

Vertraulich

Aldolisation.

Für eine Leistung von 30 000 Jato Buna S sind 68 800 t Reinaldol erforderlich, entsprechend 48 160 t Aldol 100%.

Der Acetaldehydbedarf beträgt 59 200 t. In der Stunde werden dementsprechend umgesetzt 7,37 t Acetaldehyd, die einer Leistung von 8,53 t Reinaldol gleichkommen.

Die Zusammensetzung des Acetaldehyds wird wie folgt angegeben:

98,7 %	Gesetaldehyd, davon
98,4 %	Reinaldehyd
0,18 %	Crotonaldehyd
0,31 %	Essigsäure.

Rohaldol/Apparatur

Der Aldehyd geht zunächst ins Tanklager, wo ein 60 m³ Tank zur Verfügung steht. Die Mengen werden mit Eingangs- und Ausgangs-Ovalradzähler gemessen. Der Aldehyd wird dann über eine Messtation mit Durchflussanzeiger unter konstantem Druck in die Aldolisatoren geleitet. Die Vollproduktion kann knapp mit 3 Aldolisator-Aggregaten erreicht werden.

Der Aldolisator hat einen Inhalt von 18,4 m³ und stellt ein Röhrenbündel dar (10-12 mm l.W. des Einzelrohres), das mit Wasser gekühlt wird. Er besteht (je sowohl produkt- wie kühlseitig) aus zwei Gruppen zu je 8 Kühlrohren, die haarnadelförmig übereinander angeordnet sind. Die Kühlfläche eines Aldolisators beträgt 720 m². Mit Hilfe von 2 Kreiselpumpen, die 20-30 m Förderhöhe und eine Gesamtleistung von 120-180 m³ in der Stunde haben, wird die Reaktionslösung mit grosser Geschwindigkeit durch den Aldolisator gepumpt. Die Kalilauge (8-18 %) wird auf der Saugseite der Pumpe zugeführt, um sich durch die Umdrehung des Kreisels sofort mit der Reaktionslösung zu mischen. Um ein Zurückschlagen des Rohaldols in die KOH-Leitung zu vermeiden, befindet sich in derselben kurz vor dem Eingang in die Aldolisation eine Rückschlagklappe sowie ein Hochdrucknadelventil. Die Zuführung des Acetaldehyds erfolgt zweckmässig in einer gewissen Entfernung von der Zuleitung der Kalilauge, um eine möglicherweise eintretende spontane Reaktion zu vermeiden. Eine Mengemessung der

in Aldolisator stündlich kreisenden Menge war bisher nicht einwandfrei möglich, da die Messleitungen nach kurzer Zeit verharzen, es muss überhaupt darauf geachtet werden, dass sich am Aldolisator keine toten Stellen bilden (Stutzen), in denen die Reaktionslösung unbewegt verweilen kann. Am Bedienungsstand befinden sich die Ventile für den Zulauf von Acetaldehyd, KOH, H_3PO_4 und Warmwasser. Für H_3PO_4 sind 2 Parallelventile mit getrennter Mengemessung vorgesehen, für Acetaldehyd und KOH befindet sich ein Umgang um das Bedienungsventil. Ferner waren die üblichen Temperaturmessungen mit 6 Farbenschreiber vorgesehen.

Auf der höchsten Stelle des Aldolisators befinden sich eine Entlüftung sowie eine Belüftung (Ventil) mit 300 mm Wassersäule-Stickstoff sowie ein Anschluss von 5 atü Stickstoff.

Der Ablauf des aldolisierten Produkts erfolgt automatisch durch einen Syphon mit Überlauf, der auf die oberste Bähne des Schleuderhauses führt.

Durch eine Butol- H_2O -Begleitleitung kann das Produkt auf 30° aufgewärmt werden, da man die Erfahrung gemacht hat, dass die Kristalle von NaH_2PO_4 / K_2HPO_4 sich am besten bei dieser Temperatur abscheiden.

Das Neutralisationsgefäß besteht aus V2A, fasst 200 l und ist mit einem Blattrührer ausgerüstet. Durch kontinuierliches Zufahren etwa 30%iger H_3PO_4 wird auf ein scheinbares pH von 6,0 eingestellt. Erhöht man ^{nämlich} die Konzentration an Wasser, so erhält man das echte pH, das etwa bei 8 liegen dürfte. Der Neutralisationsvorgang wird durch Tüpfeln mit Bromkresolgrün kontrolliert.

