

General:Stand des Verfahrens zur Herstellung von Butol
unter besonderer Berücksichtigung der Gewinnung
der dabei anfallenden Nebenprodukte

Das Vorprodukt des Butadiens beim Vierstufenverfahren ist das 1,3-Butylenglykol. Es wird durch Hochdruckhydratierung des Acetaldehyds gewonnen. Aus dem erhaltenen Rohbutylenglykol, kurz Rohbutol genannt, erhält man durch Destillation das Reinbutylenglykol. Diese einfache Reaktionsform kompliziert sich in der technischen Ausführungsform durch die Notwendigkeit, die anfallenden Nebenprodukte zu gewinnen und in verkaufsfähige Form zu bringen. Am einfachsten lassen sich diese Dinge klar legen an Hand der Tabelle 1, die eine Aufzählung der Stoffe bringt, die im Rohbutol vorkommen und in welcher Menge sie darin enthalten sind.

Bild 1:

Stoff:	Siedepunkt:	Siedepunkt des Acetropes mit Wasser:	Gew.-%
1. Acetaldehyd	20,8°		3
2. Methyläthylketon	78,6°		3
3. Butyraldehyd	74,7°		3
4. Äthanol	78,3°	78,15°	2
5. sek.-Butanol	99,5°	99,0°	3
6. Crotonaldehyd	102,2°		3
7. n-Butanol	117°	117,4°	3
8. Crotylalkohol	117°		3
9. Essigsäure	118,1°		3
10. Butolacetal	121-122°		3
=2,4-Dimethyl-1,3-Dioxan			3
11. Äthylbutanol	148-149°		3
12. Butol-butyracetal			3
=2-Oxypropyl-4-Methyl-1,3-Dioxan	160°		3
13. Butoxyhexanol	202°		3
14. Wasser	100°		3
15. trans-Crotonsäure	139°		3
	(Smp. 72°)		
16. (?) Butol-Aldol-Acetal			3
=2-Oxypropyl-4-Methyl-1,3-Dioxan	205°		3
17. 1,3-Butylenglykol	206-207°		3
18. (?) Hexantriol-acetal			3
=Hexalal A	218-230°		3
19. Hexantriol	270-297°		3
	(130-140°/2 mm Hg)		
20. Hexantriol-aldol-acetal	145-150°/1 mm Hg		3
21. Oktantriol u. Oktantetrol	190°/1 mm Hg		3

Ferner: Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, Ester, Amine,
Kieselsäure, Salze, Harze.

Die Tabelle ist geordnet nach den Siedepunkten der verschiedenen Stoffen, das Wasser steht aus einem besonderen Grund an anderer Stelle als es seinem Siedepunkt entspricht. Es scheidet die Stoffe in 2 Gruppen, in die als Aceotrope unterhalb 100° siedende Gruppe der Alkohole und in die höher siedende Gruppe der Glykole und Polyglykole. Ein kurzer Blick auf die Tabelle zeigt ferner, daß die Hauptnebenprodukte Aethanol, n-Butanol, Hexantriol, von solchen Stoffen begleitet sind, die nicht ohne weiteres durch Destillation entfernt werden können. Besonders deutlich tritt dies in Erscheinung beim n-Butanol, das als Begleiter dem siedepunktsgleichen Krotylalkohol und das sogenannte Butol-Acetal enthält. Ohne chemische Operationen kann man Reinprodukte nicht erhalten. Aus diesen Gegebenheiten hat sich in Schkopau ein Ausarbeitungsschema für die Gewinnung des 1,3-Butylenglykols und seine Nebenprodukte ergeben, das in dem folgenden Bild 2 dargestellt ist.

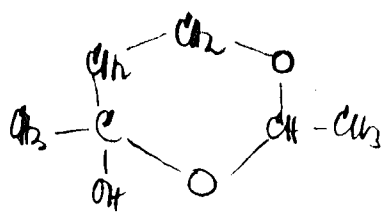
Bild 2:

Als wichtigste Tatsache geht aus dem Schema hervor, daß das Hauptprodukt, das 1,3-Butylenglykol ohne weitere chemische Behandlung nach Abtrennung der Rohalkohole und des Wasser destillatorisch genügend rein gewonnen werden kann. Alle übrigen Stoffe dagegen, wie der Reinsprit, das Reinbutanol, das Reinhexanol, das Hexantriol sind erst nach mehr oder weniger umständlichen chemischen und destillatorischen Verfahren zu gewinnen. Wir kommen später hierauf nochmals zurück. Diese Vielzahl von technischen Operationen ist chemisch im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückzuführen. Einmal auf die Bildung von Ringacetalen aus 1,3-Glykolen und Aldehyden. Als Beispiel ist im Bild 3 die Acetalisierung des Acetaldehyds mit 1,3-Butylenglykol zum Butol-Acetal angeführt. Die rationelle Bezeichnung hierfür ist 2,4-Dimethyl-1,3-Dioxan. Ähnlich diesem Ringschluß vollzieht sich die Bildung von entsprechenden Acetalen aus 1,3-Butylenglykol mit Butyraldehyd oder Aldol, oder die Umsetzung des Hexantriols mit den gleichen Aldehyden. Diese Acetale sind sehr beständige Substanzen,

Kürzeste Nebenreaktion bei der Spaltung
 von 2 Molek. Glykol mit Permanganat

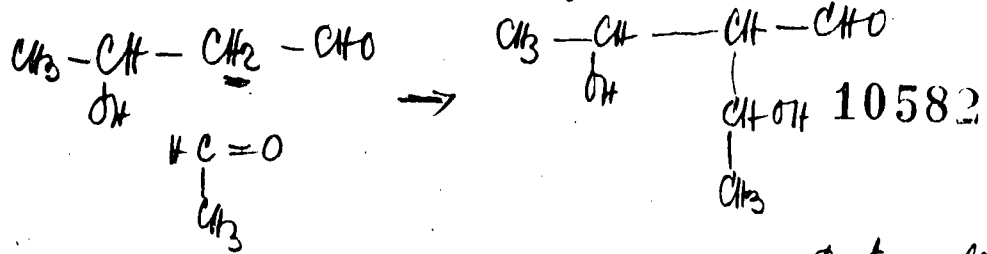


Spaltung durch Mangan für Permanganat



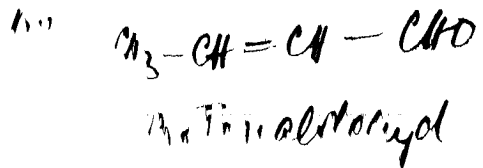
= 2 Methyl-4oxy-4 Methyl 1,3 Dioxan
 wie Späher als „Alloxan“
 bezeichnet.

4.

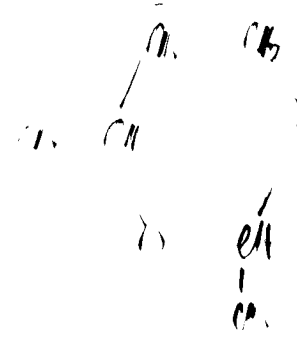


2oxy-acthyl-3oxy-Butyraldehyd

1) CH_3CHO CH_2CHO
1 mole



2) CH_3CHO CH_2CHO
1 mole



2.4 Diethyl
1.2 Hexan
- Butose octal

sieden vielfach in der Nähe der Haupt- und Nebenprodukte und stellen damit mehr oder weniger störende Begleiter dar.

Bild 3.

Der 2. Grund, der in der Hauptsache für die Vielfalt der Produkte bestimmend ist, ist die Reaktionsfähigkeit des Acetaldehyds. Eine der wichtigsten Reaktionen des Acetaldehyds ist die Bildung einer Verbindung zwischen Acetaldehyd und Acetaldehyd. Diese Verbindung wurde von Späth als Aldoxan bezeichnet. Die chemische Konstitution dieser Anlagerungsverbindung wurde von Herrn Dr. Hanske in Schkopau bestimmt als ein Derivat des 1,3-Dioxans. Die Acetylverbindung ist destillierbar und lässt sich durch hydrierende Abspaltung der Acetylgruppe in das Butyl-Acetal überführen. Die Bildung dieser Verbindung begründet die Zweiteilung des Verfahrens zur Herstellung von Aldol. In erster Phase wird Acetaldehyd zu Rohaldol aldolisiert, ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Acetaldehyd-Aldol. Theoretisch könnte man bis zu 66%iger Aldolisierung kommen, praktisch lässt sich dieser Wert nicht erreichen, denn bei stärkerer Anreicherung der Aldolverbindung ist eine weitere Aldolisierung nur bei hohen Temperaturen und unter Zuhilfenahme starker Alkalimengen zu erzielen. Unter diesen Bedingungen verlaufen die weiteren Nebenreaktionen des Aldols bereits in unzulässig hohem Ausmass, und zwar die Wasserabspaltung unter Bildung von Crotonaldehyd und die Weiterkondensation mit Acetaldehyd unter Bildung nicht mehr rückspaltbarer Kondensationsprodukte von der Art des Dioxyhexylaldehyds. Die Kondensationsprodukte sind die Vorprodukte für die Polyglykole, wie Hexandriol, Oktantriol, Oktantetrol. Im Betrieb wird je nach dem Bedarf an höheren Kondensationsprodukten in der Aldolisierung mit Umsätzen zwischen 48 und 52 % gearbeitet, bei Temperaturen von etwa 20°.

