,25	3,000	1,132	
43	9	4,11	3,550	0,950	
44	10	4,22	2,830	0,90	
45	10	3,97	2,950	0,85	
46	10	3,94	2,800	0,839	
47	9	4,34	2,500	1,02	
48	10	4,27	2,400	0,875	
49	10	4,20	3,000	0,963	
50	10	3,90	2,875	0,857	
51	10	3,96	2,775	0,885	
52	10	3,89	2,800	0,925	
53	10	4,05	2,700	0,875	
54	10,2	4,22	3,475	0,905	
55	10	4,18	3,200	0,885	
56	10	4,23	3,200	0,750	
Summe	285,1	112,950	81,55	26,676	

Zu Tabelle I gehörend.

Datum: 26.7.1938.

Versuch 46.

Einsatz: 1) Gasol: 9,698 kg Olefine: 3,94 kg
 2) H₂SO₄: 11,175 kg (10,0 + 1,175)
 Analyse des Gasols: 39,9 Vol%
 C₃H₆+C₄H₈= 48,6 Gew.% I.G. = 2,3

A.) Hauptabsorption:

Zeit	Touren- zahl/h	Autoklave			Probieren		
		Druck	Temp.i.	Temp.a.	% CO ₂	% C ₃ H ₆	% Absorption
720	ca.600	8,9	30	44			
725		12,5	48	48	2,3	30,5	
730		11,8	46	48	1,8	22,4	
735		12,4	47,8	47,6	2,3	17,7	
740		12,8	49	48			
745		12,9	50	47,2	2,0	15,0	
750		12,9	50,2	47,2			
755		13,0	50,5	47,2	1,1	14,0	
805		12,6	49,8	43,5	1,6	13,7	76,2
B.) Nachabsorption:							
1100	ca.600	7,7	28,0	27,4			
1105		8,8	32,5	36	4,0	5,0	
1110		9,9	38	41,5	4,1	4,0	
1115		10,6	41,7	46	4,2	4,3	
1120		10,8	43	44,1			
1125		12,0	48,2	49,2	1,8	4,2	
1130		12,0	48,4	50,0			93,5

II.)

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Versuch 46

A.) Hauptabsorption:

Gewicht d. Esters: 13,225 kg
Gew.-Zunahme d. H_2SO_4 2,05 "
Olefin-Gehalt d. Restgasols: 13,7 % Absorpt. = 76,2 %ig
Abgas des Esters: 93 l (CO_2 = 11,7, C_3H_6 = 13,8, L.G. = 2,05)

B.) Nachabsorption:

Säureeinsatz: 9.000 kg 1. mal regeneriert
Gew. Zun. d. H_2SO_4 0,750 "
Olefingehalt d. Endgasols: 4,2 % Absorpt. = 93,5 %ig
Abgas des Esters: 17 l (CO_2 = 5,5, C_3H_6 = 13,5, L.G. 2,05)
Endgasol: 5,900 kg Polymerbenzin = 0,839 kg
2295 l Abgas = 5,061 kg

Analyse des Abgases: CO_2 = 0,5 %, C_3H_6 = 5,3 %, L.G. 2,40 z.

Entspannung der Antoklaven: 233 l } Olef. @ 242 z.z
} CO_2 = 715 z.z

B i l a n z .

<u>Gasol:</u>		<u>Olefine:</u>	
Einsatz:	9,698 kg	Einsatz:	3,94 kg
Ester:	2,800 "	Ester:	2,80 " = 71 %
Endgasol:	5,900 "	Poly-Benzin:	0,839 " = 21,3%
Entsp. Gas:	0,700 "	Endgasol:	0,220 " = 5,6%
Verlust:	0,298 " 3,07%	Verlust:	0,036 " = 1,0%
		Entsp. Gas:	0,045 " = 1,1%

Graphische Darstellung auf Blatt A/I.

Verseifungsversuche in d. techn. Apparatur.

Nr.	%H ₂ SO ₄	Einsatz an Olef. in Kg.	Apparatur	Zusatz	Charakteristika	% Olefine abgespalt.
10	20,8	7,55	Techn.Anlage	Benzol	Durchmisch ^{ung} schlecht	2,3
12	20,0	2,77	Rühr-Autoklav	"		1,2
3	20,3	1,04	" "	"		1,5
14	17	4,68	Techn.Anlage		Dünne Schicht	4,7
15	18,5	1,2	Rühr Autokl.		vorsichtige Beheizung	3,7
16	19	7,3	Techn.Anlage		1,5 at Dampf 105°	0,5
17	18,9	7,28	" "		1,5 at Dampf 130°	2,5

Bemerkung. Plötzliches Eintreten der Reaktion (Zu 10)
 starke H₂-Entwicklung (Zu 12)
 " " " (Zu 13)

Die Versuche 1 - 10 sind wegen der unexakten Gasprobenziehung nicht vergleichbar. Ein Gasometer wurde bei den Versuchen 16 und 17 verwendet.

Tabelle III.

Verseifung von Schwefelsäure-Ester (C₃H₆, C₄H₈) in Kaskadenanord-
nung.

