

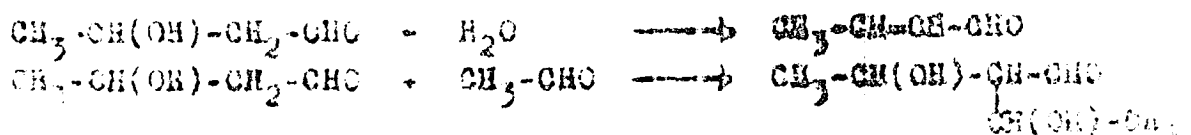
Überführung des Acetaldehyds in Acetaldehyd.

1) Allgemeines.

Die Betriebsstufe der Überführung des Acetaldehyds in Acetaldehyd besteht aus der eigentlichen ~~Aldoldestillation~~ von der Aldol-Destillation. Bei der Aldoldestillation wird ein Äquivalent von Zuluflauge nach der Formel:



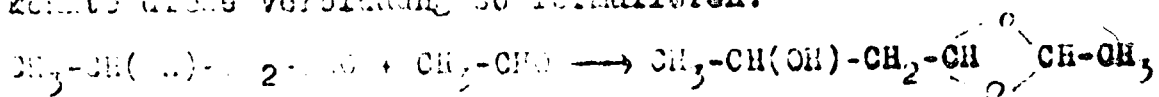
für 1 kg gebildetes Aldol eine Mischung von 100 Zol frei. Die richtige Temperaturführung der Reaktion ist bei weitem das Wesentliche dieser ganzen Fabrikationsstufe. Wichtig sind außerdem noch der Alkaligehalt (bzw. Alkalititer) des zum Umsatz kommenden Aldehyds und seine Verweilzeit im Reaktionsgefäß. Außer Aldol bildet sich nämlich noch eine Reihe von Nebenprodukten (namentlich bei erhöhter Temperatur in Aldoldestillator), deren einfachste chemische Formulierung folgendermaßen aussieht:



Um die Bildung dieser Nebenprodukte technisch weitgehend zu verhindern, wird einmal bei tiefer Temperatur (+25 bis +30°) in kontinuierlichem Fluß aldolisiert, dann aber noch nur ein Teil - in Schichten augenblicklich rund 90% des Aldehyds zu Acetaldehyd kondensiert. Von dem nicht aldolisierten Acetaldehyd wird dann, wiederum nur ein Teil, in der Aldoldestillation zurückgewonnen, während der Rest zusammen mit dem Aldol der Hydrolyse unterworfen wird. Auch diese nur teilweise Abgewinnung des Acetaldehyds wird deshalb vorgenommen, weil das Aldol gegen thermische

Mineralöl unbedenklich ist und zu Oxydation neigt.

Es handelt sich mit technisch guten Ausbeuten kontinuierlichen arbeitenden Aldolisation besteht also im Zurückhalten der Sekundärreaktionen durch Arbeiten bei genügend tiefer Temperatur und unvollständigen Acetaldehyd-Umsatz. Unter diesen in Schmelzen gelassenen Arbeitsbedingungen läßt sich der Acetaldehyd-Umsatz an sich nur bis etwa 66% treiben, wahrscheinlich weil sich eine chemische Verbindung aus 1 Mol Acetaldehyd und 1 Mol Nadel bildet. Man könnte diese Verbindung so formulieren:



Es sei jedoch betont, daß es sich hier um einen bisher noch nicht als einzeln frei isolierten Körper handelt. Dieser ist gefahrlos, da die vollständige Aldolisation der Acetaldehyd auch schon deshalb auf sich selbst nicht, da eine Art Molekülverbindung zwischen Acetaldehyd und Nadel besteht.

2. Anlage und Betrieb.

a) Installation.

Die Anlage besteht aus folgender kommende flüssige Acetaldehyd, die zunächst in einem 50 m³-Zwischenbehälter gesammelt wird, in dem sich zwei Pumpen, in den vor dem Verteilerstrang liegenden Verteilerstrang einfließen. Der Verteilerstrang hält ein automatisches Ventil, das durch einen Druckregler einen konstanten Druck erhält. Eine Verteilerleitung geht auf den Verteilerstrang, der mit einer konstanten Vordruck von 10 cm Hg. gefüllt ist. Die gleichzeitige Einführen der über dem Verteilerstrang liegenden Acetaldehydneigen in die elektrischen Leitungen, abhängig davon, ob ein oder mehrere Aldehydströme gefahren oder in ihren

Zulauf geleitet werden.

Der Aldolisor selbst besteht im Prinzip nur aus einem liegenden, in viele Einzelaggregate und Stagen aufgelösten Röhrenkühler mit großer Kühlfläche. In diesem Röhrenkühler läuft die Aldolisierungsmischung zur Erzielung guter Wärmeübergänge hoher Geschwindigkeit eine entsprechend dimensionierte Umwälzpumpe sorgt für diesen Umlauf. Nur im Maße der dem Aldolisor zugeführten Frisch-Aldehydmenge fließt an anderer Stelle des Kreislaufs selbsttätig Reaktionsmischung ab; volumensmäßig verringert um die bei der Aldolisation auftretende Volumenskontraktion. Im Aldolisor-Kreislauf wird an einer Stelle, und zwar auf der Saugseite der großen Umwälzpumpe, Kalilauge eingedrückt. Die Kalilauge, aus 50, iger KOH in einer den jeweiligen speziellen Arbeitsbedingungen des Aldolisors entsprechenden Verdünnung hergestellt und mittels Zentrifugalpumpen in eine, gleichfalls durch einen automatisch arbeitenden Azoniasdruckregler unter konstantem Vordruck gehaltenen Verteilerleitung den einzelnen Aldolisatoren aufgegeben, muß der Einfluß des Aldolisors auf die Aldehydmischung entsprechend kontinuierlich eingedrückt werden. Man muß mit der Kalilaugezufuhr einen bestimmten Gehalt der zu Aldolisierenden Mischung an KOH anstreben, um bei der geringsten Aldolisierungstemperatur von $10 \pm 2^\circ \text{C}$ den gewünschten Umsatz und, vor allem, eine geringe Aldehydverluste zu erhalten.

Der normale Aldehydgehalt der in Aldolisation zu verwendenden Aldehydmischung beträgt 0,8 - 0,9, (maximal 0,9, an an^3 KOH in an^3 Aldolisierungsmischung (sog. "Normalmischung" oder sog. "Normalmischung" durch Probeentnahme aus der Aldolisationsmischung bestimmt werden. Man führt die Aldolisation gegenwärtig meist in der Verkleinerung des Normalmischers mit von 1:2 die Betriebsführung in Folge

und Trocknung im Vakuum lagert- und versandfähig. Die Dosierung der Phosphorsäure erfolgt durch Schwinghebelpumpen. Die Neutralisation und Bildung der erwähnten Salzmischung wird laufend genau überwacht durch Tüpfelproben mit Bromkresolpurpur. Die Neutralisation ist richtig, wenn der Farbumschlag des Indikators genau ein $p_H=6$ anzeigt, wobei zu berücksichtigen ist, daß es sich hier nur um ein scheinbares $p_H=6$ handelt, denn die Dissoziation in der nur 1,5 - 1,6 % Wasser enthaltenen organischen Lösung ist gering. Das wahre p_H scheint bei ungefähr 8 zu liegen.

Das neutralisierte Rohalcol läuft aus den Neutralisationsgefäßen kontinuierlich in ein beschicktes Verweilgefäß über, wo die Reaktionsmischung Zeit zur Kristallisation des Salzes hat. Das Verweilgefäß ist mit Rührer ausgerüstet. Von da fließt das Produkt ~~Kontinuierlich~~ zum Abschleudern des Phosphorsalzes zu. Jede Zentrifuge nach noch etwa 3 - 5 Stunden Betriebsdauer aus dem kontinuierlichen Flusse herausgenommen - innerhalb wird eine neue gereinigte Zentrifuge eingefahren - und von abgeschleuderten Salz befreit werden. Nach der Zentrifuge, deren Ablauf durch ein Schauglas und eine nephelometrische Kontrollmessung (mit Alarm) jederzeit auf Klarheit geprüft werden kann, passiert das Rohalcol auf seinem Weg zum Tanklager der Reihe nach einen 6 m³ großen Zwischentank - auch hier erfolgt noch nachträglich Salzabscheidung -, ein Scheiblerfilter und einen weiteren 6 m³ Zwischentank. Im Rohalcoltanklager wird es dann kurz gelagert. Selbst hier erfolgt noch eine geringfügige Kristallisation.

Die Werkstoffe der Aldolfabrik sind Eisen für den Aldolisateur und alle mit Lange in Berührung kommende Armaturen, V2A oder phenytlisiertes Eisen für Neutralisations- und Verweilgefäße, Aluminium für die Rohalcolleitungen und Zwischentanks. Baumaterial der Zentrifuge

ist phenytalisierten Stahlguß oder V2A für die Trommel und phenytalisierten Gußeisen für das Gehäuse. Der Meerknoten für die Salzabschüttung in der Zentrifuge muß aus V2A sein. Wichtig ist eine gute Zugänglichkeit aller Ventile, Handlöcher, Stutzen und Leitungen in den, der Salzabscheidung besonders stark ausgesetzten Apparaturteilen hinter dem Neutralisationsgefäß, insbesondere im Vorwollgefäß und Zentrifugenausgang. Die leichte Zugänglichkeit schließt die gute Möglichkeit zum Ausspülen mit warmem Wasser ein.

Spezielles aus dem Betrieb:

Für die erste Inbetriebnahme des Aldolierators empfiehlt es sich, den Reaktionsraum mit Rohaldol zu füllen, dann mit niederen Alkalititer langsam frischen Acetaldehyd einzufahren und erst auf volle Normallast zu gehen, wenn man alle technischen Arbeitsbedingungen einwandfrei in der Hand hat. Ein unter Normallast laufender Aldolierator ergibt in Schkopau bei Zugang von $6 \text{ m}^3/\text{h} = 4,7 \text{ to/h}$ Acetaldehyd und etwa 50%igem Umsatz zu Aldol rund $5,3 \text{ m}^3/\text{h} = 4,7 \text{ to/h}$ Rohaldol. Ca. 40% des Einsatzes von Acetaldehyd werden mit dem in der Aldoldestillation wiedergewonnenen Aldehyd gefahren. Zur Innohaltung des erwähnten normalen Alkalititers werden gänzlich ca. 12,5 kg KOH 100%ig in Form einer 10 - 20%igen KOH, folglich etwa 60 und mehr ltr/h KOH flüssig dem Aldolierator zugefahren. Die Konzentration der H_3PO_4 wird der KOH-Gabe so angepasst, daß, wie bereits erwähnt, der Wassergehalt des Rohaldols nach der Neutralisation 1,5 - 1,6 % H_2O beträgt. Schkopau führt mit einer etwa 34%igen H_3PO_4 (häufig auch verdünnter).

