Auszug aus

Bunatagung auf dem Kohlhof am 29.7.1944

Referat Trieschmann

Fahrweise der Butindiolfabrikation.

Jedoch zeigte sich, dass jede Aktivierung des Acetylens, wie sie z.B. in ausgezeichneter Weise durch die Anwesenneit von metallischem Eisen erreicht wird, eine Selbstkondensation unter Bildung des sogenannten Kuprens zur Folge hat. Zwar tritt Kuprenbildung auch ohne Anwesenheit von Aktivatoren auf, jedoch kann sie bei Reaktionstemperaturen unter 110°C und Anwendung sogenannter Kuprenverhinderer in erträglichen Grenzen gehalten werden. Der wirkungsvollste Kuprenverninderer ist das metallische Quecksilber, dessen Anwendung wir aber zur Zeit aus physiologischen Gründen vermeiden. Wir begnügen uns mit der Anwendung von Wismutoxyd, das zusammen mit dem Kupfer in einer Menge von 3-4% auf den Träger aufgebracht wird.

Bei der relativ geringen Leistung des Kontagts war es mot wendig, zu öfen von erheblichen Dimensionen überzugenen, die uns vor die Aufgabe stellten, die Formaldehydlösung nicht nur gleichmässig im Ofenkopf auf den Katalysator aufzugeben, sondern dafür Sorge zu tragen, dass auch innerhalb des Ofens eine einigermassen gleichmässige Verteilung der Flüssigkeit erzielt wurde. Wir haben gefunden, dass dieses Ziel in einer in erster Näherung befriedigenden Weisen durch Wahl einer Beriesebungsdichte von mindestens 55 Ltr./qdm und Std. erreicht werden kann, d.h. bei der in Lu stehenden Ofen von 1,5 m Durchmesser durch eine stündliche Beaufschlagung mit etwa 10 cbm.

Die geforderte Formaldehydkonzentration von 12% in Verbindung mit der angegebenen Berieselungsdicht kann auf 3 Weisen einge-

- a) Durch Verdünnen des 30%igen Formaldenyds mit Kondensat, das an einer späteren Stelle des Gesamtverfahrens, z.B. in der Butoldestillation, wieder abdestilligt werden muss, Jedoch ist dieses Verfahren mit sehr großen Spesen verbunden.
- b) Ahnlich ungünstig liegt ein zweiter Weg, bei dem von der Butindiollösung, die wegen der notwendigen Rückführung des in kleinen Mengen gebildeten Propargylalkohols und der Abtrennung des mit dem 30%igen Formaldehyd dem Prozess laufend zugeführten Methanola sowieso andestilliert werden muss, soviel Flüssigkeit abdestilliert wird, als für die Finstellung des 30%igen Formaldehyds auf 12% benötige wird.
- c) Der eleganteste Weg Achliesslich ist der, einen Teil des Ofenaustrages zum Verdünnen des Frischformaldehyds zu verwende: und die Destillation des Propargylalkohols und Methanols nur mit den unbedingt notwendigen Destillatmengen auszuführen. Jedoch hat auch die Butindiolrückführung, die zur Zeit in Anwendung kommt noch einen großen Nachteil. Wie dehen betont

10573/1

ist es günstig, die dem Ofen zuzuführende Formaldehydlösung auf einen p_H- Wert von etwa 7,0 einzustellen. Da der Butindiolant aber 0,02 SiO₂, die zu etwa 50% kellendig gelöst sind, enthält, flockt bei der Meutralstellung des Zulaufs die schwer filtrierbare Kieselsäure aus. Es wird daher z. Zt. bei einem Zulauf-p_H von 4,5 gefahren. Wir haben erfolgversprechende Arbeiten laufen, zu Meselsäurefreien Trägern überzugehen, die uns dann wieder ein Arbeiten beim p_H 7 ermöglichen.