Ausgangsester: 32% H₂SO₄ 11,5% ROH (Ermittelt durch Verseifung
d = 1,197 von Ester, der auf 20% H₂SO₄ verdünnt war)

Das bei der Verdünnung des Esters auf 32 % H₂SO₄ sich abscheidende
Poly-Benzin wurde vorher abgetrennt.

Esterzufluss: 2000 ccm/h = 275 g ROH/h
Aufenthaltsdauer in d. Kaskade 2,3 Stunden

Alkohol-Einsatz:	1904 g = 100%	1420 g Olefine
Alkohol-Ausbeute:	1806 g = 94,8%	
Alkohol 1. Restsäure	46,7 g = 2,5%	
Olefinverl. als Gas	38,0 g = 2,7%	
	100 %	

Die Dichte des ausgesalzenen Alkohols war verhältnismässig niedrig
0,794 (bei 20°C). Bei Fraktionierung dieses Alkohols ging ein
Vorlauf bis 70°C über, dessen Brechungs $n_{D20} = 1,3818$ war und
auf Hexen (-1) ($n_{D20}^d = 1,3821$) schliessen lässt. Anteil an Hexen (-1)
beträgt 1 - 2% vom Alkohol.

Ablaufende Restsäure: 27% H₂SO₄
Siedetemperatur: (Dampf) oberes Gefäss 87 - 89°
unteres " 97 - 98°

Der abdestillierende Alkohol enthielt 70 - 75% ROH. Das bei der
Verseifung abgespaltene Gas war frei von Iso-Butylen (0,3%).

Tabelle IV.

Verseifung von H_2SO_4 - Ester (C_3H_6 , C_4H_8) in der techn. Versuchsanlage.

<u>Ausgangsester:</u>	30,3 kg	(55,3 % H_2SO_4)	
	<u>53,5 kg</u>	H_2O	
<u>verd. Ester</u>	83,8 kg	(<u>20% H_2SO_4</u>)	--- 7,3 kg Olefine
Alkohol-Einsatz:	9,68 kg	100%	7,3 kg Olefine
Alkohol-Ausbeute:	9,30 "	96%	
Olefinverl. als Gasf)	0,045 "	0,5%	
Alkohol in Restsäure	} 0,345 "	3,5%	
+ Verlust			

+ Es entwickelten sich 299 l Gas, die in einem Gasometer aufgefangen wurden
 299 l + 37 l (Gas-Inhalt d. Gasometerkappe) = 336 l
 Gasanalyse = $C_3H_6 + C_4H_8 = 5,3 \%$

Die Beheizung der Verseifungsapparatur geschah mit 1,5 at-Dampf (Reduzierventil in der 6 at-Dampfleitung).

Tabelle 5.

Verseifungsversuche im Laboratorium der Fa. Rheinpreussen.

Nr.	Anfangsgemisch			Verd. auf % H ₂ SO ₄	Vers. Dauer in Minut.	Zusammenset- zung des De- stillates		% der abs. Olef. entw.	Bemerkung
	Zusammensetzung % H ₂ SO ₄	% H ₂ O	% CnH ₂ n			ROH %	H ₂ O %		
1	53	17,6	29,4	18,5				2	
2	53	17,6	29,4	22,0				2	
3	53	17,6	29,4	26,2				1,4	
4	53	17,6	29,4	27,5				3	
5	53	17,6	29,4	29,0				2,7	Mit Rührung
6	54,5	18,3	27,2	29,0				1,5	Ohne "
7	54,5	18,3	27,2	31,0				3,5	
8	54,5	18,3	27,2	33,0				6,4	
9	54,5	18,3	27,2	35,0				7,6	
10	54,5	18,3	27,2	37,0				15,2	
11	54,5	18,3	27,2	39,6				31,0	
12	53,0	17,6	29,4	28,0				2,0	
13	53,0	17,6	29,4	28,0				2,8	Mit Silica-Steiner
14	55,5	18,6	25,9	18,4		48	52	0,9	mit Steinverkl./d. Rohr.-Kessels
15	58,5	22,3	19,2	19,5				2,0	Dest.m.Schlamm aus ROH-Kessel
16	58,5	22,3	19,2	19,5				2,0	Dest.m.Eisenkolonne
17	59,3	19,8	20,9	34,2				13,5	
18	58,3	19,6	22,1	33,7				11,6	mit Benzolsusatz dest.unt.Rührung
19	58,3	19,6	22,1	33,7				13,0	Ohne Benzolsusatz " Rührung
20	58,5	22,3	19,2	19,5				2,7	Benzoldampfdest.
21	58,5	22,3	19,2	18,5	138			4,7	Keigung durch Blei schl.m.überhitzte Dampf (Glaskolb.)
22	58,5	22,3	19,2	20,0		30	70	1,9	Vergleichsversuch (o.Blei)m.Busenbr
23	57,8	23,0	19,2	19,2		44	56	2,0	Neues Reakt.gem. Flasche II
24	58,5	22,3	19,2	19,0	200	46,7	53,3	5,0	Wie 21
25	58,5	22,3	19,2	19,5	80			2,6	" 21, aber m.gewöh lichem Dampf geh.
26	57,8	23,0	19,2	19,3				2,4	" " " "
27	57,8	23,0	19,2	19,5				1,9) 2,8)	Hohe Schicht, Bl. Schlange i.Glasge fäss