Die chemische Verbindung zwischen Aldol und Acetaldehyd erklärt auch völlig die Schwierigkeiten, die beim Abdestillieren des überschüssigen Acetaldehyds aus dem Rohaldol auftreten. Es liegt eben nicht nur die Aufgabe vor, 2 Stoffe von sehr hohen Siededifferenzen, wie sie zwischen Aldol und Acetaldehyd bestehen zu trennen. - Acetaldehyd siedet bei 21° unter Normaldruck und Acetaldehyd bei 10 mm Hg erst bei 59-60° - sondern es ist notwendig, erst die chemische Verbindung

zwischen Acetaldehyd und Aldol aufzuspalten, kann erst dann der Acetaldehyd abdestilliert werden. Die sogenannte Aldoldestillation ist daher in Wirklichkeit eine in einer Destillationsapparatur durchgeführte chemische Operation. Die optimalen Bedingungen, unter denen sich diese Reaktion abspielt, waren zu ermitteln. Der Einfluss der Wasserstoffionen - Konzentrationen ist am stärksten. Im schwach alkalischen Gebiet ist die Spaltgeschwindigkeit am größten, wird immer geringer, je saurer das Rohaldol wird. Leider ist die Gefahr der Bildung höherer Kondensationsprodukte gerade im Gebiet jenseits des Neutralpunkts besonders groß, so daß praktisch unter schwach-sauren Bedingungen destilliert wird. Ganz gleichgültig bei welchem p^H man destilliert, in jedem Fall geht die Abspaltung des Aldoxans in dem Temperaturbereich vor sich. In dem die oben gekennzeichneten weiteren Nebenreaktionen des Aldols bereits mit großer Schnelligkeit verlaufen, also die Wasserabspaltung und die Hexantriol-Kondensation. Man kann daher nur ein Reinaldol erzeugen, das noch etwas mehr Crotonaldehyd und höhere Aldehyde enthält, als sie der Zusammensetzung des Rohaldols entsprechen. Es gelingt ferner auch nicht, den Acetaldehyd restlos abzutreiben, wenn nicht diese Nebenproduktbildung sehr unerwünschte Ausmaße annehmen soll. Es war technisch interessant festzustellen, daß bei diesem Wettlauf zwischen der Spaltung des Aldoxans und der übrigen Nebenproduktbildung gerade im höheren Temperaturbereich die Spaltung begünstigt war, wenn die Verweilzeit des Rohaldols nur genügend kurz gewählt wurde. Der von der Firma Linckelw hergelieferte Durchlaufverdampfer hat sich für diesen Zweck ganz besonders geeignet. Damit allein war das optimale Resultat allerdings noch nicht erzielt. Es mußte noch eine Reihe technischer und chemischer Bedingungen ermittelt werden, wie optimaler Druckverlust in der Kolonne, zulässiger Druckbereich der Destillation, optimale Verweilzeit, katalytische Einflüsse des Wandmaterials, günstigste Form der Wärmenutzschränke, Prüfung von chemischen Substanzen, die spaltbeeinträchtigend wirken.