- 3. Wenn man berücksichtigt, dass die Reaktion umso langsamer verläuft, je niedriger die jeweilige Formaldenydkonzentration ist. 30 ist es im Hinblick auf die Gesamtleistung der Anlage zweifelsohne unzweckmässig, als Rückführungsanteil eine Lösung zu verwenden, die praktisch durchvinyliert ist. Es wäre sicher vorteilhafter, die Butindiolrückführung nach Durchlaufen eines halben Ofens bereits abzuzweigen. Da ein solches Verfahren technisch schwer durchführbar ist, dind wir den aus der Abb. ersichtlichen veg gegangen. Vir fahren also einen Teil der Öfen als sogenannte ! Rückführungsöfen", den Rest als Vorvinylierungs- und Nachvinylierungsöfen.
- 4. Die den Produktionsöfen nachgeschaltete Propargyialkoholdestillation ist dadurch bemerkenswert, dass sie uns die Möglichkeit gibt, kleine Mengen nicht umgesetzten Formaldenyd dann gemeinsam mit dem Propargylolkohol abzudestillieren und somit erneut der Reaktion zuzurühren, wenn die Destillation unter einem leichten bertruck ausgeführt wwird. Es hat sich als günstig erwiesen, die Austräge aus den Nachvinylierungsöfen durch Senkung der Ofentemperatur absichtlich auf einen Formaldehydgehalt von 1,5% zussetzen, da die erniedrigte Reaktionstemperatur eine Erhöhung der Kontaktlebensdauer zur Folge hat.
- 6. Eine weitere Möglichkeit zur Arhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch geeignete Wahl von Acetylentruck und -konzentration gegeben. Die Reaktion läuft umso schneller ab. je höher der Acetylendruck ist, jedoch bewirkt eine Erhöhung über 6 atu nur noch eine unwesentliche Steigerung. Wenn der Druck 3 atu unterschreitet, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch ab. Im praktischen Betrieb wird am Ofenkopf ein Druck von 5 atu gehalten. Die Acetylenkonzente tration soll im allgemeinen 90% nicht unterschreiten, sie wird mit der Menge des Abgases eingestellt.
- 8. Die Butindiotbildung wäre in der Gaspnase rechnerisch mit ca 55 Kcal /Mol exorthern. Unter Berücksichtigung von Entassoziations-Verdampfungs- und Lösungswärmen errechnet sich eine Wärmetönung von 24 Kcal je Mol gebildeten Butindiols. Die Abführung dieser Wärmemenge geschießt einmal durch die zugefahrene Flüssigkeit, die mit 70-80KC in den Ofen eintritt und je nach dem Alter des Kontaktes ihn mit 100-120°C verlässt, zum anderen durch Kreisgas, das erhebliche Mengen Wasser zum Verdampfen bringt. Der praktische Betrieb zeigt, dass bei öfen von 1,50 m Durchmesser die Temperaturen durch das Kreisgas nicht in dem errechneten Mase beeinflusst werden, d.h. Flüssigkeit und gas nehmen nicht in vollem Umfang den gleichen weg durch den Reaktionsraum. Wir versuchen, hier durch neuartige Verteilungsvorrichtungen weiterzukommen.
- 9. Die von Propargylalkohol und Methanol befreite Butindiollösung wird vor der Hydrierung noch mit Natronlauge auf das p_H 7,0 eingestellt. Die Einspritzung der Lauge erfolgt direkt in den heissen B Blasenabauf. Dabei scheidet sich ein großer Teil der in der Lösung enthaltenen Kieselsäure, die adsorptiv eine Reihe anderer Verunreinigungen mitreißt, ab. Die Filtration der Ausscheidungen

10571

A --

macht erhebliche Schwierigkeiten. Da zudem auch enemisch die Neutralstellung mit Natronlauge nicht ganz befriedigt, ziehen wit in Erwagung, auf Grund sehr günstig verlaufener Laborversuche an Stelle von Natronlauge windgesichtetes Hagnesiumoxyd (Hergan) zu verwenden, durch das nicht nur das pu in gewünschter weise eingestellt wird, sondern vor allem eine praktisch quantitative Fällung der Kieselsäure erzielt wird.