Nr.	Ausgangsgemisch				Vers. Dauer in Minut.	Zusammensetzung des Destillates		% der abs. Olef. entw.	Bemerkung
	Zusammensetzung % H ₂ SO ₄	% H ₂ O	% CnH _{2n}	Verd. auf % H ₂ SO ₄		ROH	H ₂ O		
28	57,8	23,0	19,2	19				2,4 } 3,4 }	Hohe Schicht Bl. Schlange i. Glas- gefäß
29	57,8	23,0	19,2	19	142	39	61	1,8	Hohe Schicht Überh. Dampf
30	57,8	23,0	19,2	19	40	27	73	4,2	hoh. Bl.-Gefäß geh. n. kondens. 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	hoh. Bl.-Gefäß gel. n. Blenbr. ohne Aufsatz
33	57,8	23,0	19,2	19	37	20	80	2,3	" " n. Aufs.
34	56,2	20,8	23	19	100	16,9	83,1	2	Bleispäne u. Pla- tin, Glasap. Brunn
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. Bleigel. u. Pla- tin kond. Dampf 2 - 2,5 atü
37	55,5	18,6	25,9	18,5	21	21	79	4,6	H. Bleigel. geh. n. Kond. Dampf 9 atü
38	55,5	18,6	25,9	18,5	33	21	79	3,3	" " 6 atü
39	55,5	18,6	25,9	18,5	28	18,5	81,5	4,2	" " 8 atü
40	55,5	18,6	25,9	18,5		33	67	4,0	" u. Steine i. Des- Kessel 8 atü Roh
41	55,0	19,2	25,8	18,3	360	68	32	2,0	Aufarb. gr. Mengen Reakt. gem. 5,33 kg i. Glaskolb. ohne Abtr. d. Poly-Benz
42	55,0	19,2	25,8	18,3	360	57	43	1,3	" " "
43	55,0	19,2	25,8	18,3	360	44	56	1,0	ohne Abtr. des Poly-Benzins " n. Abtr. d. Poly-Benzins
44	55,5	18,6	25,9	19,8	161	15	85	3,9	Vak.-Destill.
45	55,5	18,6	25,9	19,8		32	68	5,4 }	414 min. u. Rückfl.
46	55,6	21,3	23,1	18,5				0,31 }	gekocht d. abdest
47	55,6	19,4	25,1	18,5				8,5	" " " CnH _{2n} = Butylen.

Tabelle VI.

Phys.-chem. Daten zweier Poly-Benzine:

	Destilliert	destilliert u. hydriert
d_{20}	0,725	0,708
n_{20}^d	1,4166	1,400
Reid-Druck	0,3 atü	0,2 atü
Unges.n.K.%	84	0
R.O.Z.	98	97, Motor = 96
Siede-Beginn	42°	86°
Siede-Ende	146°	136°
T 10%, 50%, 95%	89, 105, 125°	94, 105, 125°
S.K.Z.	104	105

Tabelle VII

Absorptionsversuche bei Fa. Reagenzien.