Am Ablauf der Zentrifugen wird außer der nephelometrischen Trübungsmessung noch laufend das spezifische Gewicht des ablaufenden Rohaldols gemessen (mit Glasspindeln). Infolge der Zunahme des spezifischen Gewichtes von rund 0,8 auf 1

Bei der Aldolisation kann hier nicht auf die Menge des gebildeten Aldols geschlossen werden. Eine diesbezügliche Kurve der spezifischen Gerüche im Zusammenhang bedarf. Der Betrieb der Aldolisation kann sogar durch ein solches spezifisches Gewicht so einreguliert werden, daß der Aldolator bei einmal auf die bestimmten festgelegten Frischaldolhydration gerade so viel zu zugeben wird, daß das ablaufende Schmelzöl eben die bestimmte spezifische Gewicht, d.h. den S.D. des Aldols hat. Dabei liegt der Alkoholtiter dann mit der selben Gradation.

~~Analysen~~ Übernommen werden können der Aldolator der Aldolatorleistung durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N. und Phenolphthalein, die Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ N. durch Titration mit Bromessigsäure und die Neutralisation des Bromessigsäures durch Titration (hier in Wasser) mit Natriumcarbonat (normale Natriumcarbonat Titration mit Methylorange und Phenolphthalein). Die mittlere Zusammensetzung des Schmelzöls ist die folgende:

47 % Acetaldehyd
 0,3 % Oxaldehyd
 30,5 % Aldol (Methyl)
 0,6 % Methylol (Methylol)
 1,6 % Wasser
 (% sind Geruchstoffe).

Aldolisation.

Das Schmelzöl aus dem Dampfer geht fort über einen Drehrührer eine Mischanlage zur Vornahme, wo mittels einer Umrührvorrichtung unterhalb in einer Mischung eine Aldolisation aufgebracht werden kann. Das Schmelzöl

Hydrierung von Aldol.

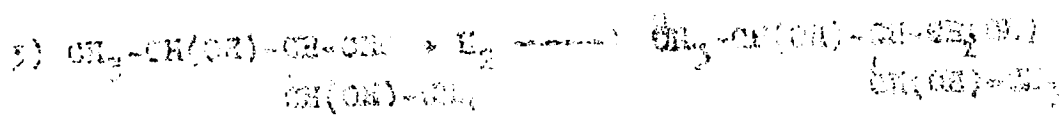
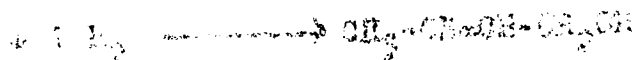
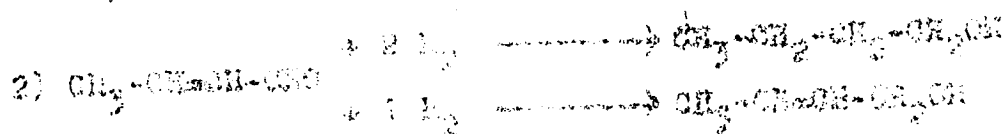
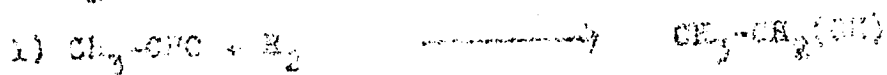
1) Allgemeines.

Die Hydrierung des Acetaldehyds zum 1,3-Butylenglykol gemäß



ist eine exotherme Reaktion. Es werden unter den Schkopauer Betriebsverhältnissen ungefähr auf 1 kg Aldol 250 kcal frei. Die Hydrierung wird technisch als katalytische Hochdruckhydrierung nach dem Gleichstrom-Kieselverfahren ausgeführt, d.h. Wasserstoff und zu hydrierende Flüssigkeit passieren im Gleichstrom einen in senkrecht stehendem Ofen aufgeschütteten Trägerkontakt. Der in Schkopau unter einem Druck von 300 Atü stehende Wasserstoff hydriert in einmaligen Flüssigkeitsdurchgang das Aldol zu 99,9% aus; eine Forderung, welche im Hinblick auf die Qualität der nach der Hydrierung erhaltenen Vielzahl wertvoller Produkte auch bedingungslos einzuhalten ist.

Es wurde schon bei der Ableitung erwähnt, daß nur ein Teil des Acetaldehyds vom Rohaldehyd wasserdestilliert wird und daß dieses Rohaldehyd noch mehr oder minder stark höherliegenden Aldehyd enthält. In Hydrierofen laufen daher außer der oben formulierten Hauptreaktion noch einige Nebenreaktionen ab:



Die unter 3) formalisierte Reaktion, die auf der Alder-Kondensation des Aldols mit Acetaldehyd basiert, kann sich auch abwandeln, wenn Aldol mit Crotonaldehyd oder Aldol selbst zur Kondensation kommt. Endlich tritt auch in geringem Maße in Hydrieröfen noch Bildung von Säure, Ester und Acetal auf. Technisch wichtig ist die infolge der thermisch leichten Spaltung des Aldols in Wasser und Crotonaldehyd auftretende Nebenreaktion 2), da unter den Hydrierbedingungen des technisch angewandten Cu-Kontaktes Crotylalkohol nur schwer zu Butanol voll aus-hydriert wird.

Die unter 1) formalisierte Hydrierung des Acetaldehyds zu Äthylalkohol ist viel stärker exotherm als die Aldol-Hydrierung selbst. Wird also ein aldehydreiches Reinaldol - sei es infolge niedrigen Dissoziationsgrades oder sei es infolge wenig fraktionierten Reinaldols - hydriert, so produziert die Reaktion weit mehr Wärme als im Falle eines aldehydarmen Reinaldols. Die am Anfang dieses Abschnittes erwähnte Reaktionswärme von 250 Kcal pro kg Reinaldol bezieht sich auf die früher angegebene durchschnittliche Reinaldolsäurezusammensetzung. Wie stark sich die Wärmeproduktion ändern kann, geht aus der Tatsache hervor, daß bei der Hydrierung von 1 kg Acetaldehyd rund 100 Kcal frei werden.

Die Wärme, die in solchen noch große, bei der Hydrierung frei werdende Strommengen technisch gut beherrschen. Die Temperaturführung im Hochdruckofen wird zunächst durch kaltes Kältegas, z.B. einen im Überschuss zum Hydrieren, z.B. in Arbeitsdruck verflüssigten Gasstrom, bewerkstelligt. Es besteht bei der Hydrierung der Reinaldole der beschriebenen Zusammensetzung, die eine kalte Kältegasströmung mit dem zu hydrierenden Produkt in der Ofenzone durchströmt, mit der Menge und Temperatur-

regulierung dieses Kreisgases kann die Temperatur an der Stelle stärkster Reaktion gesteuert werden. Für den Fall der Hydrierung eines aldehydreichereren Reinaldols aber muß noch zusätzlich am Ort der stärksten Reaktion gekühlt werden. Dies geschieht durch mehrfach seitlich unterteiltes Einführen zusätzlicher kalter Kreisgas Mengen. Hierdurch wird erreicht, daß möglichst viel Kühlwasserstoff bei nicht zu starker mechanischer Gasströmung an jede beliebige Ofenstelle (bei zeitlich langsam durch die Kontaktsäule durchwandernder Reaktion) dirigiert werden kann, daß aber auch bei der Anreicherung von Inertgas infolge örtlicher Wasserstoffaufnahme der absinkende H_2 -Partialdruck durch Einführung von frischem Wasserstoff wieder erhöht werden kann. Die seitliche Einführung des Wasserstoffs wird, wie gesagt, heute in Schkopau bei der normalen Fahrweise nicht benötigt.

Der Hydrierkontakt besteht aus Stiongel als Träger-substranz, auf das 10 - 10% Kupfer und 0,5 - 1,5% Chrom als aktive Substanzen aufgebracht sind. Sein Schüttgewicht beträgt 50-700 g/ltr Kontakt. Zu Beginn der Hydrierperiode wird der Kontakt im Ofen vorsichtig mit Wasserstoff reduziert. Ein vom normalen Hydrierkreislauf abweichender Angetriebener Reduktionskreislauf ist nicht in der Anlage vorgesehen. Der Kontakt gibt beim Durchströmen geringe Mengen von Aminen ab. Seine Lebensdauer beträgt etwa 3 Monate. Gegen Ende der Hydrierperiode nimmt der Kontakt an Aktivität ab, daß eine weitere Temperaturerhöhung den Umsatz genügend hoch hält. Diese Verbielung verbielung sich aber durch die zunehmende Zunahme der Nebenreaktionen. So ist die bei der Periode gegeben durch die analytisch feststellbare zunehmende Bildung von Nebenprodukten und dem gesteigerten Durchgangswiderstand des Ofens

für Gas und Flüssigkeit. Der Katalysatorverbrauch beträgt
ca. 0,12%, bezogen auf prozentuales Gasumsatz. Der
Kupferkontakt wird für die Hydrierung von Aldehyd
nur einmal verwendet. Für die Hydrierung des aus der
Destillation von rohem Nylol erhaltenen ungesättigten
Butenols jedoch verwendet man ihn durch Abkühlen auf
230° unter Luftzutritt einmal am Kupferkontakt.
Kontakt.

Die Reinheit des zur Verwendung kommenden Wasserstoffes
ist wie bei jeder katalytischen Hydrierung von großer
Bedeutung. Der Wasserdampfgehalt des H₂ beträgt
in Schöpsen nur Anwendung bestimmter H₂-Katalysatoren
für 125% d. Th. In das aus der Hydrierung erhaltene
flüssige Isom-H₂-Gas noch (ca. 1,4% CH₄, ca. 0,8% CO₂) enthält
einer durchschnittlich 20%igen H₂-Mischung. Auf dem
aus der für die Reaktion verfahrenen H₂-Gas, das
80 - 85% H₂ enthält, wird ein Druck von 100 Atm.
Fall hat man bei 100 Atm. Druck. In der Hydrierung
H₂-Partialdruck von rund 25 Atm. Der Kupferkontakt
den Kupferkontakt kann 50 bis 60 Stunden lang
Katalysatorwasserstoff für die Hydrierung von Aldehyd
so verbessern sich selbstverfüllt. Die Hydrierung
genau; namentlich erniedrigt sich der Verbrauch an
nötigen weniger starken Katalysator von 100 bis
Wasserdampfverbrauch an bestimmten Punkten 10 - 15%.

2) Anlage und Betrieb

Das aus dem Rohaldehyd erhaltene Isom-H₂, welches
nach erneut durch Schmelzfilter gefiltert, wird in
einer Aluminium-Rohrleitung von 100 mm Durchmesser
zugeleitet. Diese wird in Schöpsen, die in
einer Weise das Aldehyd auf 100 - 125° abkühlen und
eine weitere Regenerierung der Katalysatoren bewirken.

Jede Pumpe hat 3 parallel arbeitende Kolben, die je nach Fördermenge mitarbeiten. Von den Einspritzpumpen wird das Aldol dann in einer hochdruckfesten, wegen Korrosion durch Aldol innen sorgfältig ausgekupferten Leitung aus Spezialstahl über ein Rückschlagventil, einen mit Vakuumdampf beheizten Vorwärmer (dort Aufwärmung auf maximal 80°) und ein kleines V2A-Sieb auf den Kopf der Hydrieröfen gedrückt. Die Rohrverhaltung ist so, daß zu jeder Einspritzpumpe ein zugehöriger Hydrierofen steht und daß Reservepumpen zweckentsprechend eingeschaltet werden können.

