

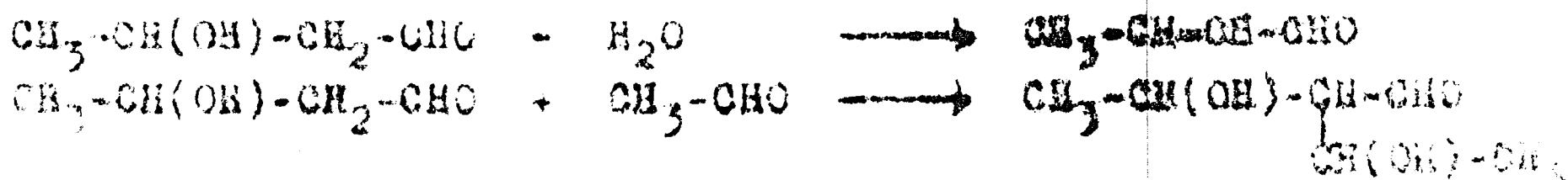
Überführung des Acetaldehyds in Acetaldehyd

1) Allgemeines.

Die Betriebsstufe der Überführung des Acetaldehyds in Acetaldehyd besteht aus der eigentlichen ~~Aldolbildung~~ und der Aldol-Destillation. Bei der Aldolbildung wird bei Gegenwart von Kalilauge nach der Formel:

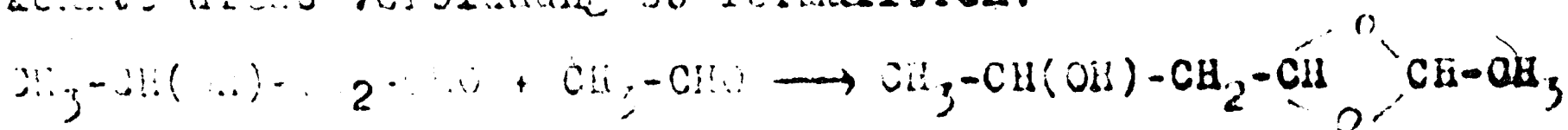


für 1 kg gebildetes Aldol eine Wärmemenge von 100 Kalorien frei. Die richtige Temperaturführung der Reaktion ist bei weitem das Wesentliche dieser ganzen Fabrikationsstufe. Wichtig sind außerdem noch der Alkaligehalt (sog. Alkalität) des zum Umsatz kommenden Aldehyds und seine Verweilzeit im Reaktionsgefäß.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



Um die Bildung dieser Nebenprodukte technisch weitgehend zu verhindern, wird einmal bei tiefer Temperatur (+20 bis +30°) in kontinuierlichem Flusse aldolisiert, dann aber noch nur ein Teil - in Schmelze augenblicklich noch 50% 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 Abtrennung des Acetaldehyds wird deshalb vorgenommen, weil das Aldol gegen thermische

Die Flüssigkeit unbeständig ist und zur Oxydation neigt. Die Kunst der mit technisch guten Maschinen kontinuierlich arbeitenden Aldehydisation besteht also im Zurückhalten der sekundären Reaktionen durch Arbeiten bei genügend tiefer Temperatur und unverändertem Acetaldehyd-Umsatz. Unter den in Schkopau vorgefundenen 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 Äthyl bildet. Man könnte diese Verbindung so formulieren:



Es sei jedoch betont, daß es sich hier um einen bisher noch nicht in der Literatur einwandfrei isolierten Körper handelt. Dieser ist gefärbt, d. h. die vollständige Aldehydisation des Acetaldehyds durch schon deshalb auf Schwierigkeiten stößt, weil eine Art Molekülverbindung zwischen Acetaldehyd und Äthyl besteht.

2) Anlage und Betrieb.

Aldehydisation.

Die Aldehydisation des Acetaldehyds erfolgt in einem flüssigen Medium. Die Aldehydisation wird in einem 30 m³-Zwischenbehälter durchgeführt, in dem sich ein Verteilerstrang befindet. Der Verteilerstrang hält ein automatisch wirkendes Druckregler einer konstanten Vordruckverteilung geht auf den Verteilerstrang zu. Der konstante Vordruck gewährleistet ein gleichmäßiges Einführen der über die Aldehydisation entstehenden Aldehydneigen in die einzelnen Aldehydströme, unabhängig davon, ob ein oder mehrere Aldehydströme gefahren oder in ihren

Zulauf geändert werden.