354411

Auszug aus

Bunatagung auf dem kohlhof am 29.7.1944

Referat Trieschmann

Fahrweise der Butindiolfabrikation.

• • • • • • • •

Jedoch zeigte sich, dass jede Aktivierung ies Acetylens. Wie sie z.B. in ausgezeichneter Telse aurch die Anwesenheit von metallischem Eisen erreicht wird. Eine Belbstkondensation unter Bildung des sogenannten Auprens dur Bolge hat. Twar tritt Kuprenbildung auch ohne Anwesenheit von Aktivatoren auf, jedoch kann sie bei Reaktionstemperaturen inter 1000 und Anwendung sogenannter Auprenverninderer in Ertraglichen Grenzen gehalten werden. Der wirkungsvollste Kuprenverninderer ist das metallische Quecksilber. Bessen Anwendung wir aber zur Zeit aus physiologischen Gründen vermelden. Für begnügen ims mit der Anwendung von Wismutoxya, das Busammen dit dem Kupper in einer Menge von 3-4% auf den Fräger aufgegracht wird.

Bei der relativ geringen leistung des Nontakts war es not - wendig, zu Öfen von erheblichen Dimensionen derzugenen. Die uns vor die Aufgabe stellten. Die Formaldehydlösung nicht nur gleichmässig im Ofenkopf auf den katalysator aufzugeben. Bondern dafür Sorge zu tragen, dass auch innerhalb des Ofens eine Einigermassen gleichmässige Verteilung der Flüssigkeit erzielt wurde. Wir haben gefunden, dass dieses liel in einer in erster Baherung befriedigenden Weisen durch Bahl einer Berlesetungsdichte von mindestens 55 Ltr./cdm und Std. erreicht werden kann. i.h. bei den in Lu stehenden Öfen von 1.5 m Durchmesser auch eine stundliche Beaufschlagung mit etwa 10 bbm.

Die geforderte Formaldehydkonzentration von 12 in /erbindung mit der angegebenen Berieselungsdicht kann auf in eisen eingestellt werden.

- a) Durch Verdünnen des 30%igen formaldenyds mit kondensat, das an einer späteren Stelle 165 fesamtverlanrens. 1.5. in 1er Butoldestillation, wieder abdestilliert werden muss. Gedoch ist dieses Verfahren mit sehr großen Spesen verbunden.
- b) Ahnlich ungünstig liegt ein tweiter eg, dei iem von ier Butindiollösung, die wegen ier notwendigen Eückführung ies in kleinen Mengen gebildeten Propargyialkonols ind ier Abtrennung des mit dem 30%igen formaldenyd dem Prozess Laurend zugeführten Methanole sowieso andestilliert verden nuss. soviel Flüssigkeit abdestilliert wird. Die Fünstenlung des 30%igen Formaldehyds auf 12% penotige wird.
- c) Der eleganteste Weg schliesslich ist ier, einen Jeil ies Ofenaustrages zum Verdünnen ies Frischformaldenyds zu verwenden und die Destillation des Propargylalkonols ind Methanols nur mit den unbedingt notwendigen Destillatmengen auszuführen. Jedoch hat auch die Butindiolrückführung, ile zur Jeit in Anwendung kommt noch einen großen Machteil. Mie schon Detont,

ist es günstig, die dem Ofen zuzurührende Formaldenydlösung auf einen pH- Wert von etwa 7.0 einzustellen. Da der zutindiolanteil aber 0,02 SiO2, die zu etwa 50% kolloidal gelöst sind. enthält, flockt bei der Neutralstellung ies Zulaufs die schwer filtrierbare Kieselsäure aus. Es wird ianer zuzt. Det einem Zulauf-pH von 4,5 gefahren. Tir naben eriolgversprechende Arbeiten laufen, zu kieselsäurefreien Trägern überzugenen. Die uns dann wieder ein Arbeiten beim beim zu ermoglichen.