Der durch Vorkompression auf 30 Atü verdichtete Wasserstoff strömt auf der Saugseite der Gasumlaufmaschinen in den Wasserstoffkreislauf ein. Die Gasumlaufmaschine stellt im Prinzip nur eine hochdruckfeste Gasumwälzpumpe dar, die den durch Ofenwiderstand und Leitungsquerschnitte bedingten Differenzdruck von 10 - 12 Atü zu überwinden hat. Die Maschine ist eine Kolbenpumpe mit Pleiometer (Rotor gleichzeitig Schwingrad) und hat eine Förderleistung von $180 \text{ m}^3/300 \text{ Atü/h}$ Gas. Die Kolbensmierung erfolgt mit Butylenglykol, die Stopfbuchsen haben Spezialkonstruktion. Jede Maschine ist an eine Stickstoff-Spülleitung angeschlossen. Grundsätzlich arbeitet auch jede Gasumwälzpumpe je nach Schaltung auf 3 verschiedene Kreisläufe, nämlich auf:

- 1) Einfuhrkreislauf mit Zwischenkühler, der zum kurzgeschlossenen Kreisfahren des Gases nur beim Einfahren der Maschine dient;
- 2) Wasserstoffkreislauf, d.h. normalen Hydrierkreislauf während der eigentlichen Hydrierperiode des Ofens;
- 3) Reduktionskreislauf, d.h. den Kreislauf zum Reduzieren des Kontaktes am Anfang der Hydrierperiode,

sond. versieht mit einer für verfahrenstypischen H_2 - H_2 -
Gasleitung gefassten und in der allmählich durch lang-
samem Abstrom von H_2 die Reaktion vervollständigt
wird.

In normalen Betriebskreisläufen können der Hydrier-
einheit drei bis zu fünf, d. h. einen Hochdruck-
rechten bestehender durch ein Gasfilter (gefüllt mit
Silica) und einen Wärmetauscher auf den Kopf des
Reaktors aufgedeckt. Im Wärmetauscher, dem sog.
Wärmerückwärmer, erfolgt Erwärmung des kalten Frischgases
durch das aus dem Ofen kommende heiße Gas-Flüssigkeits-
gemisch. Im Ofen, der in dem Wärmetauscher ge-
steuert, wird durch einmisch regelbaren H_2 -Gasströmen die
Temperatur des in dem Ofenkopf gedruckten Kreislauf-
gasgemischs geregelt, um die Ofentemperatur
auf den gewünschten Wert zu bringen. Hinter dem Wärmetau-
scher, der in der Ofenwand, ist in einen Gas-
strömungsführungskanal eingebaut, der mit Hoch-
druckgas, das durch elektrischer Widerstandsheizung
erwärmt wird, der zur Erwärmung des Kreislauf-
gasgemischs im Ofen (in Reduktionsphase oder
in der Ofenwand), dient, wenn der Wärmetauscher
nicht ausreicht, um das aus dem Ofen kommende Reak-
tionsgas zu erwärmen. Frische Kreislaufgas nicht
genug erwärmt werden kann. Wichtig ist dieser Gasvor-
wärmer bei der bereits kurz erwähnten Butanolhydrierung,
die, wie schon gezeigt werden wird, bei höherer Tempe-
ratur abläuft als die normale Aldolhydrierung.

Der Gasstrom, der aus dem Ofen in den Wärmetauscher
fließt, wird teilweise umgeleitet für kaltes Gas ab,
das in den Reaktor einströmt. In den Ofen
führt. Dennoch wird nur das gesamte Kaltgas mittels
eines parallel zum Gasstrom nach dem Wärme-
tauscher, der das Gasverfärmer führt, zweigt gleich-

falls eine weitere Zuzugleitung für warmes Gas ist, die nun innerseits zu den 3 unteren der genannten 6 seitlichen Gaseinleitungen führt. Es können daher die 3 unteren seitlichen Gaseinleitungen (und nur die 3 unteren) sowohl mit kaltem, als auch mit warmem Freislaufgas beschickt werden, d.h. es kann in der unteren Ofenzone, in der sich nur noch die Nachreaktion ohne viel Wärmereduktion vollzieht, mit einer dementsprechend angepassten Temperatur H_2 nachgedrückt werden.

Ein Schkopauer Hydrierofen ist ein innen ausgekupfelter Hochdruck- Stahlzylinder von 18 m Länge, 800 mm lichter Weite, 80 to Leergewicht und 8 m³ freiem Raum mit etwa 5,2 to Kontaktfüllung. Die Wandstärke des Zylinders entspricht einem Stahl von mindestens 65 kg/mm² Festigkeit. Ein Ofen verarbeitet im Monat rund 2500 to Reinaldol. Der Kontakt wird von oben auf eine unten im Ofen stehende kurze Filterkerze und eine kurze Schicht von Kieselsteinen aufgeschüttet. Wasserstoff und Aldol werden, wie schon eingangs erwähnt, im Gleichstrom am Boden zugeführt; das Aldol wird durch einen Verteilerboden auf den Kontakt gleichmäßig aufgegeben. Die 8 seitlichen Gaseinleitungen münden innen im Ofen in Verteilerringen, die mit einem konischen Kupferblechmantel so an die innere Ofenwandung angepasst sind, daß an den Einleitungsstellen eine Querschnittverengung des Ofens auftritt. Diese Querschnittverengung bewirkt auch bei der normalen Fahrweise, bei der kein Gas seitlich eingeleitet wird, daß der den Kontakt von oben nach unten durchrieselnde Flüssigkeitsstrom 8 mal wieder etwas gesaugt und so, wenigstens teilweise, auf den Kontakt erneut verteilt wird. Bekanntlich bilden sich ja bei hohen Füllkörpersäulen oft nachteilige, besonders bevorzugte Strömungsrichtungen und Kanäle aus, deren Zug im betrachteten Falle immerhin gestört wird.

Die Ofentemperaturen während der normalen Hydrierperiode liegen am Kopf bei 50 - 70°, in der Hauptreaktionszone bei höchstens 110 - 130°.

Das amhydrierte flüssige Reaktionsgemisch strömt mit dem nicht umgesetzten H_2 -Kreisgas durch den schon erwähnten Wärmeaustauscher, gibt dort seine Wärme weitgehend ab, passiert einen wasserbeschiedenen Kollator, trennt sich in einem senkrecht liegenden Hochdruckscheidegefäß in Gas und Flüssigkeit und spritzt nach Auslösen eines Entspannungsventils in ein Ausgasungsgefäß. Der Flüssigkeitsstand im Hochdruck-Scheidegefäß wird durch ein für Hochdruckanlagen speziell entwickeltes Schlangglas und eine Flüssigkeitsswaage nach außen sichtbar gemacht. Die Abtrennung der Flüssigkeit vom Kreislaufgas ist betrieblich sehr sorgfältig zu überwachen, damit keine Flüssigkeit auf die Pumpen der Gaslaufpumpen gelangt. Die Flüssigkeit wird mit einer Vorrichtung ausgestattet. Das Gas, das aus dem Gefäß freierwirdende Restgas, an Kohlenwasserstoffen reich, und CO_2 angereichert, geht über eine Absorptionsschicht, über Pack ab. Das entgaste Reaktionsprodukt ist Acetylen, kurz Kohbutol genannt, läuft über einen Füllständer und einen Zwischentank zur Lagerung, das es nach dem Kohbutoltanklager wegfördert.

Der im Hochdruck-Scheidegefäß vom flüssigen Reaktionsprodukt getrennte, nicht umgesetzte Wasserstoff strömt im Wasserstoffkreislauf über einen weiteren Abscheider für Flüssigkeit auf die Saugseite der Gaslaufpumpe zurück. Nach Maßgabe des in einem automatisch arbeitenden Radioschreiber fortlaufend ermittelten Prozentgehaltes des Kreislaufwasserstoffs - durchschnittlich 3% - 5% H_2 - wird vor Zuführung des Frischwasserstoffs ein gewisser Anteil Kreisgas ins Freie entpannt.

Die für den unter Hochdruck stehenden Teil der Hydrieranlage verwendeten Werkstoffe sind innen ausgekupperte Spezialstähle der deutschen Industrie (S2-Stahl für Leitungen und Öfen). Die Hochdruckdichtungen (Linsen) sind aus V2A; sie liegen in den Flanschen direkt auf der Verkupferung auf. Die Röhrenbündel der Wärmeaustauscher bestehen aus Kupfer-Mangan. Zur Auskupferung ist darauf hinzuweisen, daß Kupfer nicht vollständig undurchlässig für Wasserstoff ist und daß unter dem Betriebsdruck von 300 Atü Wasserstoff zwischen Auskupferung und Stahlwand tritt, wenn die Auskupferung nicht genügend gut anliegt. Bei rascher Entspannung kann sich dann die Auskupferung ausbeulen, so daß in Rohrleitungen Verstopfung und in Öfen ein Ablösen der Verkupferung von der Stahlwand auftreten kann. Es muß deshalb darauf geachtet werden, daß unter Hochdruck stehende Apparateerteile nur allmählich und langsam - im Innern - oder - entspannt werden. Kupfer ist gegen Schwefelwasserstoff und Ammoniak genügend korrosionsbeständig, so daß es die Hochdruckstähle.

2.2.2.3.2.2. Betrieb

Die für den Betrieb und Betriebsführung nötigen Vorschriften und Regeln für Hochdruckanlagen, die mit Wasserstoff zu tun haben, lassen sich selbstverständlich demnach leicht ableiten. Geht es um das sichere Abschließen der Hochdruck H_2 -druckführender Leitungen der Anlage vor Reparaturen Ventilen mit demselben liegenden Rohrleitung, welche bei geschlossenen Ventilen nicht abfließen, so wird jedes unkontrollierte Anschließen von Gas in falsche Leitungsstränge vermieden.

Die Vorschriften der Versuchsaufschüssen über den kurzgefahrenen Unfallkreislauf ist schon erwähnt. Die normale Fahrweise während der Hydrierperiode über den

Wasserstoffkreislauf ergibt sich aus dem Vorhergesagten. Das Reduzieren einer frischen Kontakt-Ofenfüllung mit auf Reduktionskreislauf arbeitender Gasumlaufmaschine geschieht nun in der Weise, daß nach zweimaliger N_2 -Spülung des gesamten Ofensystems (mittels Aufpressen auf etwa 30 Atü N_2 und halbstündiger Umwälzung) auf ca. 100 Atü N_2 aufgepreßt und daraufhin dieser N_2 -Gaskreislauf durch den Gasvorwärmer auf $130-135^\circ$ aufgeheizt wird. Jetzt dosiert man aus einer unter 300 Atü stehenden H_2 -Druckflasche (von 700 - 800 ltr Inhalt) portionsweise und vorsichtig H_2 zu. Bei etwa 5% H_2 im Kreislauf ist die Hauptreduktion im Ofen praktisch beendet. Man steigert dann die Temperatur auf 150° . Bei 5% H_2 wird unter Drucksteigerung (mit H_2) auf 200 Atü die Temperatur um 10° in der Stunde bis 200° hochgenommen. Nun entspannt man zur teilweisen Entfernung des im System noch vorhandenen Stickstoffs auf 100 Atü und preßt schließlich ganz auf 300 Atü Druck mit H_2 auf. Das Reduktionsgas scheidet sich hinter dem Ofen im Gaswäscher ab. Nach Beendigung der Kontaktreaktion läßt man auf $60 - 50^\circ$ abkühlen unter langsame Gasentspannung über Nacht (20 - 30 Atü/h). Nach Umschaltung auf den Wasserstoffkreislauf wird mit 700 ltr/h Gasstrom auf die Fabrikation von Butylen- glykol begonnen und mit etwa 700 ltr Steigerung pro Tag der Lauf auf bis rund 3 500 ltr/h hochgefahren, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß diese Laufsteigerung keine dogmatische Festlegung bedeutet und von Fall zu Fall verschieden durchgeführt werden muß. Es gilt auch hier die alte Erfahrung der Katalyse, daß ein langsam eingefahrener Ofen im allgemeinen besser arbeitet als ein schnell eingefahrener.