Der Aldolisator selbst besteht im Prinzip nur aus einer 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 Umpumpumpe durch diesen Umlauf. Nur in Maße der dem Aldolisator zugeführten frisch-Aldehydmenge fließt an anderer Stelle im Kreislauf selbsttätig Reaktionsmischung ab; volumensmäßig verringert um die bei der Aldolisation auftretende Volumenskontraktion. Im Aldolisatorkreislauf wird an einer Stelle, und zwar auf der Saugseite der großen Umpumpumpe, Kalilauge eingedrückt. Die Kalilauge, aus 50%iger KOH in einer den jeweiligen speziellen Arbeitsbedingungen des Aldolisators entsprechenden Verdünnung hergestellt und mittels Zentrifugalpumpen in eine, gleichfalls durch einen automatisch arbeitenden Ammoniak-Druckregler unter konstantem Vordruck gehaltenen Verteilerteilung den einzelnen Aldolisatoren aufgegeben, muß dem Abfluß des Aldolisators an schaldelmischung entsprechend kontinuierlich eingedrückt werden. Man muß mit der Kalilaugezufuhr einen bestimmten Gehalt der laufenden Mischung an KOH innehalten, wie bei der günstigsten Aldolisierungstemperatur von 18 - 22° den höchsten Umsatz und, vor allem, eine geringe Bildung von Nebenprodukten zu erhalten.

Der normale Alkaligehalt der im Aldolisator verlaufenden Reaktionsmischung beträgt 0,6 - 0,7 (maximal 0,9) mol % KOH in 100% Aldolisierungsmischung (sog. "Normaliter"). Dieser sog. Normaliter muß laufend durch Probeentnahme aus dem Aldolisator analytisch überwacht werden. Man titriert dabei gegen Methylrot. In der Verkleinerung des Normaliters hat man für die Betriebsführung im Falle

von Störungen ein Mittel in der Hand, die Aldolisation abzubrechen. Als letztes äußeres Mittel, welches bei einer schweren Kühlmittelstörung die Aldolisation sofort abzustoppen, kann man direkt in den Aldolisationskreislauf zur Neutralisation Natriumacetat einspritzen. Da die Aldolisation durch Natriumacetat, welches OH-Ionen begünstigt wird, ist es notwendig, die Aldolisation auch in einer bestimmten Weise einzustellen. Die Verdünnung wird so eingestellt, dass (auch bei später erfolgender Neutralisation) die Phosphorsäure erhaltene Rohaldehyd einen Gehalt von 50% enthält. Der Grund für die bestimmte Verdünnung liegt in der unter diesen Verhältnissen am besten erhaltene Aldolisation bei der Neutralisation mit Natriumacetat (siehe später).

In der heißen Jahreszeit sorgt in Schkopauer eine Wassereinlage für genügend kaltes Kühlwasser. Die Einstellung der Aldolisierungstemperatur von 10 - 12°C. Der Schkopauer Aldolator hat 720 m³ Reaktionsraum, der Inhalt und leistet 2,2 - 2,5 t/h Aldol, liefert aber 4,4 - 5 t/h Rohaldehyd 50%ig. Bei einer Phosphorsäurekonzentration der Umwälzpumpen von 120 - 140 g/l und einem Phosphorsäureeintritt von etwa 6 m³/h Aldehyd beträgt die Verweilzeit in Reaktionsraum ca. 3 Stunden.

Das aus dem Aldolator mit einer Temperatur von 10 - 12°C verlassende Reaktionsgemisch fließt in einer mit kaltem Kondenswasser beheizten Leitung in das mit Natriumacetat behaltene Neutralisationsgefäß, wo bei 30°C Natriumacetat zugegeben wird, das alle Säure in einer als Natriumacetat der Zusammensetzung 80% Na₂CO₃ - 20% Na₂O₂ neutralisiert wird. Ein Salz dieser Zusammensetzung fällt sich bei 30°C am schnellsten und in einer gut filterbaren Form ab, ist überflüssig nach der Aldolisation