Das neutralisierte Aldol fließt durch einen Überlauf in das Kristallisiergefäß ($4,6 m^3$), gleichfalls mit Blattrührer versehen, in welchem sich die ersten Kristalle abscheiden und das daher umschaltbar ist. Das Kristallisiergefäß ist ein phenyrtalisierter Eisenkessel. Der Ablauf zu den Zentrifugen erfolgt über druckgesteuerte Verdrängerventile.

Um eine konstante Qualität des Rohaldols zu erzielen, ist es wesentlich, dass die Zuführung des Aldehyds, der Lauge sowie der Phosphorsäure völlig gleichmässig erfolgt. Zur Vermeidung von Druckschwankungen wird daher der Pumpendruck in diesem Fall durch Ascania-Ventile konstant gehalten.

Für das Abschleudern des Phosphats werden laufend 4 Schleudern gebraucht, die als Schäl-Zentrifugen (System Escherwys) ausgeführt sind. Wenn die Schleuder voll ist, läuft das Produkt trüb, sie muss dann ausgeräumt und in dieser Zeit ein Reserveaggregat in Betrieb genommen werden. Die Lösung geht zunächst über ein Zwischengefäß, dann über Scheiblerfilter, in denen noch vorhandene Spuren von Phosphat herausgenommen werden, wieder über einen Al-Zwischenbehälter ins Tanklager. Wichtig ist, dass von dem Zeitpunkt der Neutralisation ab alle Apparate korrosionsfest, d.h. entweder aus V2A, Aluminium, Silumin bestehen oder ausgekleidet sein müssen. Ein Behälter z.B. ist mit Oppanol ausgekleidet und ausgemauert, die Schleudern sind aus Mangel an V4A phenitalisiert. Erfahrungen über die Bewährung von Phenital für die Schleudern bestehen noch nicht. Die Vermeidung von Eisen für Apparateteile, die mit Rohaldol vom PH unter 6 in Berührung kommen, ist aus 2 Gründen erforderlich. Erstens werden die Eisenleitungen zerfressen und undicht, zweitens ist der Gehalt von Fe-Ionen äusserst schädlich für den Hy-Kontakt. Nach Verlassen der Filter läuft das Aldol über gläserne Spindeln (Eprouvetten), durch welche laufend das spez.Gewicht der Rohaldollösung kontrolliert wird. Spez.Gewicht und Umsatz des Acetaldehyds stehen in Relation, daher ist durch diese Spindeln eine Möglichkeit gegeben, den ganzen Aldolisierungsvorgang zu kontrollieren.

Der Aldolisator wird in der Weise angefahren, dass man mit Stickstoff spült und dann mit Acetaldehyd füllt. Man gibt Lauge zu, die einerseits den Zweck hat, die ^{im Alddehyd} vorhandene Essigsäure zu neutralisieren und andererseits den sogenannten Normaltiter einzustellen. Man versteht darunter den Verbrauch von $0,3 \text{ cm}^3$ N/1 Salzsäure auf 10 cm^3 Aldolisatorinhalt. Schkopau und Hüls arbeiten mit Kalilauge, Az. hat die Absicht, später auf Natronlauge überzugehen, weil die Leistung des Aldolisators dadurch angeblich auf das Doppelte gesteigert wird und das Phosphat sich leichter abscheidet. Die Neutralisation erfolgt in diesem Falle gleichfalls durch Phosphorsäure zu Na_2HPO_4 . Die frühere Ansicht, dass sich dieses Phosphat bei 30° schleimig und in der Betaform abscheiden würde, sind nicht zutreffend. Das Phosphat kann nach seiner Wäsche mit Acetaldehyd ohne weiteres in der Butadien-Kontaktfabrik eingesetzt werden.

Die Temperatur der Reaktionslösung im Aldolisator soll normalerweise 20° betragen und muss sehr genau eingehalten werden. In Sko. wird

diese Temperatur während des ganzen Jahres eingehalten, indem während des Sommers durch eine Dampfstrahlkälteanlage Kaltwasser erzeugt wird. Hülse hingegen lässt im Sommer Temperaturen bis zu 30° zu und legt Wert auf eine möglichst schonende Destillation des Rohaldols. Der Umsatz des Acetaldehyds wird, wie gesagt, durch Messung des spez. Gewichts kontrolliert, wobei als Mittel eine Dichte von 0,985 für den gewünschten Umsatz von 46 % gilt. Massgeblich für den Umsatz sind also einerseits die zugeführte Alkalimenge, andererseits die Temperatur im Aldolisator. Ändert sich der Umsatz, so hat man es in der Hand, durch Veränderung eines oder beider Faktoren zu regulieren. Geht also z. B. das spez. Gewicht herauf, so setzt man den Titer herunter, wenn man nicht die Möglichkeit hat, die Temperatur zu senken. Arbeitet man bei höheren Umsätzen, so nimmt die Bildung von Rückstand und Crotonaldehyd zu, was sowohl Ausbeuteverlust wie auch eine schlechtere Hydrierbarkeit zur Folge hat. Die Verweilzeit des Acetaldehyds im Aldolisator, zur Erreichung eines Umsatzes von 46-50 %, beträgt etwa 3 Stunden. Die Wärmetönung der Reaktion liegt bei 30 Kal/Mol.