Für die Umschaltung von Reduktionskreislauf auf normalen Wasserstoffkreislauf sei noch erwähnt, daß dies technisch so einwandfrei geschehen muß, da keine ungeverknüpfte Verbindungsmöglichkeit zwischen beiden Kreisläufen bestehen kann. Überhaupt soll für die Übersichtlichkeit der Anlage, soll schematische Gestaltung und auch jedes Augenblicklichen Betriebes Standes, jeder Rohrhaltung und Ventilstellung der Bedienungs-personal herrschen.

Im Normalfall von rund $3 - 3,5 \text{ m}^3/\text{h}$ Reinaldol verarbeitet im Ofen monatlich 2400 - 2500 Tonnen Reinaldol und produziert damit rund 1500 to/Monat Methanwasserstoff. Die mittlere Verweilzeit des flüssigen Reinaldols im Ofen kann auf etwa 1 Stunde veranschlagt werden, denn von der 3 m^3 Lichtem Ofenvolumen wird ein Teil davon von st, heisser Raumtemperatur aus dem Kontakt des Reinaldols mit freier Luft abgezogen, der verbleibenden Flüssigkeitsmenge wird die Wärme zugeführt. Infolge des Hochverdrusses tritt eine sehr schnelle Flüssigkeitsabsorption ein, die nur durch die sehr geringe Viskosität des Reinaldols zu erklären ist. In der Praxis ist eine Gasdurchsatzmenge für höchstens 4 bis 5 m³/h (bei 300 kPa) angegeben und wahrscheinlich von 200 m³/h (bei 500 kPa) tatsächlicher Förderleistung der Gaszufuhr ab. In der Praxis wird ein einzelner Reinaldol-Ofen nur den Flüssigkeitslauf von 4 m³/h und 1000 m³/h (bei 1000 kPa) Gas am Ofenkopf abgezogen und der freie Ofenquerschnitt 5000 cm² beträgt, herrscht im Ofen eine große Gasgeschwindigkeit von 100 cm/sec. Im Normalfall ungefähr 200 cm/sec. Kreislaufgas bei der Hydrierung von Reinaldol abgezogen werden, verringert sich diese Gasgeschwindigkeit im Ofen nicht sehr merklich und im

rund ein Zwanzigstel. Man kann sich hiernach auch ein Bild machen, welche große Mengen zur Wärme-führung des Ofens zur Verfügung stehen. Man rechnet nach den Schkopaner Betriebserfahrungen für 100 kg zu hydrierendes Aldel mit einer Aufnahme von rund 2 kg H_2 . Da 90 gr H_2 bei Normaldruck rund 1 m³ Gas sind, so entsprechen 2 kg H_2 etwa 22 m³ Gas. Die Gasumlaufpumpe wälzt stündlich 15000 m³ von Normaldruck oder 130 m³ von 300 Atü um. Es wurde auch früher schon betont, daß der Arbeitsdruck der Gasumlaufpumpen auf der Saugseite etwa 200 Atü, auf der Drucksseite 300 - 310 Atü beträgt.

Während der gesamten Kontaktperiode wird die Produktion jedes Ofens laufend analytisch auf Gehalt an nicht hydriertem Aldel (bzw. Aldelyd) durch Titration mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge verfolgt. Als Norm eines guten Ofens gilt, daß eine 10 cm³-Probe aus 10 g enthaltenen Rohbutylenglykols weniger als 0,1 (maximal 0,2) cm³ n/2 NaOH nach Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat verbraucht. Die genaue und vollständige Analyse des Rohbutylenglykols findet sich als Untervorschrift im Anhang zu der hier vorliegenden Beschreibung. Die Analyse besteht kurz aus folgendem:

- a) Bestimmung des p_H (Bromkresolgrün, 4 - 4,2)
- b) Bestimmung des spez. Gew. bei 0° (0,98 - 0,99 je nach Spritgehalt)
- c) Bestimmung der Aldehydzahl (mit Hydroxylaminchlorhydrat)
- d) Bestimmung der Säurezahl (Mitronen an NaOH)
- e) Bestimmung der Brennzahl (mit Jodsublimat) Charakteristika für Alter und Aktivität des Kontaktes)
- f) Siedeanalyse nach Vorschrift.

Der Durchgangswiderstand des Ofens für Gas wird laufend durch hochdruckfeste Differenzgedruckmessung überwacht.

Da die einzelnen Hydrieröfen in den normalen H_2 -Kreislauf parallel eingeschaltet sind, ist diese Messung des Durchgangswiderstandes für Gas deshalb besonders wichtig, weil auch eine gleichmäßig starke parallele Gasbeaufschlagung der Öfen sichergestellt werden muß. Es kann bei schlecht filtriertem Reinaldol vorkommen, daß ein Ofen schon vor der Kontakterschöpfung sich verstopft. Deswegen muß auf sorgfältige Entfernung des Inosynthesäuren aus dem Reinaldol vor der Hydrierung geachtet werden. Übrigens wirkt die Phosphat-säuremischung auch bei den Ofentemperaturen schon als Kontakt für Wasserabspaltung aus Aldol, wodurch die Crotonaldehydbildung und damit die lästigen Nebenreaktionen vergrößert werden. Schließlich müssen weitgehend Staustöße und Pulsation des Kreislaufgases für den Ofen vermieden werden, weil die Abriebfestigkeit des Kupferkontaktes nicht sehr hoch ist und durch Kontaktstaub auch eine vorzeitige Ofenverstopfung verursacht wird. Beim Füllen eines frischen Ofens wird durch eine besondere Füllvorrichtung (Füllschlauch) ein hoher freier Fall und damit hoher mechanischer Abrieb weitgehend vermieden.

Die Zusammensetzung von Kreislaufgas und (dem im Entspannungsgefäß für Rohbutylenglykol freiwerdenden) Entspannungs-gas ist in Schkopau durchschnittlich diese:

	Kreislaufgas:	Entspannungsgas:
Wasserstoff	ca. 85%	70 - 75%
Methan	4 - 5%	ca. 15%
Stickstoff	3 - 10%	5 - 8%
Kohlendioxid	1 - 2%	3 - 4%

Im Wasser- und 2. Kreislaufgas ständig entspannt werden, da eine weitere Annäherung der inerten Be-

standteile zu verhindern. Jedoch brauchen nur 10-15% direkt über Dach entspannt zu werden, da die restlichen 5 - 10% selbsttätig durch die Undichtigkeiten der ganzen Apparatur sich entspannen. Ein nach dem Prinzip des Lunsenschen Ausströmungsgesetzes arbeitender automatischer Gasdichteschreiber vergleicht und registriert laufend die Gasdichte des Frischgases und des Abgases des Ofens bezw. der Reihe der parallel geschalteten Öfen mit derjenigen von Stickstoff. Z.B. mißt er eine Gasdichte von 0,212 vor den Öfen und eine solche von 0,22 nach den Öfen.

Am Ende der Hydrierperiode wird der Kontakt mit Wasser gut ausgewaschen, damit er beim Ausbau der unten im Reaktionsboden eingesetzten Kerze nicht verklebt ist, sondern frei herausfällt. Wegen der pyrophoren Eigenschaft des reduzierten Kupferkontaktes muß der Kontakt vor der Entfernung auch gut abgekühlt sein.

Zur Hydrierung des rohen Butanols, das als Nebenprodukt der Butylenglykoldestillation anfällt, ist zu sagen, daß diese Hydrierung bei 200° in der Dampfphase über einen regenerierten Kupferkontakt vorgenommen wird. Nur der regenerierte Kontakt vermag das als Beimengung des Rohbutanols vorliegende Butolacetal richtig zu spalten und zu hydrieren. Die besondere Eignung des regenerierten Kontaktes für die Butolacetalspaltung beruht auf seinem Phosphorsäuregehalt. Man kann bei einer schlecht gehenden Rohbutanolhydrierung das unvollkommen aushydrierte Butanol ein zweites Mal über den Kontakt schicken oder den regenerierten Kontakt noch zusätzlich mit etwas Phosphorsäure imprägnieren. Für die Butanolhydrierung schädlich wirken sich aus: Wassergehalt und Verunreinigungen des rohen Butanols durch Kalkschlamm aus Apparatekorrosionen. Die Hydrierperiode des Butanolkontaktes ist dann beendet, wenn

zuviel Crotylalkohol durch den Ofen geht und Acetal ungenügend gespalten wird.

Die analytische Betriebsüberwachung besteht aus laufender gasanalytischer Prüfung des Kreislaufgases (H_2 über CaO verbrannt) und gelegentlicher Prüfung des Fälschwasserstoffs auf CO im Laboratorium. Laufend wird ferner am Aldolzugang das p_H des Aldols geprüft (Bromkresolpurpur, $p_H = 6$). Auf die Analyse des erhaltenen Rohbutols (Sondervorschrift im Anhang) ist schon verwiesen worden. Der Kupferkontakt wird auf Wasserhalt (Trockenverlust bei 100° im Vakuum) durchschnitten (1 - 4 Gew.-%) und auf seine Bestandteile CO , CO_2 , H_2 gelegentlich auch analysiert.

Destillation von Butylenglykol.

1) Allgemeines.

Das aus der Hydrierungsanlage kommende Rohbutylenglykol mit durchschnittlich 60 Gew. % Butylenglykol (100%ig) ergibt bei der technischen destillatorischen Trennung ungefähr die folgenden Reaktionsprodukte:

- 169,2 kg Rohbutylenglykol
- 100 kg Reinbutylenglykol
- 19,5 kg Äthylalkohol (Sprit) 10 %ig
- 2,8 kg Butanol 100%ig
- 3,8 kg Rückstand (davon 0,6 kg Butylenglykol)
- 0,5-0,6 kg Butolacetal
- 0,1 kg Aldehydverlauf
- 42,5 kg Wasser

Die Destillationsanlage besteht im Prinzip aus 2 Einheiten, der Butylenglykol (Hauptprodukt)-Destillation und der Sprit (Nebenprodukt)-Destillation mit ihrem wertvollen Anfall an Lösungsmitteln. Es ergibt sich aus dem bei der Aldolisation des Acetaldehyd Gesagten zwangsläufig, daß durch veränderten Aldolisierungsumsatz ein veränderter Butylenglykol- und Spritanfall zu erreichen ist, oder mit anderen Worten, daß die Fabrikation mehr auf Butylenglykol oder mehr auf Spirit gefahren werden kann. Die oben angeführte Rohbutylenglykol-Bilanz entspricht einer normalen Schkopauer Fahrweise auf Produktion von Butylenglykol. Nach den Schkopauer Erfahrungen dürfte die untere Grenze des Äthylalkohol- oder Spritanfalles bei normaler Fahrweise auf Produktion von Butylenglykol bei rund 17 kg Spirit pro 100 kg Butylenglykol liegen. Man kann im äußersten Fall bis 15 kg Spirit % Butylenglykol ohne bilanzmäßig zu sehr ins Gewicht fallende Erhöhung

der Rückstandsbildung heruntersinken, wenn die Aldolisation, dort insbesondere die Aldolisation, vorsichtig und sehr gleichmäßig führt, was jedoch einige betriebliche Erfahrung erfordert.