und Trocknung im Vakuum lager- und versandfähig. Die Dosierung der Phosphorsäure erfolgt durch Schwinghebelpumpen. Die Neutralisation und Bildung der erzehten Salmischung 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 Rohaldol läuft aus dem Neutralisationsgefäß kontinuierlich in ein benachbartes Verweilgefäß über, wo die Reaktionsmischung Zeit zur Kristallisation des Salzes hat. Das Verweilgefäß ist mit Rührer ausgerüstet. Von da fließt das Produkt Zentrifugen zum Abschleudern des Phosphorsalzes zu. Jede Zentrifuge muß nach etwa 3 - 5 Stunden Betriebsdauer aus dem kontinuierlichen Flusse herausgenommen - inzwischen 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 Rohaldol auf seinem Weg zum Tanklager der Reihe nach einen $6 m^3$ großen Zwischentank - auch hier erfolgt noch nachträglich Salzabscheidung -, ein Scheiblerfilter und einen weiteren $6 m^3$ Zwischentank. Im Rohaldoltanklager wird es dann kurz gelagert. Selbst hier erfolgt noch eine geringfügige Kristallisation.

Die Werkstoffe der Aldolfabrik sind Eisen für den Aldolisator und alle mit Lauge in Berührung kommende Armaturen, V2A oder phenytalisiertes Eisen für Neutralisations- und Verweilgefäße, Aluminium für die Rohaldoleitungen und Zwischentanks. Baumaterial der Zentrifuge

ist phenytalisiertes Stahlguß oder V2A für die Trommel und phenytalisiertes Gußeisen für das Gehäuse. Der Messerkasten für die Salzabschilung 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 Verweilgefäß und Zentrifugenausgang. Die leichte Zugänglichkeit schließt die gute Möglichkeit zum Ausspülen mit warmem Wasser ein.

Spezielles aus dem Betrieb:

Für die erste Inbetriebnahme des Aldolisators empfiehlt es sich, den Reaktionsraum mit Rohaldol zu füllen, dann mit niederen Alkalititer langsam frischem Acetaldehyd einzufahren und erst auf volle Normallast zu gehen, wenn man alle technischen Arbeitsbedingungen einwandfrei in der Hand hat. Ein unter Normallast laufender Aldolisator 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 Innehaltung des erwähnten normalen Alkalititers werden stündlich ca. 12,5 kg KOH 100%ig in Form einer 10 - 20%igen KOH, folglich etwa 60 und mehr ltr/h KOH flüssig dem Aldolisator 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 fährt 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 direkt auf die Menge des gebildeten Aldols geschlossen werden. Eine charakteristische Kurve der spezifischen Gewichte ist dem Aufbau beigefügt. Der Betrieb der Aldolisation kann sogar direkt auf dieses spezifische Gewicht so einreguliert werden, daß der Aldolator bei einmal auf die Produktion festgelegten Frischaldolhydratung gerade so viel Aldol produziert wird, daß das ablaufende Rohaldol eben das gewünschte spezifische Gewicht, d.h. den z.B. 50%igen Aldolgehalt hat. Dabei liegt der Alkalititer dann nur der oben erwähnten Höhe.

Analysen überwacht werden können der Alkalititer der Aldolatormischung durch Titration mit $N/10$ NaOH und Phenolphthalein, die Neutralisation mit $N/10$ durch Titration mit Bromessigsäure und die Zusammensetzung der Acetylformaldehyd durch Titration eines in Wasser suspendierten Probe (normale Phosphormolybdäntitration mit Methylorange und Phenolphthalein). Die ungefähre Zusammensetzung des Rohaldols ist die folgende:

- 47 % Acetaldehyd
- 0,5 % Oxomaldehyd
- 50,5 % Aldol (100%)
- 0,6 % Wasser (unverändert)
- 1,6 % Wasser
- (% sind Gesamtprozente).

Aldoldestillation

Das Rohaldol aus dem Tanklager passiert über einen Dreifachkolben eine Mischstation für Wasser, wo mittels einer Flüssigkeitswaage ein bestimmtes Aldolgewicht aus dem Aldolstrom entsprechend dem Wassergehalt des Rohaldols

geht, wird aber meist bei niedrigerem Druck gefahren. Die Druckverhältnisse in der Kolonne werden mit der Kühlwasserbeaufschlagung des Kondensators für den abdestillierenden Aldehyd einreguliert. Das Sicherheitsventil der Kolonne besteht aus einer 3 m hohen Wasserstaubung (mit Butylenglykol-Wasser gefüllt).

