

2205

II. Alkohole, Ester, Ketone

C. Ketonisierung und Ketone

G
Dr. W1/Re.
Betr.: Ketonisierung.

A 11
Treibstoffwerk, den 3.5.1941.

2
2206

Versuchsbericht über den Betrieb der halbttech-
nischen Apparatur, durchgeführt vom 27.1.41 -

15.2.41.

In der angegebenen Zeit wurden durch den Ofen durchgesetzt:
735 l = 596 kg sek.-Butylalkohol (wasserfrei).

Die wahre Betriebsdauer nach Abzug der zur Regeneration und Fliegeralarm benötigten Zeit betrug 394 Stunden, sodass der mittlere stündliche Alkoholdurchsatz 1,86 l = 1,51 kg betrug.

Die während der gesamten Betriebszeit abgeschiedene Roh-Ketonmenge war 630,28 l = 512 kg. Diese entsprach 88,3% der theoretisch möglichen Ausbeute von 580 kg. Die Verluste erklären sich im wesentlichen durch die mangelhafte Abscheidung der Reaktionsprodukte, da die Abscheidung der kondensierten Produkte nur durch Kühlung der austretenden Gase und nicht durch Wäsche oder Adsorption vorgenommen wurde. Ausserdem war im Gas nach Austritt aus dem erstgeschalteten, mit Eiswasser betriebenen, Kühler eine starke Nebelbildung zu beobachten, auf die ein Teil der Verluste zurückgeführt werden kann. Während der gesamten wahren Betriebsstunden wurden 217 N-m³ Wasserstoff eingesetzt; dies entspricht 550 N-l Wasserstoff je Stunde. Daraus ergibt sich, dass im Durchschnitt 1000 n-l Alkohol-Wasserstoffgemisch je Stunde in den Ofen eintraten, die 45 Mol%-Alkoholdampf und 55 Mol%-Wasserstoff enthielten. Um dieses Verhältnis zu erreichen wurde die Alkoholtemperatur durch einen Regler konstant auf 80-82° gehalten.

Das gesammelte Reaktionsprodukt zeigte durchschnittlich folgende Daten:

Ketongehalt (Hydroxylaminchlorhydrat-Meth.):	90,7 %
Wassergehalt (Magnesiumnitrid-Meth.):	1,37 %
Alkoholgehalt (OH-Zahl-Best.):	8,0 %

Dichte: d 0,813
 Brechungsindex: n_{20} = 1,3802
 Die exakte Siedeanalyse des Produktes zeigte folgende Werte:

Einsatz 300 cm³, Rücklaufverhältnis = 1:15, Siedebeginn 715°

°C	%	
73,	3,3 (= 6% Wasser)	Die Analyse des Rückstandes
73,2	6,7	ergab folgende Daten:
78,5	10	Ketongehalt 15,9%
77,4	13,3	Säurezahl 4,9
79	16,7	OH-Zahl 460
79,2	20	Verseifungszahl 0
79,3	33,4	$s =$ 0,816
79,4	50	$n_{\frac{d}{20}} =$ 1,412'
79,6	73,4	
80,2	76,8	
95	78,4	

Rückstand 4,67%

Die Betriebstemperatur der oberen Zone des Salzbadens im Ofen wurde von 420° - 380° variiert. Die Expansion wurde durch diese Temperaturänderung wenig beeinflusst, sie betrug im Durchschnitt 100% - 110%.

Das Endgas lieferte nach Abscheidung des kondensierten Reaktionsproduktes und nach Auswaschung der restlichen Dämpfe in Abhängigkeit von der Ofentemperatur Analysen folgender Zusammensetzung:

Temp.	% CO ₂	% CnHm	% CO	% H ₂	% CH ₄	% N ₂
420°	02-08	19-20	02-05	94-97	0,1	1-2
400°	"	1,2	"	"	"	"
380°	"	1,2	"	"	"	"

Aus diesen Analysen geht hervor, dass abgesehen vom Gehalt an Olefinkohlenwasserstoffen im Endgas wesentliche Unterschiede nicht zu verzeichnen waren. In der Annahme, dass die gefundenen Olefine aus Butylen bestehen, entspricht die Olefinbildung bei 1,9% CnHm im Endgas dem Zerfall von 2,3% des Alkoholeinsatzes, und bei 1,2% dem Zerfall von 4% des Alkoholeinsatzes.

Als Kontakt wurde Bimsstein ⁹ einer Korngrösse von 2-3mm angewandt. Auf diesem waren 9% Zinkoxyd (=7,2% Zn) niedergeschlagen, das durch Tränkung des entgasten Bimssteins mit einer bei 20° gesättigten Zinkacetatlösung und anschliessender thermischer Zersetzung erhalten wurde. Der mit Zinkacetat getränkte Bimsstein wurde zunächst bei 110° getrocknet, hierauf die Temperatur langsam von 110° bis 500° gesteigert und anschliessend bei dieser Temperatur getempert.

Die Menge des in die 2 parallel geschalteten Kontaktrohre einer Länge von 112 mm und einer lichten Weite von 14,5 mm eingefüllten Kontakt betrug 750 ccm entsprechend 345 g. Der durch den Kontakt bei der gewählten Strömungsgeschwindigkeit bedingte Druckabfall war 40 - 80 mm Hg. Während der ersten Betriebstage war nach ca. 24 Stunden jeweils ein Druckanstieg auf ca. 120 mm Hg eingetreten, der eine Zwischenregeneration mittels Luft erforderlich machte. Nach der Regeneration war eine Aktivitätsveränderung nicht zu beobachten. Die verhältnismässig schnelle Kohlenstoffabscheidung scheint weniger durch den Kontakt selbst als durch anwesendes Eisenoxyd in feinsten Aufteilung bedingt gewesen zu sein; dieses hatte sich wahrscheinlich aus Eisencarbonyl infolge geringen CO-Gehaltes des anfänglich angewandten Wasserstoffs gebildet. Nach Entfernung des Eisenoxyds durch Absieben vom Kontakt und nach Umstellung des Betriebes auf im Kreislauf geführten Wasserstoff war in der zweiten Hälfte der Betriebszeit die Kohlenstoffbildung sichtlich verringert, sodass der Druckanstieg sehr langsam erfolgte. Beispielsweise war letzterer nur noch 10 bis 20 mm Hg innerhalb 5 Tagen demgemäss erschien eine Regeneration kaum mehr erforderlich. Unter den gewählten Bedingungen betrug die Verweilzeit des Gases auf dem Kontakt 1,0 bis 1,2 Sek. für das Eingangsgas. Für den Durchsatz von 1 kg Butylalkohol/h waren 500 ccm Kontakt erforderlich. Variationen der Verweilzeit bzw. der Strömungsgeschwindigkeit wurden in diesem Versuche durchgeführt, da die vorgesehene, ^{hergestellte} rein laboratoriumsmässige Versuchsreihen die gewählte Aufenthaltsdauer als günstig erwiesen hatten.

Der Versuchsofen enthielt als Wärmeträger ein Salzbad das in der amerikanischen Literatur mit "A New Heat Transfer Medium" oder "HTS" beschrieben ist. + Er wurde durch elektrische Widerstandsbeheizung mit ca 2,7 KW geheizt; dies entsprach 2400 Kal/Std.

Aus der Differenz der Bildungswärme von sek.-Butylalkohol und Methyläthylketon wurde als Wärmeaufwand für die endotherme Reaktion ein maximaler Wert von 242 kg Kalorien pro Stunde/ 1,5 kg Alkohol errechnet.

H. Giedemann

+ Siehe Chemical u. Metallurgical Engineering/Juli 1940