Zum besseren Verständnis der in der Anlage enthaltenen destillatorischen Problem seien die Siedepunkturen der hauptsächlich in Frage kommenden Substanzen zunächst zusammengestellt:

	destillat	unverändert
Acetaldehyd	-	20°
Sprit	78,35°	78,3°
Butanolacetal	117-118°	117-118°
Butanol	117°	117°
Hexanol (n-Äthylbutanol)	150°	150°
Butylglykol	-	190°/10 mm
Hexantriol	-	ca. 180°/10 mm

Butanolacetal hat die Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$

Es bildet sich durch Anlagerung von Acetaldehyd an Butylglykol und stellt ein neues Mischprodukt dar vom Typus der Butanolacetate dar. Wird dieses Butanolacetal nicht weitgehend vom reinen Butanol abgetrennt, so bereitet die Hydrohydrierung des Butanols, ohne Umkleerigkeiten, wegen der hydrierenden Nachdruckempfindung des Butanolacetals in die zwei isomeren Butanole mit Äthylalkohol.

2) Anlage von Butanol.

Butylglykol-Hydrohydrierung.

Es werden in 3 hintereinander geschalteten Reaktoren

lich arbeitenden Kolonnen aus dem Rohbutylenglykol-Öl
destilliert:

- 1) Alle tiefsiedenden Anteile (Acetaldehyd, Ethyl-
butanol, Ester, Acetale, z.B. als Acetoacetal);
- 2) Wasser;
- 3) Rohbutylenglykol.

Kolonne 1 arbeitet unter normalem Druck, Kolonnen 2
und 3 sind Vakuumkolonnen. Aus Kolonne 2 läuft ein
Sumpf ab der bisher als Butylenglykol-Öl (als Neben-
stand aus höheren Acetalen, Alkoholen und Acetalen-
tationsprodukten von Glycerin- und Butylenglykol-Öl
bestand).

Nur zur Abtrennung des ~~Butylenglykol-Öls~~ ~~Butylenglykol-Öls~~
Kolonne läuft das Rohbutylenglykol aus der Kolonne
über Ölradialkühler und Vorwärmern zu. Die Kolonne hat
30 Böden von 300 mm gegenseitigen Abstand und einen
Durchmesser von 3 m. Das durch obiges Schema
schon aus Rohbutylenglykol hergestellte Öl wird
wird entweder vorher in Alkoholphase getrennt oder
vorteilhafter vor der Lagerung mit 10% Natrium-
neutralisiert; neutral korrosiv ist es nicht mehr.
Die Übergangstemperatur des Öls der ersten
Kolonne destillierenden Produkt, welches mindestens
35 - 40% H_2O enthält, liegt bei etwa 67° - je nach
Spritzgehalt tiefer oder höher - die Siedetemperatur
in den Umlaufverdampfern bei etwa 110°. Bei genügend
großer Abtriebsrate reicht ein am Öl-Öl-facher Rück-
lauf aus. Der mit automatischer Steuerung aus-
gestattete Sumpf läuft durch Öl-Öl-Öl-Öl-Öl-Öl-
pumpen und Vorwärmer in die in der Kolonne
destillierenden Kolonne. Sie hat ebenfalls 30 Böden
von 300-mm Abstand und 3 m Durchmesser. Die Übergangs-
temperatur des abdestillierenden Produkts liegt bei

98°/90 mm Hg, die Sumpftemperatur der Kolonne bei 155°/150 mm Hg. Der Rücklauf ist ca. 0,1-fach; er muß mit Kondenswasser gefahren werden, weil das abdestillierte Wasser infolge seines Aldehydgehaltes zur Verharzung in der Kolonne neigt.

Aus dem Sumpf der zweiten Kolonne, deren Umlaufverdampfer mit automatischer Standregelung und Zwangsumlauf versehen ist, strömt das Produkt heiß durch Zentrifugalpumpen und Vorwärmer in die dritte Kolonne, die Reinbutylenglykolkolonne. Bei den beiden ersten Kolonnen vollkommen gleichen Abmessungen steht die Kolonne unter gutem Vakuum, damit keine allzu starke Erwärmung des Butylenglykols zu Qualitätsminderung des Reinsproduktes führt. Die Übergangstemperatur liegt bei 115 - 116°/20 mm Hg, die Sumpftemperatur bei 180°/100 mm Hg. Schkopau fährt einen ca. 0,2-fachen Rücklauf. Das Destillat wird über Ovalradzähler und Meßsammel als Reinbutylenglykol in das Tanklager gepumpt. Der Umlaufverdampfer ist durch Einschalten von Pumpen mit Zwangsumlauf ausgestattet. Alle Teile, die mit dem Sumpf in Berührung kommen, neigen etwas zur Versalzung, weshalb regelmäßige Umstellung auf eine Reservekolonne erfolgen muß (durchschnittlich alle 2 - 3 woch). Normales Eisen ist wegen Korrosion für den mit Zwangsumlauf versehenen Umlaufverdampfer nicht zu benutzen, dagegen chromierter Stahl. Der sehr zähflüssige Kolonnenrückstand, welcher höhere Alkohole und Kondensationsprodukte enthält, wird durch behelfs Leitungen diskontinuierlich abgelassen und mit Kolbengumpen weggeführt.

Das Baumaterial der ganzen Destillationsanlage ist Eisen. In allen Kolonnen, namentlich der ersten, findet eine allmähliche Verkieselung der Innenflächen statt, die durch die geringen, mal kollektiven, mal

gehenden Silicagelpuren aus dem Hydrierkontakt verurteilt wird. Vorwärmer und Umlaufverdampfer sind daher an den Kolonnen in leicht umschaltbaren Reserveaggregaten einzubauen.

Spezielles aus dem Betrieb

Beispiel eines Betriebszustandes der Kolonne 11
 Temperatur Ausgang Vorwärmer 60° (Medertrock-Dampf-
 heizung)
 in Umlaufverdampfer 112° (Hochdruck-Dampf-
 heizung)
 an Kolonnenkopf 80°
 Spez. Gew. des Destillates bei 19° 0,908

Der Kolonnensumpf muß vollkommen frei von einfachen Alkoholen sein, weshalb er Temperaturen von mindestens 110° haben muß. Die Abtriebsrate der Kolonne soll nicht gehalten werden, weil mit geringem Rücklauf die mit über 100° Differenz siedenden Acetone von Diäthylglykol abzutreiben sind.

Beispiel eines Betriebszustandes der Kolonne 12

Temperatur Ausgang Vorwärmer 11° (Kondensatheizung)
 in Umlaufverdampfer 136° (Hochdruck-Dampf-
 heizung)
 in 7. Boden 94°
 in 9. Boden 99°
 in 13. Boden 90°
 in Kolonnenausgang 90°
 Vakuum oben 10 mm Hg
 unten 150 mm Hg

In der Wasserkolonne erfolgt eine saubere Wasserschichtung von Butylenglykol nur bei den für die Kolonne angegebenen Vakuumverhältnissen, die in den Fällen mit den Kondensator-Kühlwasser einreguliert werden.

Zu beachten ist hier ferner, daß Butol bis etwa zum 5. Boden der Kolonne heraufsteigt. Das wädrige Destillat ist laufend durch Laboratoriendestillation auf Sifreiheit zu prüfen, wobei bis zur Erreichung einer Übergangstemperatur von 98° höchstens 0,1% Öl (bes. auf Einsatz an Wasser) anfallen sollen. Willt mehr an, so ist die Tiefsiedende-Kolonne 1 schlecht gefahren.

Beispiel eines Betriebszustandes der Reinfüllstation:
glykolkolonne 21

Temperatur Ausgang Vorwärmer	160° (Hochdruck-Dampf- beheizung)
im Umlaufverdampfer	184° (Hochdruck-Dampf- beheizung)
im Kolonnensumpf	178°
im Kolonnenkopf	115°
Vakuum oben	20 mm Hg
unten	95 mm Hg

Der Sumpf der Reinfüllstation glykolkolonne wird bis 15 - 20% Butylenglykolgehalt ausdestilliert. Es tritt hier eine starke Verkrustung der Reinfüllstation durch Abscheidung von Kalisalzen auf, weshalb etwa alle 2 Monate auf den gereinigten Reserve-Umlaufverdampfer umgeschaltet werden muß. Zur Bestimmung des Butylenglykolgehaltes des Sumpfes dient eine empirisch ermittelte Refraktionskurve, die im Anhang graphisch dargestellt ist. Der ausdestillierte Kolonnenrückstand ist schwach alkalisch, weil sich die organischen Säuren teilweise während der Destillation verflüchtigt haben.

Bei den beiden Vakuumkolonnen 2 und 3 ist wichtig, daß der Produktkreislauf im Zirkulationsverdampfer zwangsläufig durch Pumpen, nicht bloß selbsttätig durch Thermosyphonwirkung erfolgt. Das Vakuum wird durch Elmopumpen und Dampfstrahler erzeugt. Umlaufmittel

Wasser kann nur Spülung der Einspritzungen nicht verwendet werden, da die mit den Iridien abziehenden Aldehyddämpfe nur Verharzung mitgen. Die Laufstücke der Einspritzungen müssen wegen der Eisigsäurekorrosion aus Bronze sein.

Die analytische Betriebsüberwachung der Butylenglykoldestillation besteht in Folgendem aus:

- wöchentliche Rohbutylenglykolanalyse auf Acetaldehyd, Acetal, Ester und Crotylalkohol (Acetal auf Dimethylacetal, Ester auf Äthylacetat bezogen);
- tägliche Unpaarbestimmung des Destillats der 1. und 2. Kolonne 1 (verteilte je nach Bedarf mit Fischer, Angew. Chem. 1935, 394) und gelegentliche Analyse des Destillats auf Acetaldehyd, Acetal, Ester, Crotylalkohol und Methylamin;
- tägliche Analyse des Reinbutes auf Aldehyd, Acetal, Ester, Crotylalkohol und Wasser (Wasser kann hier nach der Asotroymethode bestimmt werden) und Siedeanalyse;
- tägliche Butolbestimmung in Rückstand der 1. Kolonne durch Siedeanalyse und Untersuchung des Brechungsindex der Fraktionen, ferner gelegentliche Analyse und Crotylalkoholbestimmung.

Reinheitgrad des Reinbutylenglykols:

Aldehyd (als Acetaldehyd)	0,05%
Acetal (als Dimethyl)	0,3 %
Ester (als Äthylacetat)	0,1 %
Crotylalkohol	0,2 %
Wasser	0,2 - 0,4 %
Siedeintervall	1,5° (20,1°)

Spritdestillation

Das Destillat der erwähnten Flüssigkeitskolonne wird in kontinuierlich arbeitenden Kolonnen weiter-

fraktioniert. Es destillieren in aufeinanderfolgender Reihe (Bosifferung der Übersichtlichkeit wegen weitergeführt):

- 4) Acetaldehyd,
- 5) Spirit rein,
- 6) Butanolal.