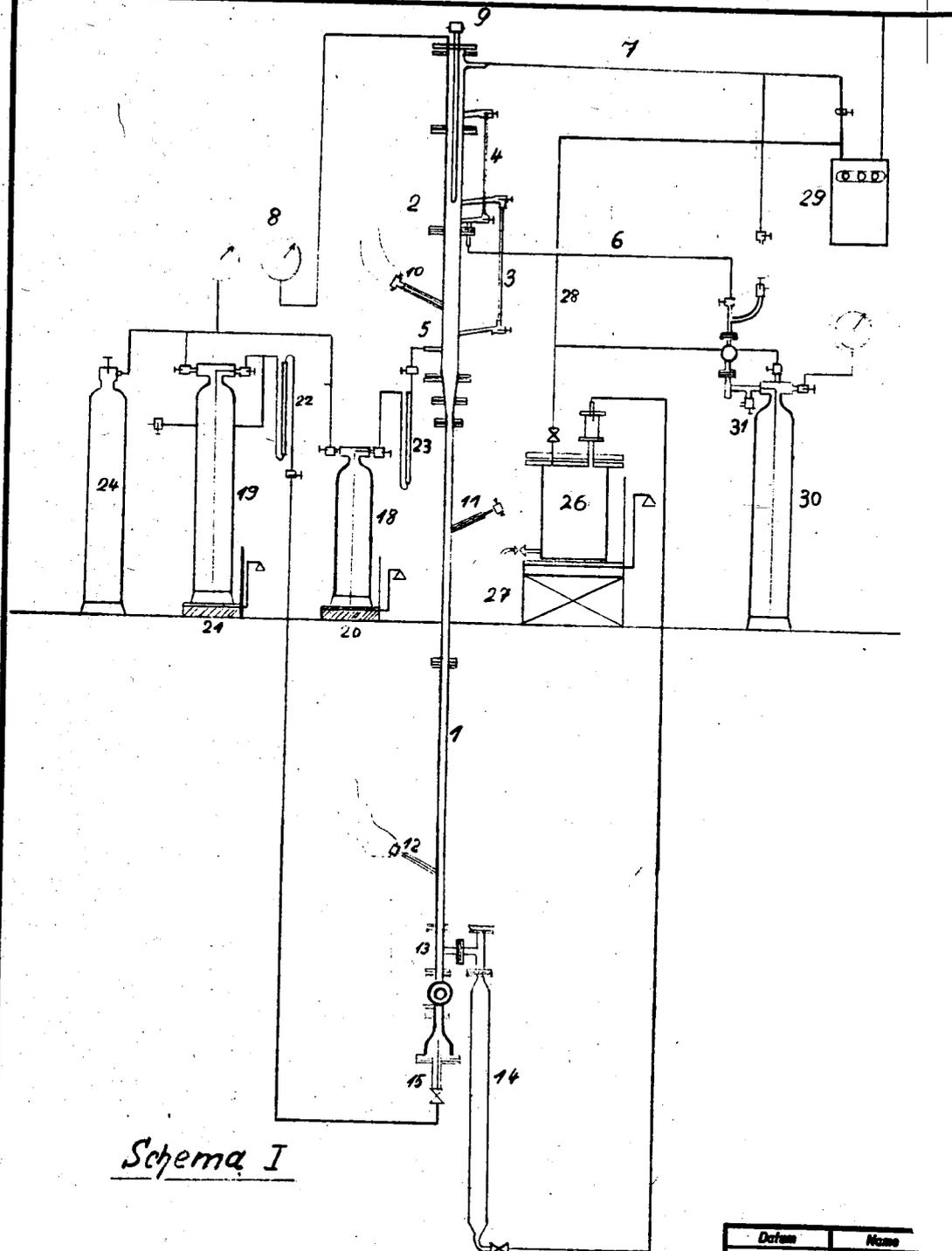
Vers. Nr.	Zusammensetzung der Säure-Mischung		Temp. O. C.	Mol Olefine : H ₂ O ₂	Olefine			Polymerisat			H ₂ SO ₄							
	%	H ₂ O			Einsatz	Aufnahme in Ester	in Ester	in Gasol	in Ester	in Gasol	%	von Etm.	Einsatz	%				
															der Aufn.	der Aufn.	der Aufn.	der Aufn.
16	80	20	40	1:1,45	287	82,7	160	89,9	55,7	27	9,4	50,7	17,7	89,2	82,8	800	786	97,3
17	75,4	24,6	50	1:1,40	260	58,6	140	85,3	50,0	21	7,5	53	18,9	77,3	76,4	754	739	98,0
18	75,4	24,6	40	1:1,23	317	74,8	174	73,4	54,8	19,7	6,2	36,6	11,6	79,8	72,6	751	739	98,4
25	75,3	24,7	40	1:1,58	278	78,7	172	78,4	61,8	27,9	10,0	40,0	14,4	(82,3)	85,2	1041	1029	98,6

Absorption mit Äther - H₂SO₄.

Vers. Nr.	Zusammensetzung des Einsatzes			Anfangs Temp. O. C.	Äther			Olefine			Polymerisat												
	%	%	%		Einsatz	in Ester	in Ester	Einsatz	Aufn. in Ester	in Ester	berechnet als ROH	in Ester	in Gasol										
														H ₂ O	Äther	H ₂ O	der Aufn.	der Aufn.	der Aufn.				
27	69,8	27,5	2,7	20	689	272	21,6	249	91,5	301	168	55,8	82,2	76,5	12,2	141	83,9	45,9	1,7	12,7	4,2	98	19,3

3372

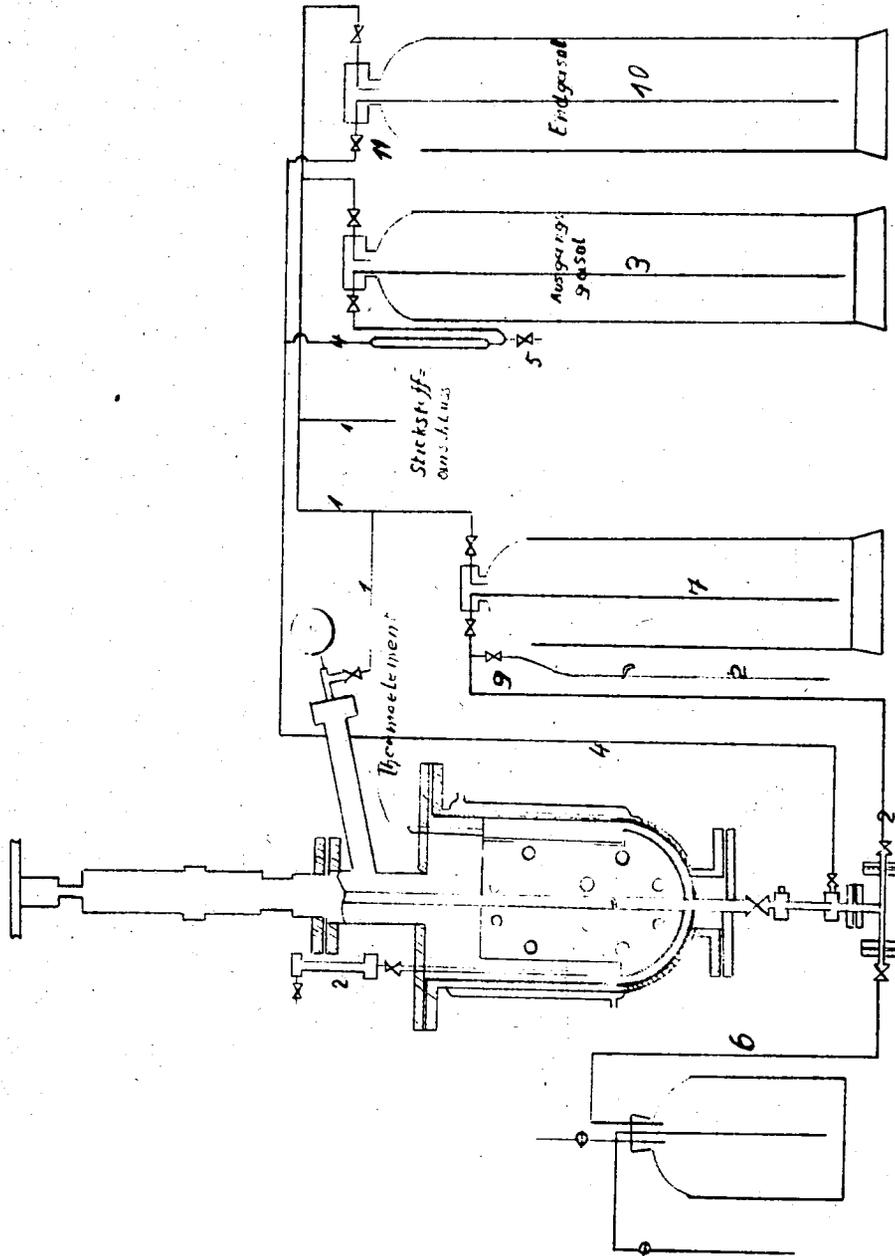
Bemerkung:



Schema I

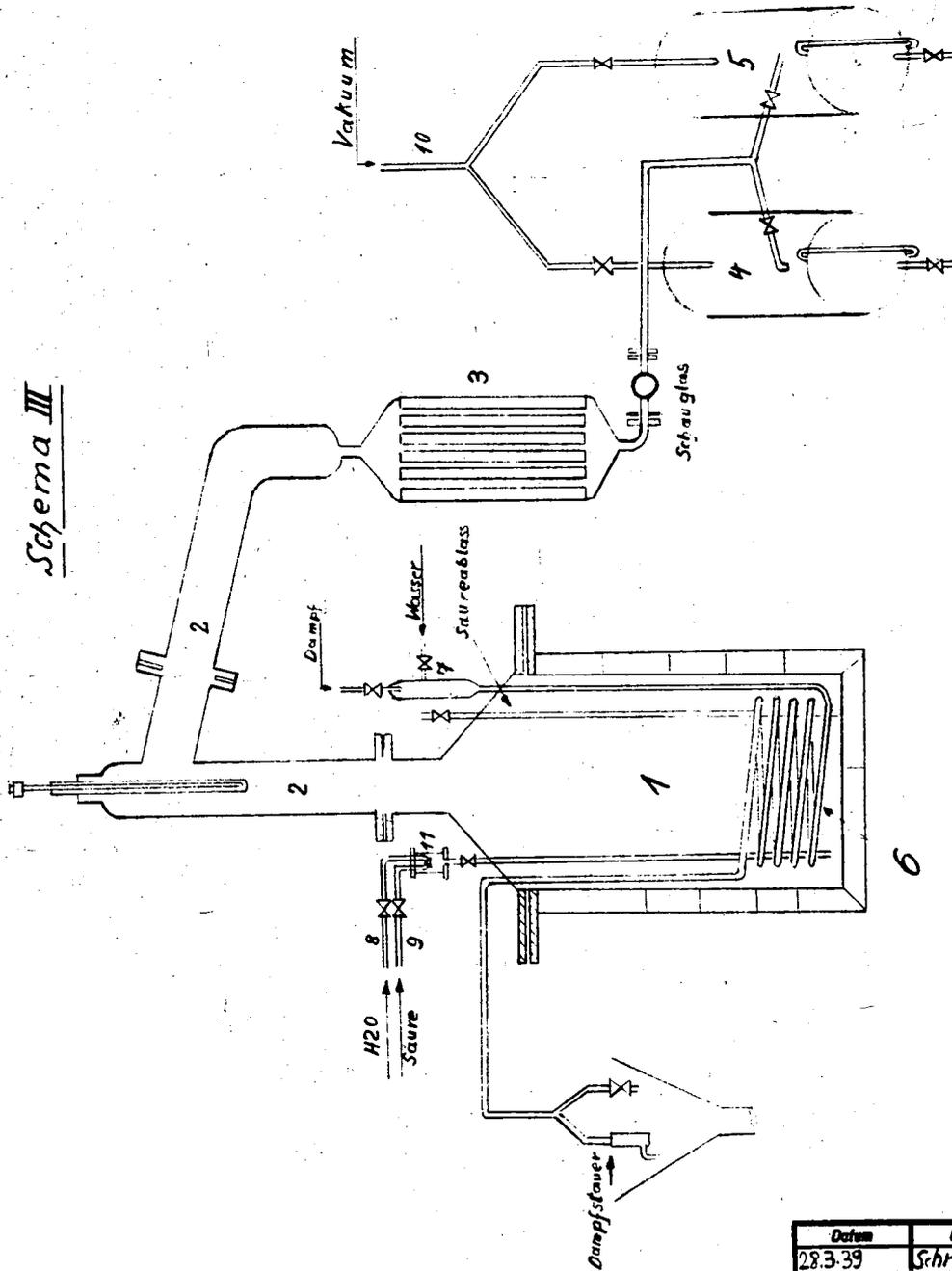
Datum	Name
28.3.1939	Schramm, K.