Unter normalen Arbeitsbedingungen können vor so ein Reinaldol von etwa folgender Zusammensetzung erzeugt werden:

Bild 4:

Reinaldol		100 Teile Aldol 100%ig Essenzialien	
Acetaldehyd	5,0%	Acetaldehyd	0,5 Teile
Crotonaldehyd	1,3%	Crotonaldehyd	2,5 "
Aldol	73,0%		
Rückstand	3,2%	Rückstand	---
Wasser	17,0%		

Diese gesamten Erfahrungen wurden von uns am Karbid-Acetaldehyd gemacht. Wie wir von Mills wissen, verhält sich der Lichtbogen - Acetaldehyd im großen und ganzen gleich. Nur in einigen wenigen Punkten weicht er im Verhalten etwas ab.

Die Nebenreaktion des Aldols, die sich in der Aldolhydrierung am stärksten bemerkbar macht, ist die Wasserabspaltung aus Aldol zu Crotonaldehyd. Sie läuft als Konkurrenzreaktion neben der Hydrierung des Aldols zu 1,3-Butylenglykol her und in umso stärkerem Ausmaß, je günstiger die Hydrierung arbeitet. Sie bestimmt also weit mehr die Länge einer Kontaktperiode bei der Hydrierung. Die Bildung

höher kondensierter Produkte von der Art der Vorprodukte des Hexantrioles tritt demgegenüber erheblich zurück. Wohl ausschließlich in der Hydrierung spielt sich die Reaktion zwischen den Aldehyden und den Glykolen ab unter Bildung der substituierten 1,3-Dioxane, die auch als eine Konkurrenzreaktion zur Hydrierung der Aldehydgruppen aufgefaßt werden kann. In der Hydrierung war also anzustreben, die Hydrierbedingungen möglichst aktiv zu gestalten, neben den rein technischen Zielen der Steigerung der Durchsatzgeschwindigkeit. Die schon sehr früh eingeführten chromierten Kupferkontakte haben sich bisher auch weiterhin gut bewährt. Eine weitere Verbesserung der Wirksamkeit dieser Kontakte war durch die Einführung einer Feinreinigung des Wasserstoffs möglich. Der von Leuna nach Schkopau gelieferte Wasserstoff weist noch einen Kohlenoxydgehalt zwischen 0,01 - 0,03 % auf. Durch Überleitung des Wasserstoffs über einen Nickelkontakt bei Temperaturen oberhalb 2000 wird das Kohlenoxyd zu Methan hydriert und der Gehalt an CO auf unter 0,001 % zurückgedrückt. Das Ergebnis war eine Verlängerung der Kontaktlebensdauer, eine Verringerung des Gehaltes an Propylalkohol, eine Verringerung des Acetalgehaltes und überraschenderweise auch eine Steigerung des Durchsatzes. Die Bereitstellung von Kohlenoxyd-freiem Wasserstoff ließ auch Versuche aussichtsreich erscheinen, Nickelkontakte für die Hydrierung des Aldols zu verwenden. Die Ergebnisse waren recht ansprechend. In Technikumsversuchen waren die Laufzeiten solcher Kontakte erheblich länger als die der chromierten Kupferkontakte, wobei die Butanolbildung bis fast zur Bedeutungslosigkeit herabsank. Leider sind die Nickelkontakte erheblich störungsempfindlicher, so daß nach einigen Großversuchen die weitere Einführung während des Krieges zurückgestellt wurde.

Eine weitere Verbesserung in der Hydrierung erzielte man durch das Studium der Flüssigkeitsverteilung in dem für die Hydrierung benutzten Riesellofen. Die Anwendung von Ringverteiltern für das Aufgeben der Flüssigkeit auf den Kontakt neben den in den Öfen eingebauten Stöpselblechen hat sich gut bewährt, besonders im Hinblick auf die Belastungsfähigkeit. Man kann die Öfen tagelang mit dem 13-14fachen Kontaktvolumen auf organische Substanz betreiben. Für lange Zeiten ohne weiteres mit dem 10-11fachen Kontaktvolumen.

Ein weiterer Vorteil für die Hydrierung ergab sich aus dem verringerten Acetaldehydgehalt des Reinaldols. Die geringere Konzentration am Acetaldehyd bedingt auch eine Verringerung der Ringacetalbildung.