Aus dem Sumpf 6 läuft das Rohbutanol ab, welches nach der (bei der Hydrieranlage beschriebenen) Butanol-Wasserhydrierung weiter fraktioniert wird in:

- 7) Butanolverlauf (Spirit und Butanol),
- 8) Butanol-Acetrop (die Kolonne wird auf acetropische Entschönerung geführt),
- 9) Butanol rein.

Der Sumpf 9 besteht aus einem Gemisch von Butanol, Hexanol, Butylenglykol und Ethernestern; er wird gesammelt und in einzelnen Anläufen differentialfraktioniert weiter fraktioniert.

Das Destillat der Fieschedungs-Kolonne 1 wird also in Kolonne 4 von Acetaldehyd destilliert. Die Kolonne hat 60 Böden von 300 mm gegenseitigen Abstand und 1,50 m Durchmesser. Die Menge an Destillat ist sehr gering - etwa 300 ltr/Tag bei 5 - 10 m³ Durchgang durch den Kolonnensumpf -, dann es muß hier nur Aldehyd abgetrieben werden, damit die Spiritqualität nicht verschlechtert wird. Der Rücklauf ist, bezogen auf das Destillat, dementsprechend hoch, nämlich etwa 13-fach. Die Übergangstemperatur liegt durchschnittlich bei 70 - 72°, die Sumpftemperatur bei 88°. Die Kolonne ist für 1 Atü Betriebsdruck gebaut, es wird aber bei der genannten Übergangstemperatur bei normalem Kolonnendruck ein Gemisch von 20% Acetaldehyd + 80% Spirit destilliert. Eine weitere wichtige Aufgabe der Kolonne 4 besteht in der Abtrennung der Azele.

die bekanntlich aus dem Hydrierkontakt stammen. Zu diesem Zweck muß das in die Kolonne 4 einzuführende Produkt, welches das schwach saure p_H^5 hat, durch Einspritzung von etwas $NaOH$ auf p_H^8 gebracht werden.

Der heiße Dampfstrom aus Kolonne 4 fließt in ein Mischgefäß, in dem er durch Zugabe von 1,2 - 2% (bezogen auf Rohspritzgang) $NaOH$ 50%ig alkalisch gemacht wird. Von hier drücken Kreiselgepumpen das Produkt von unten in den unter 1,2 Atm stehenden ~~Reinigungsbehälter~~ einen 14 m hohen Eisenzylinder von 1,4 m Durchmesser, der keine Einbauten hat. Hier erfolgen Esterveresterung und Aldehydverharzung. Das veresterte Produkt wird oben aus dem Verteiler entnommen und spritzt auf den 10. Boden der sich sofort anschließenden ~~Reinigungs- und~~ Kolonne (Kolonne 5). Sie hat gleichfalls 60 Gleichstrom (300 mm Abstand), aber 3 m Durchmesser und ergibt bei 77° Übergangstemperatur und ca. 3,5-fachem Hochlauf einen vollkommen typgerechten Reinsprit mit 94% C_2H_5OH .

Der bei etwa 95° kochende Kolonnenanlauf, der mit Unlaufverdampfer und automatischer Standsregelung ausgerüstet ist, geht in das obere Drittel der Raschigringskule der Esteragetsäurekolonne (Kolonne 6). Diese Kolonne ist eine Doppelkolonne. Sie besteht aus einer kurzen Raschigringskule von 4,5 m Länge und 1,7 m Durchmesser, die seitlich an eine Gleichstromkolonne angesetzt ist, daß die abdestillierenden Dämpfe aus der Raschigringskule in die derselben in Schräglage mit 20 Böden ausgerüstete Kolonne strömen. In der Raschigringskule wird durch Einblasen von Wasserdampf die Emulgierung und Abtrennung der aus der alkalischen Druckverkohlung stammenden Harze bewirkt (Harz-Wasser-Gemisch geht über eine Absetzgrube in den Kanal weg).

Die Gleichbedeutendkolonne trennt das bei 67° siedende
 Butylacetal-Analog von demjenigen des Butylaldehyds
 und des Butylacetats. Das nachfolgende
 Butanol wird, wie bereits oben erwähnt, in 2 Kolonnen
 aufgearbeitet. Kolonne 7 trennt Verester
 (Sprit + sek. Butanol) bei 67° Kopf- und 95° Sumpftemperatur ab. Kolonne 8 abdestilliert bei 117°
 Kopf- und 117° Sumpftemperatur, wobei das viel stärke-
 schiedenen Wasser abgetrennte gewasene Butanol-Verester
 als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt wird.
 Kolonne 9 trennt Reinbutanol mit dem Abgang von 117°
 von Butylaldehyden.

Verestoffung bildet die Apikaldestillation keine
 wesentlichen Besonderheiten. Hauptmittel für nachfolgende
 Fluide. Nur die Acetaldehydkolonne 4 ist aus Glas-
 eisen. Destrohr, Fluoridkatalysator und auch
 für das Destillat dieser Kolonne sind aus phosphor-
 sierten Eisen oder Aluminium.

Spezialfall des Butylaldehyds

Zur Aufarbeitung und, wie bereits erwähnt, der
 Zugang zu Kolonne 4 schwach alkalisch gemacht werden.
 Das Destillat der Aldehydkolonne 4 darf nicht
 zur Verwertung des Nohaldehyds in gewöhnlicher Apikaldestillation
 wieder zugegeben werden, weil es die letzten Stufen
 chlorierten und hydrierten in Butanol, Acetaldehyd und
 Acetylengas enthält. Es wird in einer
 Form durch getrennte Hydrierung aufgearbeitet. Der
 Sumpf der Kolonne und Aldehyd wird, wie in dem
 ablauf stehende Hängezelle, ununterbrochen mit kaltem
 Wasser abgekühlt, dient zur Aldehydabgabe und zur
 Anstellung von Kälte hier erst, auch noch verwendet
 werden. Die Lauge wird mit einer Salzsäurelösung
 abgetrennt.

Die Innentemperatur in dem mit Hochdruck-
kondensierbarem Dampf (ca. 100 - 120° C.)
spritzend behaltene unter in einem Behälter
mit Wasser (ca. 100° C.). Die Dampfdruck ist in der
Dampfphase etwa 95 - 96° (Belastung erfolgt mit
Druckluft). Der Hochdruck (ca. 100° C.) wird
titrimetrisch verfolgt, er soll möglichst nicht
3% anfallen, weil sonst Material mit Wasser
gefallt werden. Gegebenenfalls wird nur ein
derhalb offener Dampf in den Dampf eingeblasen.

Die normalen Temperaturen der Hochdruck-
Dampfphase liegen bei 101° in Dampf und 99°
99° in Übergang. Die mit 60 Bden angereicherte
Gleichbedeutende für Dampf und 99°
vorläufig weniger Bden, wobei die Abhängigkeit
Acetale von Butanol, die an sich für die Hochdruck-
erwünscht ist, noch unvollkommen ist. Das aus
übergehende Butanol trennt sich nach der Kon-
sultation in einem Scheidegefäß in Wasser und Butanol
(von oben, 0,925 - 0,923 bei 20°). Der Rückstand
in die Kolonne wird mit dem gesamten H₂O-Anfall und
einem Teil des Butanols gefahren.

Das aus dem Dampf der Kolonne ablaufende wasserige
Rohbutanol trennt sich in einem Scheidegefäß von
Wasser - das Wasser geht in den oberen Teil der
Kaschigefäß zurück - und wird dann nach der Lagerung
in Tanklager nachhydriert. Die augenblicklich in
Schkopau aus der unvollkommen trennenden Kolonne
anfallende Rohbutanolqualität ergibt nach der Nach-
hydrierung und Rektifikation effektiv etwa 60% Rein-
butanol, die enthält außerdem noch etwa 20% Wasser,
3% Crotylalkohol, 5% Hexanol und 10% Butanolacetale.
Rohbutanol soll, wegen Störung der Nachhydrierung
durch Eisen, in Aluminiumtanks gelagert werden.

Die spezielle Fahrweise der kontinuierlichen Butanolfraktionierung nach der Hydrierung weist einige Merkmale auf. In der Vorlaufkolonne 7 muß viel Vorlauf mit sek. Butanol und Sprit abgetrennt werden, damit sich die Azeotrope in der folgenden Kolonne 8 gut ausbilden, d.h., daß das Wasser von Butanol überhaupt abzutrennen ist. Sprit und sec. Butanol sind Lösungsmittel für Wasser in der Mischung. Bei der Entwässerung in der Kolonne 8 geht bei 93° ein Dampfgemisch, bestehend aus 40% H_2O und 60% Butanol, über, das sich nach der Kondensation in ein Flüssigkeitsgemisch von 20% H_2O und 80% Butanol - diese Mischung geht zur weiteren Entwässerung des Kolonneninhaltes in die Kolonne wieder zurück - und in ein Flüssigkeitsgemisch von 90% H_2O und 10% Butanol trennt. Das butanolhaltige Wasser wird gemischt und diskontinuierlich bis zu einer Übergangstemperatur von 100° aufdestilliert. Der Sumpf der Kolonne 8 muß wasserfrei sein (unter 0,1 % H_2O !) und bei Temperaturen von 117 - 120° sieden. In der Reinbutanolkolonne 9, die mit Hochdruckdampf beheizt wird, destilliert man mit ca. 1 fachen Rücklauf. Reinbutanol in verkaufsfähiger Qualität darf für längere Zeit nur in Aluminiumtanks gelagert werden, sonst verfärbt es sich.

Die analytische Betriebskontrolle besteht neben täglicher Aldehyd- und Methylaminbestimmung in Destillat der Aldehydkolonne 4 vor allem aus der laufenden Überprüfung der erhaltenen Spritpartien aus Kolonne 5 auf normgerechten Typ. (Vorschriften der Deutschen Reichsmonopolverwaltung). Genau überwacht wird ferner die von der Lösungsmittelindustrie geforderte Reinheit des Butanols.

Aldolanalyse

a) Gesamtaldehyd

10 gr Reinaldol werden in einem 100 cm³ Maßkolben genau eingewogen und auf 100 cm³ mit dest. Wasser aufgefüllt. Nach gutem Umschütteln werden 10 cm³ der Lösung in ein Gemisch von

15 cm³ Hydroxylaminhydrochloridlösung und
25 cm³ dest. Wasser

eingeportiert.

Nach 1-2 stündigem Stehen im geschlossenen Kolben wird mit Natronlauge n/2 zurücktitriert. Indikator Bromphenolblau. Summe mit Länge (Hauptversuch) bis dunkelblau, dann Überschuss mit Natronlauge n/2, ist wie folgt zu korrigieren:

1) Ein Gemisch von

25 cm³ Hydroxylaminlösung und
25 cm³ Wasser

wird mit Natronlauge n/2 wie oben titriert. Der Verbrauch im Blindversuch ist von Verbrauch im Hauptversuch abzuziehen.

- 2) 10 gr Reinaldol werden mit 20 cm³ Wasser verdünnt, die Lösung mit Salzsäure n/2 titriert. Indikator Bromphenolblau. 1/10 des gefundenen Verbrauches ist dem Werte des Hauptversuches anzuziehen. (Ist das Reinaldol sauer, so wird mit Natronlauge n/2 titriert und 1/10 des Verbrauchs vom Wert des Hauptversuches abgezogen.)