Bemerkung:



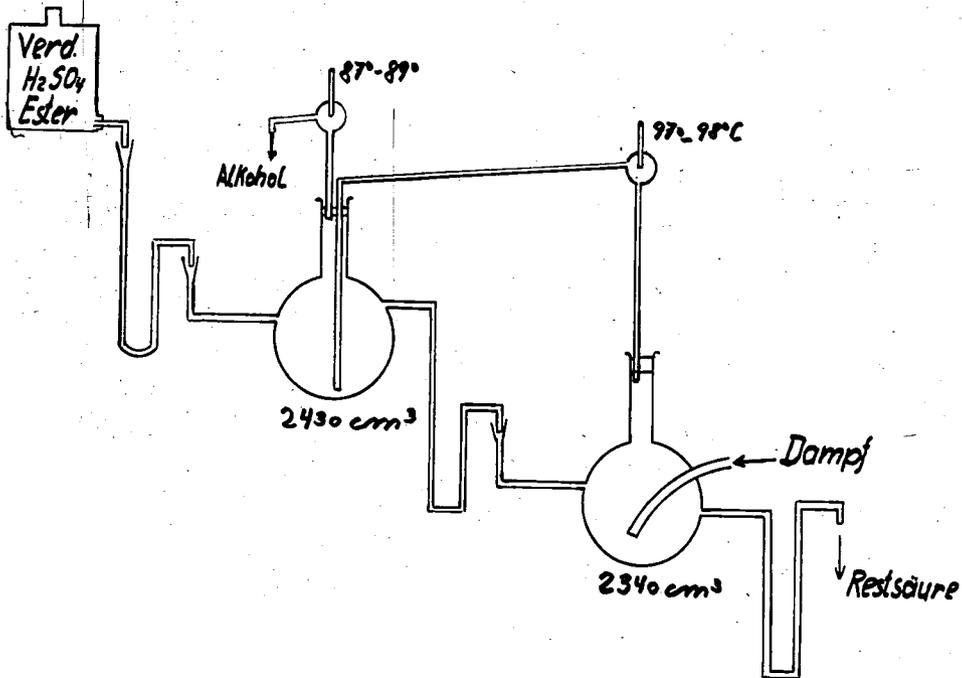
Datum	Name
29.3.39	Schrammiek

Bemerkung:



Bemerkung:

Kaskaden Verseifung (Kontinuierlich)
Ester - Zufluss 2000 ccm 1h
Aufenthaltsdauer in der Kaskade 2,35h

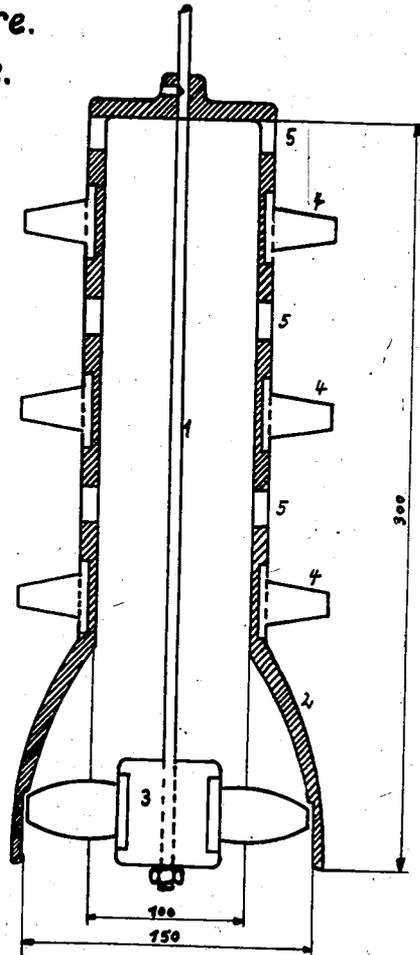


Datum	Name
17.4.39	Kohunaka

Bemerkung:

Rührorgan v. Firma M. A. N.

- 1.) Achse.
- 2.) Mantel.
- 3.) Laufrad mit 4 Schaufeln.
- 4.) 3 Schaufelpaare.
- 5.) 3 Lochkränze.