Die Aldolumwälzpumpen müssen an 2 völlig getrennten Notstromkreisen angeschlossen sein, um bei einem Stromausfall das Stagnieren der Reaktionslösung und damit Verharzung des Aldolisators zu vermeiden.

Bei Ausfall des Kühlwassers muss man sofort aus einem bereitstehenden Gefäss die zur Neutralisation berechnete Menge Essigsäure langsam eindosieren, um ein Hochgehen des Aldolisators zu vermeiden. Bei Ausfall des Kühlwassers ist es ratsam, mit Hilfe der auf dem Aldolisator befindlichen 5 atü Stickstoffleitung den gesamten Aldolisatorinhalt ablaufen zu lassen, da sonst Verharzungen eintreten, die eine umständliche und gründliche Reinigung der Apparatur erfordern würden. Zu diesem Zweck befindet sich unter jedem Aldolisator eine Tasse, welche die Reaktionslösung aufnehmen kann. Die Tassen besitzen einen Ablauf zu einer Katastrophengrube von 100 m³ Inhalt. Die Zusammensetzung des Ablaufs (Sko.) wird wie folgt angegeben:

47,2	%	Acetaldehyd
0,53	%	Crotonaldehyd
49,88	%	Aldol
0,64	%	Rückstand
1,66	%	Wasser.

-/-

Die Verwertung des anfallenden K-Phosphatgemisches war bis vor kurzem nicht möglich, da das anhaftende Aldol störte. Es zeigte sich aber, dass sich Aldol bequem mit Acetaldehyd auswaschen lässt, der selbst nach kurzer Zeit aus dem Salz wegverdampft.

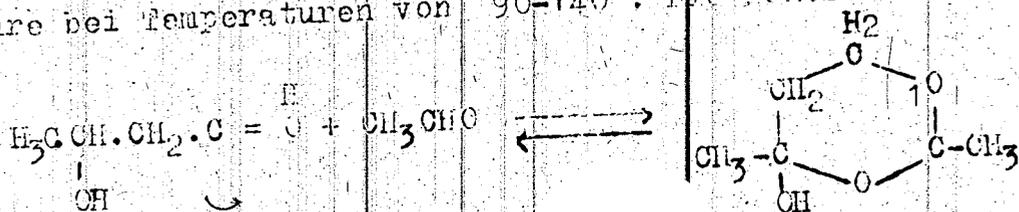
Auch aldolhaltiges Phosphat ist noch verwertbar für Düngezwecke, wenn man es mit gebranntem Kalk vermischt (Umschaufeln).

Durch die Umstellung auf NaCl im Aldolisator würde Na-Phosphat anfallen, das nach dem Auswaschen mit Acetaldehyd in der Butadien-Kontaktfabrik verwertbar ist.

Hils macht Versuche, die Lauge durch CO_2 zu neutralisieren. Es würde dann voraussichtlich Bicarbonat anfallen.

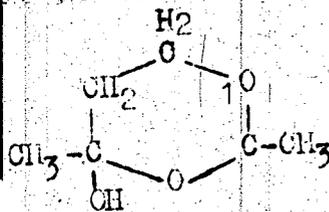
Reinaldol.

Das Rohaldol wird einer Destillation unterworfen, die den Zweck hat, die Hauptmenge des Acetaldehyds bis auf 4-5 % bezogen auf Aldol abzudestillieren. Geht man darüber hinaus, so läuft man Gefahr, dass die Bildung von Rückstand und Crotonaldehyd zunimmt. Der Vorgang in der Aldol-Kolonnen ist eine Spaltung der wahrscheinlich als Acetal vorliegenden Verbindungen von Aldol und Acetaldehyd durch Phosphorsäure bei Temperaturen von 90-140°. Die Kontrolle dieses Vorgangs



Aldol

+ Acetaldehyd



2-Methyl, 4-Oxy, 4-Methyl
1,3-Dioxan.

muss äußerst gewissenhaft durchgeführt werden durch Einhalten definierter Temperaturen, eines bestimmten pH und optimaler Verweilzeiten im Durchlaufverdampfer der Aldol-Kolonnen.