- 3. Wenn man berücksichtigt, dass die Reaktlon amso langsamer verlauft, je niedriger die jeweilige Formaldenydkonzentration ist. 30 ist es im Hinblick auf die Gesamtleistung der Diage zweilelsonne anzweckmässig, als Rückführungsanteil eine Lösung du verwenden. Die Draktisch durchvinyliert ist. Es ware sicher vorteilhalter. die Outlindiolrückführung nach Durchlaufen eines dalben Ofens bereits absolietzweigen. Da ein solches Verfanzen dechnisch schwer unrohlührber ist, dind wir den aus der Abb. ersichtlichen Weg regangen. Die fahren also einen Teil der fen als sogenannte Gickführungsba im, den hest als Vorvinylierungs- und Jachvinylierungsbaen.
- 4. Die den Produktionsöfen nachgeschantete Labbarguis konoliestillstlom ist dadurch bemerkenswert, dass die ins die löglichkeit kiet. Deine Hengen nicht umgesetuten Formaldenna iann demeinsam mit dem kropargylolkohol ghandestillieren und soldt erneut der deaktion duzufunden wald die Desuillation unter einem Goodfan Sentmon obsetungt wird. Es hat sich als günstig erwiesen, die Jastro is des den Lach-vinylierungsöfen durch Senkung der dentemeratur besichtlich aus einen Formaldebydgehalt von 1.5% zu stellen. Da die ermiedrigte heaktionstemperatur eine Erhöhung der Johnstemperatur eine Johnstemperatur eine Erhöhung der Johnstemperatur eine Johnstemperatur eine
- 6. Eine weitere löglichkeit zur Arndhung ier Beaktlonsgeschwindickelt ist durch geeignete Mahl von Acetylendruck und Acetylendruck und Acetylendruck und Acetylendruck und Acetylendruck und Acetylendruck ist, jedoch bewirkt eine Ernähung über blatt uur noch eine unwesentliche Steigerung. Mehn der Druck ist unterschreitet, sinkt die Beaktionsgeschwindigkeit sehr rasch ab. In braktischen Betrieb wird am Ofenkopf ein Druck von Slatt zehalten. Die Detvlenkonz Altation soll im allgemeinen 90 micht Interschreiten. Sie virglmit der Menge des Abgases eingestellt.
- 8. Die Butindiolbildung wäre in der Jasphase rechnerisch uit da ib Koal /Mol exortherm. Unter Berücksbottkung von Intassoziations-/er-dampfungs- und lösungswärmen ermechnet sich eine <u>Brmetonung</u> von 24 Koal je Mol gebildeten Butindiols. Die Abrührung dieser Ermemenge geschieht einmal durch die zugerahrene Flüssigkeit. Die uit 70-80°C in den Ofen eintritt und je nach dem Alter des Buttaktes ihn mit 100-120°C verlässt, zum underen durch Arelsgas, das ernebliche Mengen Wasser zum Verdampfen bringt. Der braktische betrieb zeigt, dass bei Men von 1,50 m Durchmesser die Jemperaturen durch das Kreidgas nicht in dem errechneten Mase beeinflusst werden. 1.0. Flüssigkeit und gas nehmen nicht in vollem Jafang den gleichen Weg durch den Reaktionsraum. Vir versuchen, dier durch hedartige Verteilungsvorrichtungen weiterzukommen.

macht erhebliche Schwierigkeiten. Ja Judem auch Inemisch die Neutralstellung mit Matronlauge micht ganz beirledigt. Dienen wit in Erwagung, auf Grund sehr gunstig verlaufener Laborversuche an Stelle von Matronlauge vinagesichtetes Magneslumoxyd (Hergan) zu verwenden, durch das nicht dur das D., in gewunschter weise eingestellt wird, sondern vor allem eine braktisch baantitative Fällung der Kieselsäure erzielt wird.