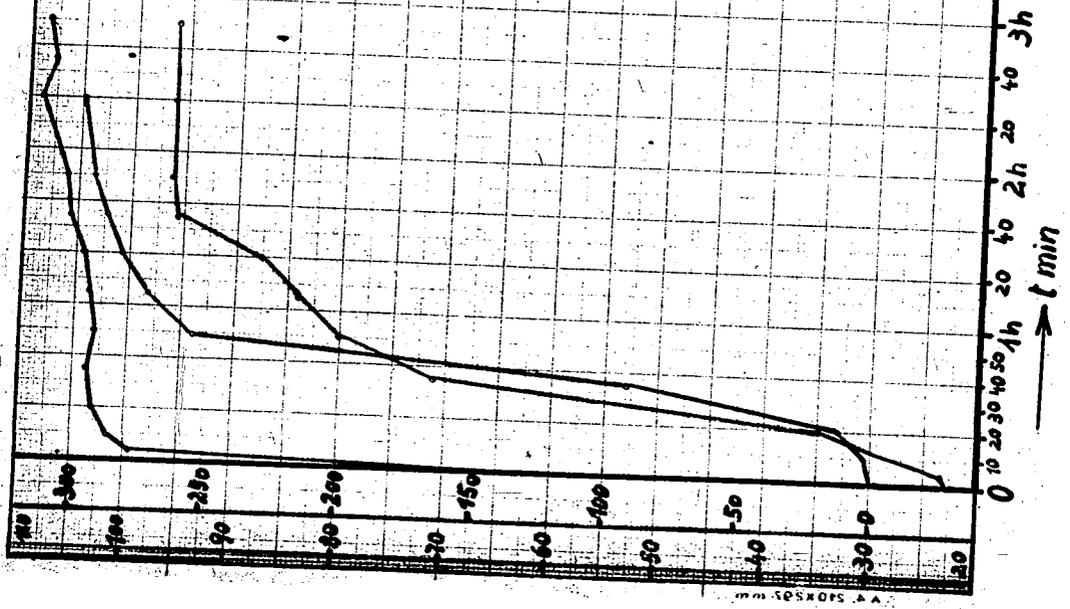
8368

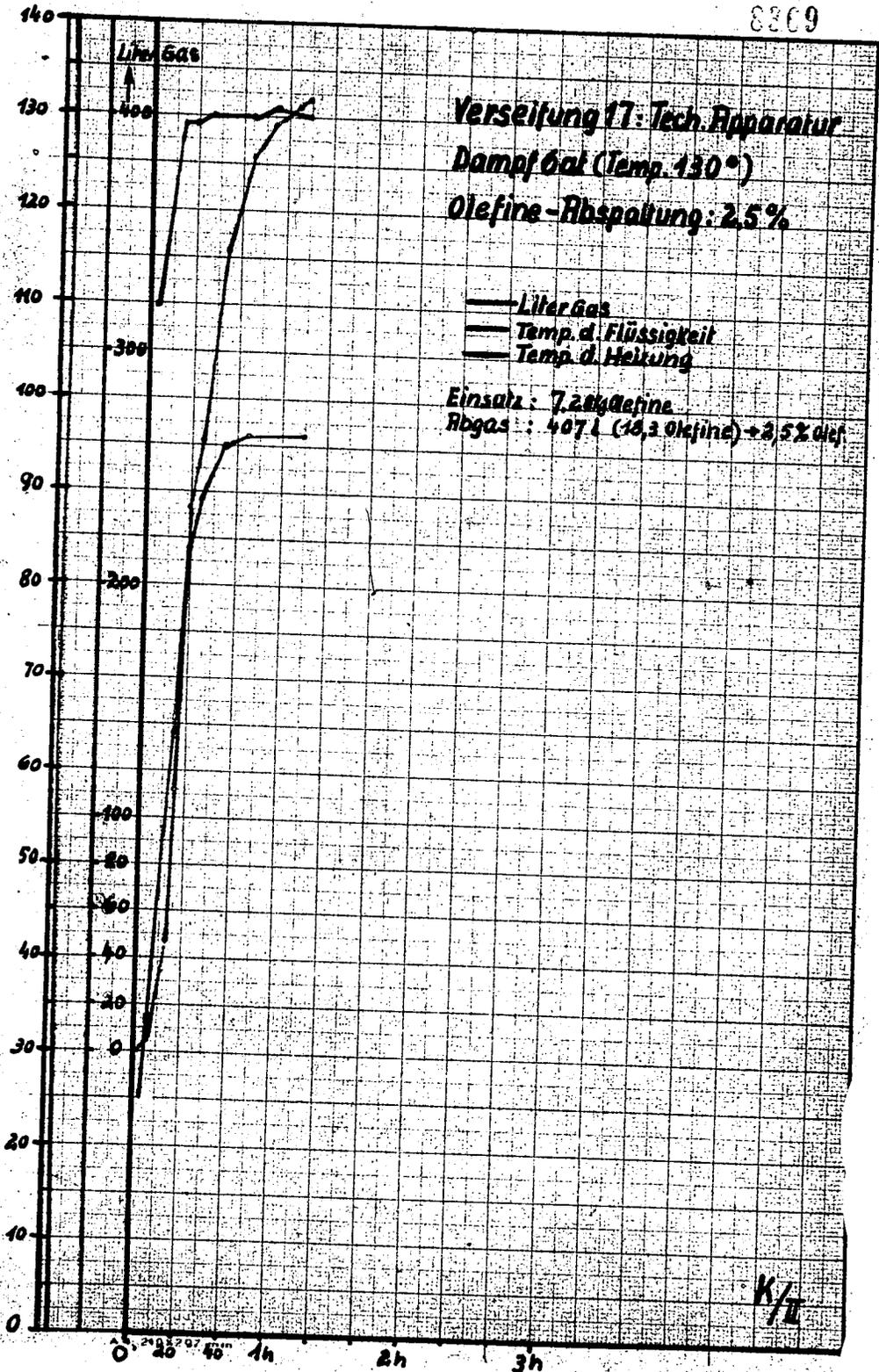
Verseifung: 16. Techn. Apparat
Dampf 15at, Olef-Abspaltung: 0,5%