Von besonderem Interesse waren Arbeiten, die sich mit dem Einfluss des Wassergehaltes im Reinaldol auf die Beständigkeit des als Kieselgel verwendeten Kontaktträgers befassten. Es zeigte sich, daß Wassergehalte im Reinaldol oberhalb 20 % innerhalb der Laufzeiten der Kontakte gelegentlich zu Verstopfungen führten, als Folge einer peptisierung des Kieselsäuregels. Je größer der Wassergehalt und je höher die Temperatur, umso stärker der Angriff des Wassers. Das gleiche gilt auch für die anderen Kieselsäure-haltigen Träger, wie Kieselsäurestränge und Kieselsäuresplitt. Bei der Aldolhydrierung selbst konnte auch Zurücknahme des Wassergehalts auf etwa 17 % dieser Einfluss unschädlich gemacht werden. Hüls fährt bereits seit langem mit diesem verringerten Wassergehalt.

Bei der Herstellung von Butindiol aus Acetylen und 30%igem Formaldehyd in Gegenwart Kieselsäure-haltiger Kontaktträger ein Kette-Verfahren und bei der Hydrierung der etwa 60% Wasser enthaltenden Butindiollösung zur Butandiollösung ist der Einfluss des Wassers auf das Trägermaterial zweifellos noch in stärkerem Maße vorhanden.

Eine Verlängerung der Kontaktlebensdauer bei diesen beiden katalytischen Prozessen wird erreicht werden können, wenn es gelingt, die bisher verwendeten Trägermaterialien, Kieselsäurestränge und Kieselsäuresplitt bzw. -gel zu stabilisieren oder durch stabilere andere Trägermassen zu ersetzen.

Als normale Laufzeiten der Kontakte in der Aldol-Hydratierung seien wir heute etwa 4 - 5 Monate an. In dieser Zeit wird das 200 bis 1400-fache Kontaktvolumen an organischer Substanz durchgesetzt. In einzelnen Fällen erreichen wir erheblich längere Laufzeiten. Als bestes Ergebnis wurde kürzlich eine Kontaktlaufzeit von 190 Tagen bei einem Durchsatz von 1900-fachen Kontaktvolumen an organischer Substanz, das ist etwa das 10-fache Kontaktvolumen pro Tag, erzielt.

Der Anfall an Nebenprodukten, der nach den heutigen Erkenntnissen zwangsläufig gegeben ist, ist in Bild 5 wiedergegeben.

Bild 5:

Für die Erzeugung von 100 kg 1,3-Butylenglykol werden

<u>verbraucht</u>	116 kg Acetaldehyd
	und gewonnen als
<u>Nebenprodukte</u>	7,5 kg Äthylalkohol
	3,5 kg Butanol
	1,5 kg Hexantriol

Wir rechnen heute im Normalfall mit einem Verbrauch von 116 Teilen Acetaldehyd auf 100 Teile erzeugtes Butylenglykol, daneben gewinnen wir noch etwa 7,5 kg Sprit, 3,5 kg Butanol und 1,5 kg Hexantriol.

Neben den eben geschilderten Bemühungen, möglichst wenig Nebenprodukte zu erzeugen, lief die Aufgabe, den zwangsläufigen Anfall an Nebenprodukten in handelsfähige Form zu überführen, oder, soweit es sich um neuartige Stoffe handelt Verfahren auszuarbeiten zu ihrer Gewinnung. (Siehe Bild 2).

Der Sprit läßt sich in verhältnismäßig einfacher Weise zu Reinsprodukt aufarbeiten. Es bedarf lediglich einer Behandlung mit Alkali und anschließender Destillation um aus dem Rohalkohol nach Vertreibung eines Acetaldehydvorlaur's einen Reinsprit zu gewinnen, der für fast alle Zwecke einsatzfähig ist. Ein geringer noch verbleibender Gehalt an Aldehyden kann durch eine nochmalige Behandlung mit Alkali entfernt werden und auf diese Weise aus dem Reinsprit Monopolspritqualität erzeugt werden.

Beim Butanol war die Aufgabe etwas schwieriger. Das bei der destillatorischen Rohtrannung anfallende Rohbutanol enthält neben Propylalkohol noch das schwer spaltbare Butylacetal. Beide Produkte sind destillatorisch nicht abtrennbar und müssen chemisch entfernt werden. Als einfachste Aufarbeitungsform ergab sich eine spaltende Hydratierung unter hohem Druck in Gegenwart von Wasser. Propylalkohol wird hierbei in Butanol übergeführt und das Butylacetal in Sprit und 1,3-Butylenglykol hydrierend gespalten. Nach dieser Behandlung ist die destil-

laborische Aufarbeitung zu Reinbutanol sehr guter Qualität ohne weiteres möglich. Aus dem Nachlauf des Butanols gewinnen wir wieder destillatorisch ohne weitere Arbeitsgänge Aethylbutanol, das sogenannte Buna-Hexanol. Durch Nachhydrierung des Reinbutanols wird die Peranganat-beständige Sonderqualität Butanol B gewonnen.