Der korrigierte Verbrauch an Natronlauge n/2 geteilt durch 20 ergibt die Mol Aldehydgruppen in 100 g Reinaldol = g.

b) Wasserbestimmung

Eine etwa 6 - 7 g Wasser entsprechende Probe Reinaldol wird in Aufhänger-Apparat, dessen Auffanggefäß 10 cm³

fast und auf $0,1 \text{ cm}^3$ geteilt ist, mit 125 cm^3 Benzol destilliert, bis alles Wasser übergegangen ist.

1 cm^3 des übergegangenen Wassers wird in
 25 cm^3 Hydroxylaminlösung und
 25 cm^3 Wasser eingipettiert und nach 20 Min.
Stehen mit Natronlauge $n/2$ titriert wie bei
der Crotonaldehydbestimmung.

Verbrauch an cm^3 Natronlauge = cm^3 Wasser gefunden = $0,001$
= $\mu\text{Aldehyd}$ in Wasser.

Dieser Wert ist von Crotonwasser abzuziehen.

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ Wasser Aldehydfrei} \cdot 100}{\text{Menge}} = \mu \text{ Wasser des Aldehyds} = \mu$$

2) Crotonaldehyd

50 g Reinaldehyd werden genau eingewogen und nach 10 Min. in

50 cm^3 Wasser und Zusatz von

2 cm Schwefelsäure 10% (100 g auf 1000 cm^3 verdünnt)
ca. 1 Stunde in leichtem Sieden gehalten. Der Reaktions-
mischer ist dabei unter 20° zu halten. Darauf wird das
Kühlwasser des Reaktionsmischers abgestellt und der Aldehyd
abgetrieben bis die Überungstemperatur 35° beträgt.
In dem vorgelagerten Meßkolben sind 20 cm^3 , in Stichkolben-
gefäß 10 cm^3 Wasser vorgelagert. Nach gutem Durchmischen
wird auf 100 cm^3 aufgefüllt und 10 cm^3 der Lösung in

25 cm^3 Hydroxylaminlösung und
 25 cm^3 Wasser

eingipettiert.

Nach 20 Minuten Stehen wird wie bei Crotonaldehyd mit
Natronlauge $n/2$ titriert.

Der übergegangene Crotonaldehyd wird wie folgt bestimmt:

10 cm^3 der Lösung werden mit Bromlauge $n/10$ titriert
wie bei der Crotonbestimmung. $1/10$ des Verbrauches an
Bromlauge werden von Verbrauch an Natronlauge $n/2$ abgezogen
gerechnet.

III. Bestimmung n/11 = 0,0075 (Anzahlmole)
Kinnage z 20

in 100 g Reinaldol = 0

0 = 44,03 = g Crotonaldol in 100 g Reinaldol = 0

Grotenbestimmung

1 gr Reinaldol wird mit 10 cm³ Wasser verdünnt. Diese
 Mischung werden 1,5 cm³ Silbernitrat-Lsg. zugefügt
 und darauf soviel Bromlauge, bis die Flüssigkeit
 deutlich gelb ist. Nach 3 Minuten gießt man die Mischung
 mit Natriumthiosulfat n/10 nach und nach, bis die
 unter Zusatz von 2,5 cm³ Jodkalium-Lsg. eine
 Stärkelösung.

cm³ Bromlauge n/10 verbraucht.

III. Bestimmung n/11 = 0,0075 (Anzahlmole)
Kinnage z 100

0 = 70,00 = g Crotonaldol in 100 g Reinaldol = 0

Bestimmung von Molekular- und Aldehyd

g = a + c = f Mol Aldehyd + Mol Molekular in 100 gr Reinaldol

100 - f - a - c = f g Aldehyd + Rückstand

Unter der Annahme, daß der Rückstand ein Dialdehyd vom
 Molekulargewicht 176,13 ist, ergibt sich folgende

Rechnung:

$$x = \text{gr R in 100 gr Al} + R$$

$$\frac{x}{176,13} = \text{Mole R in 100 gr Al} + R$$

$$100 - x = \text{gr Al in 100 gr Al} + R$$

$$\frac{100 - x}{88,065} = \text{Mol Al in 100 gr Al} + R$$

$$\frac{100 - x}{88,065} + \frac{x}{176,13} = \text{Mole Al} + \text{Mole R in 100 gr Al} + R$$

$$f = \text{gr Al} + R \text{ in 100 gr Reinaldol}$$

$$f = \text{Mole Al} + \text{Mole R in 100 gr Reinaldol}$$

$$\frac{100 f}{y} = \text{Mole Al} + \text{Mole R in 100 gr Al} + R$$

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

100.000 - 100.000

Betriebsvorschrift zur Herstellung von Butylenglykol-
kontakt.

In einem emaillierten Rührdruckkessel werden 400 kg Kupferkarbonat und 15,4 kg Chromsäure in 1000 kg Ammoniakwasser 25%, dem zur Erhöhung der Löslichkeit 140 kg Hirschhornsalz zugegeben wurden, unter gutem Rühren gelöst. Die Lösung zieht man in Glasballons ab.

V2A-Siebkästen werden mit Kieselgel, Korngröße 3/6 mm gefüllt. Ein gummierter Behälter wird mit einem Teil der ammoniakalischen Kupferkarbonatlösung beschickt. Dann werden die Siebkästen eingetaucht. Die Kupferlösung muß die Gelkörner vollständig bedecken. Sobald sich die Gelkörner vollgesogen haben, werden die Siebkästen herausgezogen, abtropfen gelassen und die Abnahme der Lösung im Leeren bestimmt. Aus der Volumendifferenz läßt sich die Aufnahme des Kupfers während der Tränkung errechnen. Der Inhalt der Siebkästen wird 24 Stunden bei 110° getrocknet. Insgesamt wird die Imprägnierung und Trocknung 3 mal durchgeführt. Am Schluß werden die Körner in einen Schachtofen gefüllt und in Luftstrom auf 240° erhitzt, bis die Abgase kein Ammoniak mehr enthalten. Zum Schluß wird auf eine Korngröße von 1,5 bis 3,5 mm anagesiebt.

Analysenvorschrift für Butylenglykol:

Verfahren (für Rohbutylenglykol aus der Hydrolyse)

1) Bestimmung des p_H :

In Tüpfelteller mit Bromkresolgrün als Indikator oder mit Indikatorpapier.

(Soll-Wert: 4,0 - 4,2).

2) Bestimmung der Dichte bei 20°.

Durch Spindeln (Soll-Wert: 0,980 - 0,990 - je nach Spritgehalt -).

3) Bestimmung der Aldehydzahl:

10 cm³ Rohbutol werden in Erlannmeyer zu 50 cm³ n/2 neutraler Hydroxylaminchlorhydratlösung gegeben und unter Verwendung von Methylorange nach 20 Minuten stehen bei Zimmertemperatur mit n/2 Natronlauge zurücktitriert. Der Verbrauch an cm³-Lauge heißt Aldehydzahl.

(Soll-Wert: 0,0 cm³).

4) Bestimmung der Säurezahl:

100 cm³ Rohbutol werden mit n/10 NaOH und Phenolphthalein als Indikator titriert. Der Verbrauch an cm³-Lauge heißt Säurezahl.

(Soll-Wert: 7,5 - 10).

5) Bestimmung der Bromzahl:

150 gr Rohbutol werden in einem Fraktionierkolben der Destillation unterworfen, bis in Sumpf eine Temperatur von 150° erreicht ist. 10% des Destillates werden nach dem Abkühlen auf 0° und Zusatz von 6 cm³ konzentrierter Salzsäure mit so viel n/10 Bromid-Bromatlösung versetzt, bis bleibende Gelbfärbung einen Überschuss an Brom zeigt. Nach 3 Minuten stehen bei 0° wird dieser Überschuss nach Zusatz von 1 - 2 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung und Stärkelösung (gegen Endo) mit n/10 Thionulfat zurücktitriert.

Insgesamt zugegebene en³ Brennlauge - en³ Ethanolat
= verbrauchte en³ Brennlauge.

Der Verbrauch an en³ Brennlauge ist die Brennzahl.

(Soll-Wert: 2-10, je nach Alter und Aktivität des
Kontaktes).

Bestimmung der Zusammensetzung des Rohbutols durch Destillation

Apparatur:

Durch Ölbad gehelter 2 ltr Rundkolben mit seitlichem Stutzen zur Einführung von Thermometer oder Siedekapillare. Mit Raschigringen 5 x 5 gefüllter Destillieraufsatz von 20 cm Länge und 3 cm I.D. Absteigender Kugelhühler mit Vakuumverteiler. Mit Kohlensäure gekühltes Ausfriergefäß.

Gang der Analyse:

1800 gr Rohbutol (s.B. Zweitagendurchschnitt einer Kammer) werden der Destillation bei Atmosphärendruck unterworfen, bis der Sumpf eine Temperatur von 150° erreicht hat. Das Destillat besteht aus Sprit-Wasser-Butanol, im Sumpf verbleibt das rückstandhaltige Butol, das außerdem noch einige % Wasser enthält. Dieses wird entfernt, indem nach dem Abkühlen des Sumpfes auf $70 - 80^{\circ}$ im Ölpumpenvakuum (0,1 - 1 mm) weiterdestilliert wird. Dabei geht das restliche Wasser bei $30 - 65^{\circ}$ über und kondensiert sich teils in der Vakuumverlage, teils im Ausfriergefäß. Das Abdestillieren des Wassers ist beendet, sobald am Übergang eine Temperatur von $65 - 70^{\circ}$ erreicht ist, da nunmehr die Destillation des Butols beginnen würde.

Aufarbeitung der Destillate:

Die Destillate werden vereinigt gewogen und durch Ansalzen und beharftes Trocknen mit Kaliumkarbonat von grössten Teil des Wassers befreit, dessen Gewicht sich nach dem Wiegen der verbliebenen Alkohole aus der Differenz ergibt.

Die Alkohole werden durch Destillation (500 cm³ Bürette-kolben mit Widmerapirale) in drei Fraktionen zerlegt.

- 1) Der von 78 - 90° übergehende Anteil des Vaneers enthält noch 9 - 11 % Vaneer enthaltender Spirit, dessen Gehalt bei 15° durch Spindeln ermittelt wird. Der Vaneergehalt kann aus der Tabelle: Dichte von Alkohol-Vaneergehalten in Chemikerkalender abgelesen werden. Er stellt dem Gewicht des ungesamizierten Vaneers gegenüber. Diese Summe ist der Gesamtvaneeergehalt des Rohbutels. Der Gehalt des Rohbutels an unversetzten Spirit ergibt sich analog aus dem Gewicht des Destillates von 78 - 90°, vermindert um seinen Vaneergehalt.
- 2) Der von 90 - 110° übergehende Anteil wird als Butanolgehalt des Rohbutels gewogen. Darin befinden sich je nach Alter und Aktivität des Katalysators 1 - 6 % Crotylalkohol, der wie folgt bestimmt wird:
Ca. 2 gr Butanol (auf Hundertel gr genau) werden abgemessen, mit 10 cm³ Eisessig verdünnt und nach Zugabe von 6 cm³ konzentrierter Salzsäure als 2/10 Bromidbromatlösung in gleicher Weise titriert, wie oben beschrieben, unter Bestimmung der Bromzahl beschrieben.
1 cm³-Bromid-Bromatlösung = 0,0036 gr Crotylalkohol.
Der Crotylalkoholgehalt wird von Butanol nicht abgezogen, sondern nur in % , bezogen auf Butanol, ausgedrückt.
- 3) Als Rückstand verbleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit (die u.a. Butol und Kaliumcarbonat enthält). Sie wird als höhere Alkohole gewogen.