— Liter Gas
— Temperatur der Flüssigkeit
— Temperatur der Heizung

Eintritt: 7,3 kg Olefine
Abgas: 299 l (5,3%) → 0,5% Olefine

K/I





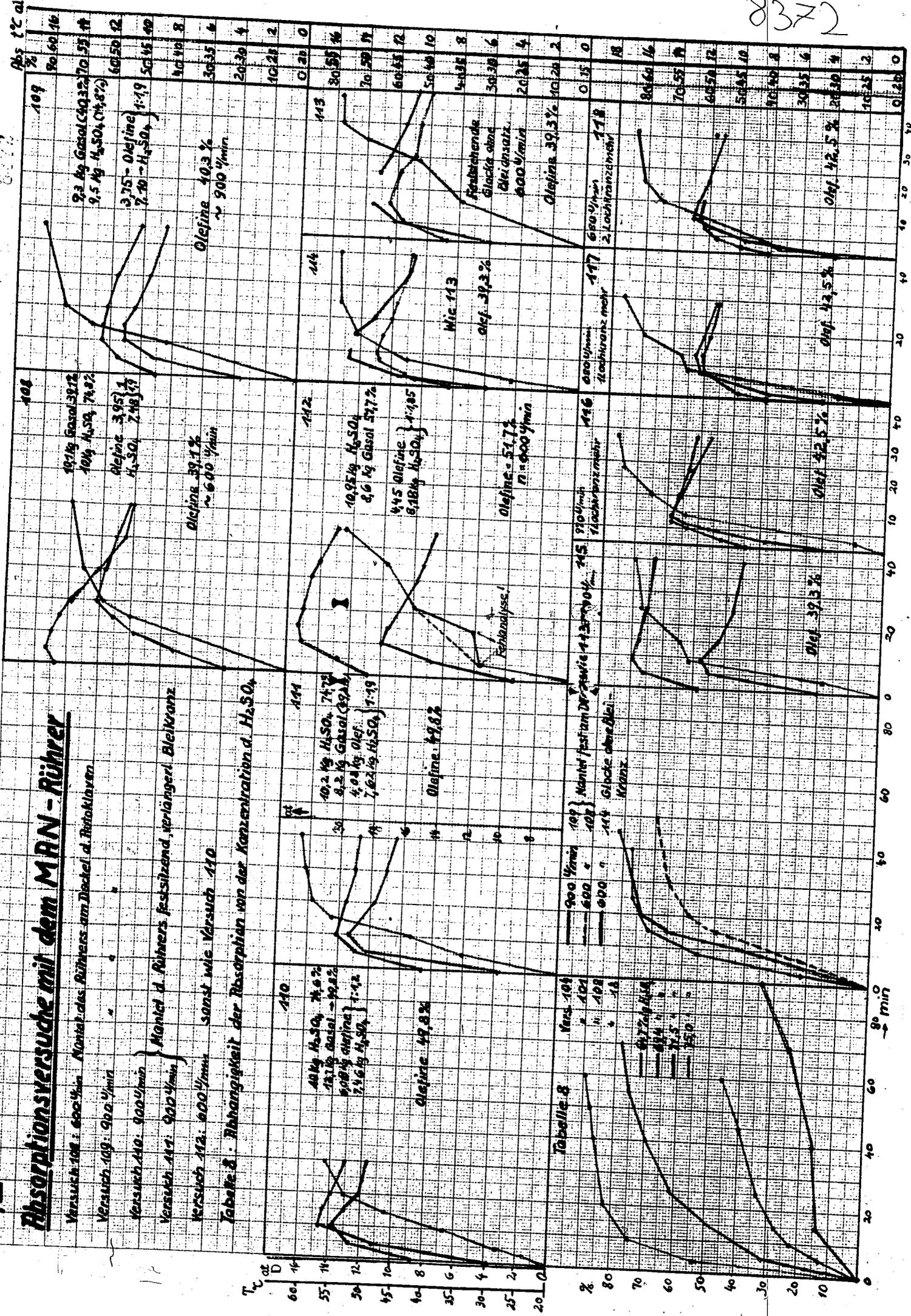
K/T

R/W

Absorptionsversuche mit dem MAN-Rührer

- Versuch 108: 600 U/min Mantel des Rührers am Deckel d. Rührkloven
- Versuch 109: 900 U/min "
- Versuch 110: 900 U/min } Mantel d. Rührers feststehend, verlängerl. Bleikwanz
- Versuch 111: 900 U/min } sonst wie Versuch 110
- Versuch 112: 600 U/min

Tab. 8: Rbhängigkeit der Absorption von der Konzentration d. H₂SO₄



Tab. 8

Vers. 108
 " 109
 " 110
 " 111
 " 112

900 U/min
 600 U/min
 300 U/min

Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz
 Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz
 Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz

900 U/min
 600 U/min
 300 U/min

Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz
 Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz
 Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz

900 U/min
 600 U/min
 300 U/min

Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz
 Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz
 Mantel feststehend, verlängerl. Bleikwanz