Die Such nach einem geeigneten Kontakt für diese Hydrierung des Rohbutanols hat bis Mitte des vergangenen Jahres gedauert. Als beste Lösung haben sich Nickel-, Kupfer-, Mangan-Kontakte bewährt auf Kieselsäuresträngen als Träger und Zusatz kleiner Mengen Phosphorsäure. Praktisch wird hierzu der ausgebrauchte Kontakt der Butindiol-Hydrierung verwendet. Mit 3,5 cbm eines solchen ausgebauten Kontaktes können bis zu 5 000 t Rohbutanol nachhydriert werden bei Durchsätzen bis zu 25-fachen Kontaktvolumen pro Tag. Erst die Bereitstellung dieses Kontaktes hat es uns ermöglicht, mit der vorhandenen Apparatur große Mengen zusätzlichen Reinbutanols zu erzeugen.

Vollkommen neu aufgebaut werden mußte die fabrikatorische Herstellung von Hexandriol aus den Butol-Rückständen. In den Butol-Rückständen sind neben den Alkali-Salzen organische Säuren und größere Mengen von Harzen, die Polyalkohole von der Art des Hexandriols, des Oktanteols und ihre Acetale enthalten. Durch Neutralisierung der Kationen mit Schwefelsäure in geeigneter wässriger Verdünnung des Rückstandes gelingt es sowohl die Kationen als Sulfate, wie auch die Harze weitgehend abzuscheiden, so daß eine Lösung verbleibt, die durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet werden kann. Eine destillatorische Trennung des Aldol-Hexandriol-Acetals vom Hexandriol geht nicht, so daß in der technischen Ware noch etwa 20% dieses Acetals enthalten sind. Das so gewonnene Hexandriol ist sehr weitgehend einsetzefähig für Zwecke die bisher durch Glycerin bedient wurden. Der größte Verbraucher ist Uerdingen für Alkydale, daneben die Desmophene, weiter Weichmacher Elaol, das Phthalatharz Phthalopal SEB, das hochsiedende Lösungsmittel Hexalal A, ferner für Iporka-Lösung, für Stempelfarben, Kosmetika, Färbereihilfsmittel usw. Für einige wenige Anwendungsgebiete ist der Acetalgehalt des technischen Hexandriols störend und wir haben daher auch eine acetalfreie Qualität entwickelt unter dem Namen "Hexandriol H", die auf ähnliche Art und Weise erzeugt wird, wie die Befreiung des Rohbutanols vom Butolacetal durch hydrierende Spaltung. Das hydrierte Hexandriol ist geruchsschwächer als die technische Qualität, der Gehalt an Hydroxygruppen günstiger. Durch nochmalige Hydrierung kann ein Hexandriol erhalten werden, das geruchfrei und frei von ungesättigten aldehyd- oder acetalartigen Substanzen, sogar gewisse Pulversorten einsetzefähig ist.

Die Hexandriole sind weitgehend ungiftige Substanzen und auch frei von primären hautreizenden Wirkungen, so daß das hydrierte Hexandriol sogar für Lebensmittelverpackung für unbedenklich erklärt wurde. Mengenmäßig stellen die Hexandriole bereits einen beachtlichen Teil der uns zur Verfügung stehenden Polyalkohole dar. Zusammen mit den auch in Schkopau aufgearbeiteten Butolrückständen, die in Hils anfallen, werden zur Zeit mehr als 3 000 Tonne Hexandriol erzeugt.