Die Kolonne besitzt zwei Verdampfer von je 50 bzw. 30 m² Heizfläche. Der 50 m² Verdampfer besitzt 4 hintereinander geschaltete Kammern, der 30 m² Verdampfer 2. Man kann die beiden Verdampfer hintereinander schalten, kann sie aber auch parallel oder einzeln fahren. Die Kolonnen bestehen aus Aluminium und haben je 23 Böden.

Die Rohlösung wird vor der Destillation nochmals filtriert und sodann auf den achten bzw. zehnten Boden der Kolonne aufgegeben. Die Temperatur in der Kolonne wird so gehalten, dass der 5. Boden von unten 30° anzeigt. Bei Überschreitung dieser Temperatur tritt Wasser im Acetaldehyd auf. Der Rücklauf ist nur gering, etwa 0,3-fach. Der Kolonnendruck ist von der Kühlwassertemperatur abhängig und kann im Sommer bis auf 0,75 atü ansteigen. In Hülls vermeidet man derartige Drucksteigerungen durch Einsatz von Kaltwasser für die Kondensatoren. Um eine Anreicherung von Inertgas zu vermeiden, die den Druck noch weiterhin steigern würde, wird kontinuierlich eine geringe Menge Gas entlüftet.

Der 120° heisse Ablauf wird in den sogenannten Kalt-Warm-Mischgefäßen mit Hilfe von Kaltaldol und Wasser vermischt, anschliessend in einen Riesalkühler heruntergekühlt und geht dann ins Tanklager. Der Wasserzusatz wird so bemessen, dass im Paraldol etwa 17-20 % Wasser enthalten sind. Diese Menge ist wichtig für die anschliessende Hydratierung, in der ohne diesen Wasserzusatz besonders die Crotonaldehyd- und Butanolbildung vermehrt wird. Bevor der Aldol in das Tanklager kommt, wird ihm durch Schwinghebeln Alkali zugesetzt, so dass sich ein pH von 6 einstellt. Die Aldollösung neigt stark zum Nachsäuern, da durch die in Stickstoff enthaltenen Sauerstoffmengen ständig eine Oxydation zu Essigsäure stattfindet. Diese Oxydation wird begünstigt, wenn in dem Acetylen, wie z.B. in Hülls, höhere Acetylene oder Acetylenverbindungen enthalten sind. Andere Nebenreaktionen des Aldols erkennt man an Braun- oder Zähwerden der Lösung. Die braune Färbung ist auf Bildung von Polyenen zurückzuführen. Höhere Zähigkeit deutet auf Oktantetrol oder Hexantriol, d.h. deren Aldehydverbindungen, hin. Bei längerem Stehen bildet sich auch Paraldol, das leicht kristallisiert. Durch Erwärmen auf 50-60° und Verdünnen mit Wasser kann das Paraldol wieder disproportioniert und zum Verschwinden gebracht werden. Steigert man den Croton-Aldehydgehalt auf mehr als 4 %, so bildet sich kein Paraldol mehr (Erfahrungen Hülls).

Es sei noch erwähnt, dass sich die Glockenböden bzw. die Bödenabläufe und Umlaufverd. durch Ausscheidung von Kaliumphosphat gelegentlich verstopfen, so dass auf die Reservekolonne umgeschaltet werden muss.

-/-

10568/1

Bei der Entlüftung der Aldolkolonne sowie bei der Belüftung der Aldehydtanks fällt ein N_2 -Aldehydgemisch an, das zur Vermeidung von Ausbeuteverlusten von Aldehyd befreit werden muss. Zu diesem Zwecke steht ein 12 m langer Raschigturm ($\varnothing 300$) zur Verfügung, der mit Kondenswasser belüftet wird. Dem Waschwasser strömt das N_2 -Aldehydgemisch entgegen, wobei der Aldehyd ausgewaschen wird. Das aldehydhaltige Wasser wird in die Aldehydfabrik zur Aufarbeitung zurückgegeben.

Das Tanklager enthält Behälter zur Lagerung von Reinaldehyd + Rohaldehyd, Rohaldol, Reinaldol, H_3PO_4 und KOH 50 %. Das Tanklager ist unterirdisch, die Tanks sind entweder unbeheizt oder mit Butol-Wassergemisch heizbar.

gez. Daumiller

gez. Niemann

Versandart: Orig. Herrn Dr. Niemann
 D. Herrn Dr. Pistor
 D. Herrn Dr. Daumiller