Bestimmung des Alkoholgehaltes im Rückstand.

Das nach der Vakuumdestillation des Vaneers zurückgebliebene Butol wird gewogen und 100 gr davon in einem 250 cm³ Rundkolben (mit seitlichen Stutzen für die Nachschüßlinse) im Ölumpfenvakuum destilliert. Ein leerer Destillationsapparat von 7 cm Höhe und 2 cm L. vermindert das Überspritzen von Flüssigkeit beim Sumpf in den Kühler. Der Kolben taucht zu 2/3 in ein Ölbad. Bei einem Volumen von 0,8 cm geht der Hauptteil des Butols bei 78-80°

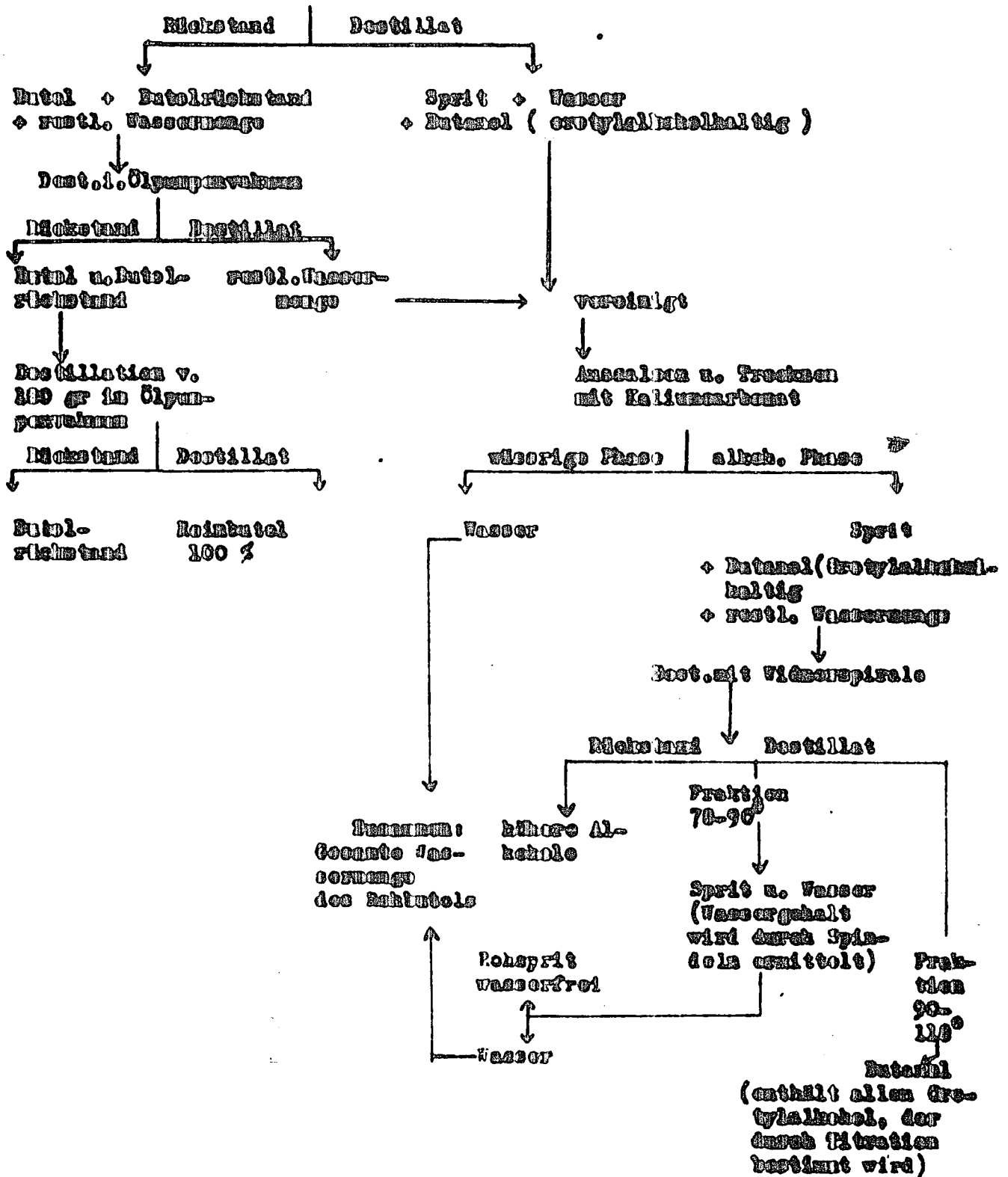
Anhang: Sonderverordnungen.

Die Ölbadtemperatur wird nach Maßgabe der Destillationsgeschwindigkeit (1 Tropfen/Sec.) bis auf 160° gesteigert. Nach Erreichen dieser Temperatur wird 1 - 2 Minuten später abgestellt. Das in Kolben verbliebene ölförmige, gelbbraune Harz wird auf Hundertel gr genau gewogen und auf die gesamte Menge unversorgtes Rohmaterial umgerechnet. Das so erhaltene gr werden in 1/3 der Gesamtmenge von 1000 gr angedrückt, was in gleicher Weise für Spirit, Wasser, Butyl und Butanol geschieht.

Das folgende Destillationsschema faßt noch einmal alle Arbeitsvorgänge (ohne Vorproben) zusammen:

Rinnungs: 1000 gr Rohbutol

Destillation bei Atmosphärendruck



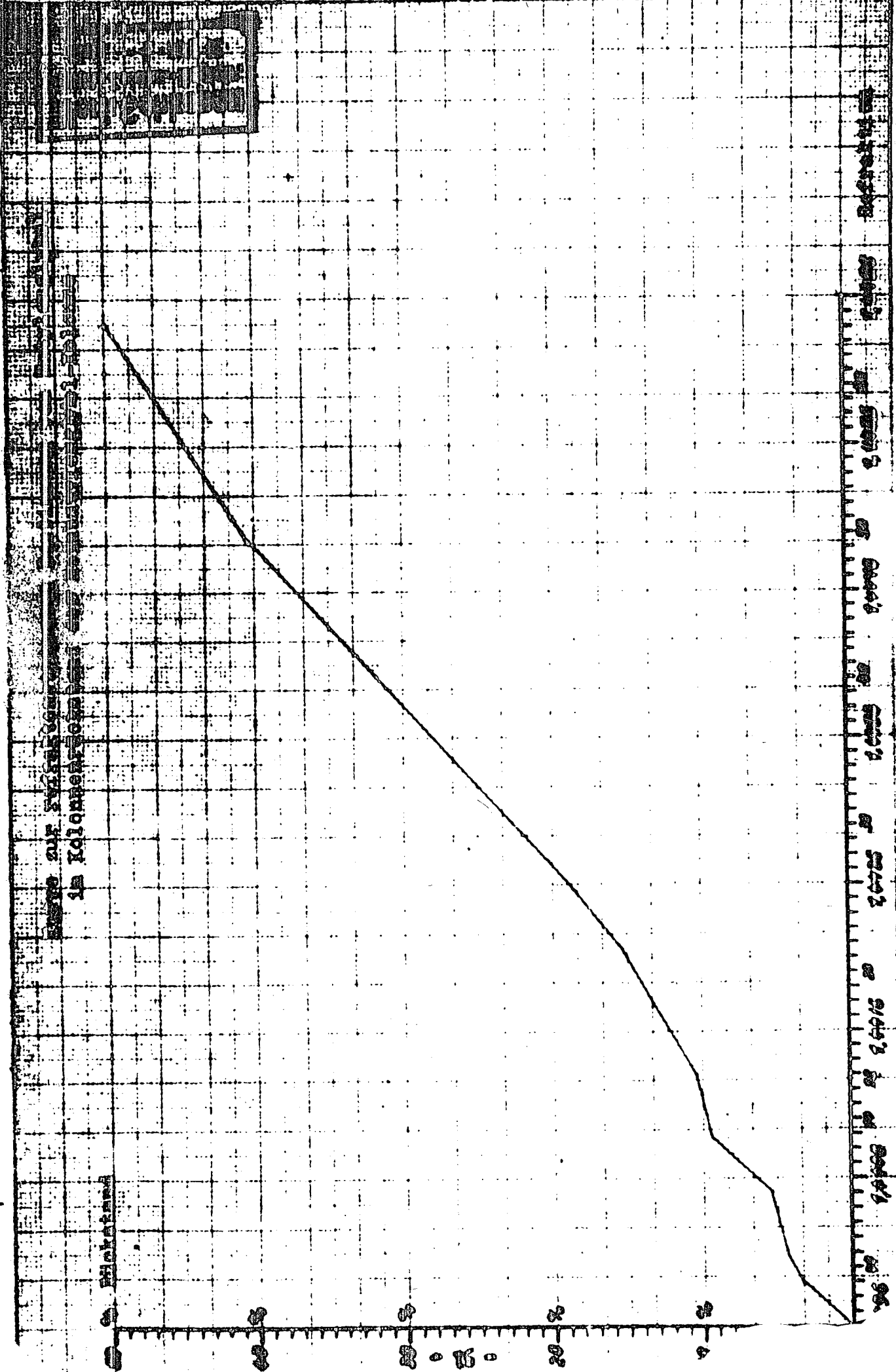
spez. Gewicht
 kg/l

Spez. Gewicht von Acetaldehyd(techn.) in Abhängigkeit von der Temperatur

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

0.825
 0.820
 0.815
 0.810
 0.805
 0.800
 0.795
 0.790
 0.785
 0.780
 0.775
 0.770

10 8 6 4 2 0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 °C



Ergebnis der Gewinn- und Verlustrechnung
 im Kolonnenverfahren

1900

Zähigkeit
in Centipoise

Spez. Gewicht

Zähigkeit u. spez. Gewicht von Butylenglykol.

in Abhängigkeit von der Temperatur.

Werte nach Messung von Dr. Schenck

| CP | Spez. Gewicht | Kg/L |
|-----|---------------|------|
| 640 | 1,000 | |
| 420 | 1,070 | |
| 400 | 1,060 | |
| 300 | 1,050 | |
| 260 | 1,040 | |
| 240 | 1,030 | |
| 220 | 1,020 | |
| 200 | 1,010 | |
| 180 | 1,000 | |
| 160 | 0,990 | |
| 140 | 0,980 | |
| 120 | 0,970 | |
| 100 | 0,960 | |
| 80 | 0,950 | |
| 60 | 0,940 | |
| 40 | 0,930 | |
| 20 | 0,920 | |
| 10 | 0,910 | |
| 5 | 0,900 | |
| 2 | 0,890 | |
| 1 | 0,880 | |
| 0,5 | 0,870 | |
| 0,2 | 0,860 | |
| 0,1 | 0,850 | |

Zähigkeit

Spez. Gewicht

-40 20 + 0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 ° Cel.
Temperatur

Angenommene Kontrolle: Schenck
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Werk Schkopau

10.2.32 W.K.G.
Dr. Schenck 15.5°