Die intensive Aufarbeitung der Nebenprodukte führte auch gleichzeitig zu ihrer nahezu restlosen Erfassung und hatte zur Folge, daß hier für Gewinnung des 1,3-Butylenglykols eingesetzte Acetaldehyd weitgehend ausgenutzt wird. Rechnet man neben dem Butylenglykol die anfallenden Mengen von Spirit, Butanol, Hexanol, Hexandriol usw. in Acetaldehydäquivalente um, so ergibt sich, daß 95-96% d. Th. des ursprünglich eingesetzten Acetaldehyds in verkaufsfähige Produkte verwandelt wurden. Über diese vielen Reaktionsstufen, Rohaldol-, Reinaldol-Hydrierung und die Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte hinweg, beträgt der

Verlust an ursprünglich eingesetztem Material nur wenig über 1%.
Eine weitere Steigerung ist kaum möglich.

Eine Frage bleibt nun noch zu beantworten, wie nach der Variationsbreite des Mengenarfs der Nebenprodukte. Die folgende Tabelle gibt hierüber Aufschluß:

Bild 6:

Stoffe	Gew.-% bez. auf Butylenglykol	Mengen bezogen auf 100 000 Jato 1,3-Butylenglyk.
Athylalkohol	7,5 - 20 %	500 - 20 000 Jato
Butanol	3,5 - 10 %	500 - 10 000
Hexandriol	1,6 - 2,5 %	500 - 1 000
Sucol TL wasserfrei	0,5 - 1,0 %	500 - 1 000

Sie sehen, daß der Spritanfall zwischen 0,5 und 20% der Butylenglykolmenge variiert werden kann, das sind bei einem Jahresanfall von 100 000 Jato zwischen 7 500 und 20 000 Jato Sprit. Beim Butanol bewegen wir uns zwischen 3,5 - 10% des 1,3-Butylenglykols, also zwischen 3 500 - 10 000 Jato. Hexandriol technisch zwischen 1,6 und 2,5 Gew.-%, das sind zwischen 1 600 und 2 500 Jato. Sucol TL wasserfrei gerechnet, etwa 0,5 - 1%, das sind 500 - 1 000 Jato.

Die Möglichkeit, den Zwangsanfall an Sprit über die genannte Grenze von 20% hinaus zu steigern, dürfte wohl bestehen. Das Interesse ist nur gering, man wird bei einem großen Spritbedürfnis auf Basis Acetaldehyd besser auf die direkte Hydrierung des Acetaldehyds zum Sprit zurückgreifen. Die Gewinnung von mehr als 10% Butanol neben Butylenglykol halten wir auch für möglich, doch steht dem vermutlich ein erhöhter Kontaktverbrauch bei der Hydrierung zunächst hindernd im Wege. Die Herstellung größerer Mengen Hexandriol ist noch als wir bisher durchgeführt haben, ist weitgehend gebunden an die Verwertungsfähigkeit der zwangsläufig mitanfallenden höheren Polyalkohole, da sonst der Acetaldehydaufwand hierfür zu groß wird. Die Frage nach der Herabsetzung der unteren Grenze des Zwangsarfs der Nebenprodukte haben wir bis vor einigen Monaten noch sehr skeptisch betrachten müssen. Neuerdings ist es im Laboratorium und auch in einem großtechnischen Versuch gelungen, ein Reinaldol zu erzeugen, das auf Aldol bezogen nur noch 1,5% Acetaldehyd und etwa die-doppelte Menge Crotonaldehyd enthält. Das Ergebnis gründet sich auf Arbeiten, die H. Dr. Spänig, Auschwitz, während seiner Ausbildungszeit in Schkopau gemeinsam mit Herrn Dr. Berger durchgeführt hat. Wir waren überrascht von diesem Ergebnis, weil es unter Bedingungen gelungen ist, dieses Produkt zu erzeugen, von denen wir bisher annahmen, daß sie völlig ungeeignet sind zur Herstellung von Aldol. Dieses faßt Acetaldehyd-freie Reinaldol wurde durch Destillation von Rohaldol in Gegenwart freier Phosphorsäure bei einem pH unterhalb 3 bei Temperaturen weit über 100° gewonnen. Leider macht dieses Phosphorsäure-haltige Material bei der Hydrierung erhebliche Schwierigkeiten, sodaß vorerst die technische Durchführung dieser Erkenntnisse zurückgestellt werden mußte. Ist uns so auch der schnelle technische Erfolg versagt geblieben, so wurde wenigstens ein Weg gefunden, auf dem es vielleicht eines Tages möglich sein wird, mit bedeutungslosen Nebenproduktmengen 1,3-Butylenglykol zu erzeugen.