Die wichtige Aldehydanalyse, für die eine Kondensationsfällung in Aktion beigelegt ist und die die untere Abgabe bewirkt, ermöglicht eine einigermaßen genaue analytische Erfassung und damit eine Kontrolle der Kondensationsleistung und Fahrweise von Aldehydator und Destillationskondensator, besteht in Prinzip aus

- a) Bestimmung des Gesamtaldehyds mit Hydroxymethylol-lydrat (Indikator Bromphosphorsäure),
- b) Bestimmung des Wassergehaltes durch azeotrope Destillation unter Normaldruck und volumetrische Messung des abgeschiedenen Wassers,
- c) Bestimmung des Acetaldehyds durch azeotrope Destillation unter Desphlegmation bei 20° und anschließendes vorsichtiges Abdestillieren über Phosphorsäure zur Bestimmung des Aldehyds in Form des Oxidhydrats,
- d) Bestimmung des Glycerinaldehyds durch Oxidation,
- e) Berechnung von Aldehyd und Wasser aus den Ergebnissen aus der Differenz nach beider Bestimmungen.

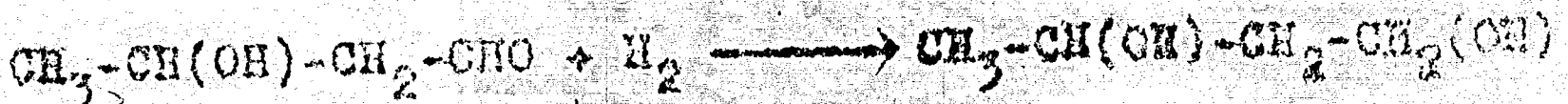
Der wahre Gehalt des Aldehyds an Wasser liegt in allgemeinen etwa beim Doppelten des in der Analyse erhaltenen Wertes, weil die Mostwasserbestimmung nicht ganz 100% und korrekt ist. Die Zusammensetzung des Mostwassers ist in Gewichtspromille in Darreichung:

10,7	%	Acetaldehyd
0,8	%	Glycerinaldehyd
51,2	%	Aldehyd (restl.)
1,6	%	Wasser (Kondensations)
29,6	%	Wasser

Hydrierung von Aldol

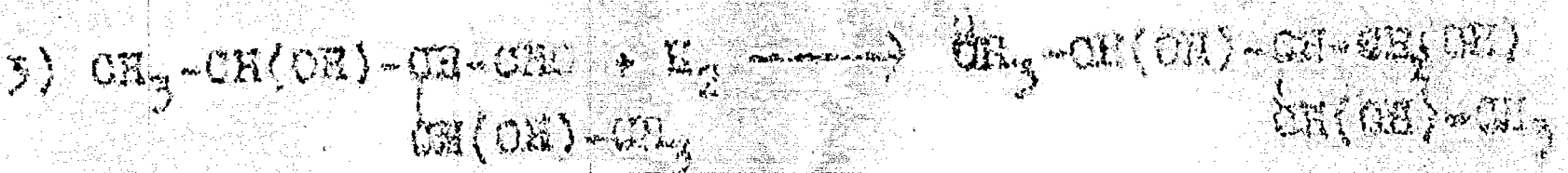
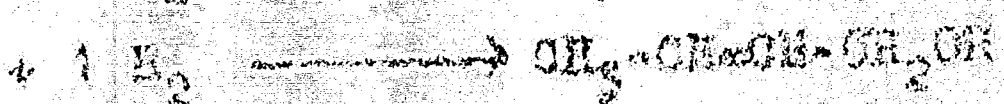
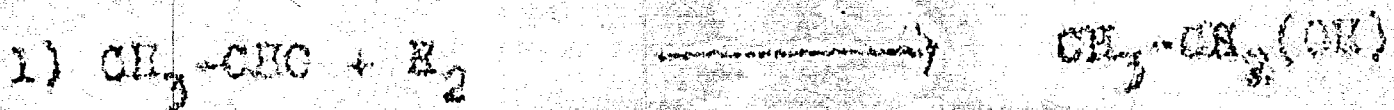
1) Allgemeines.

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-Rieselverfahren 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 Aldolisation erwähnt, daß nur ein Teil des Acetaldehyds vom Rohaldol wegdestilliert wird und daß dieses Rohaldol noch mehr oder minder stark höher siedenden Rückstand enthält. In Hydrieröfen laufen daher außer der oben formulierten Hauptreaktion noch einige Nebenreaktionen ab:



Die unter 3) formalisierte Reaktion, die auf der Weiterkondensation des Aldols mit Acetaldehyd basiert, kann sich auch abwandeln, wenn Aldol mit Crotonaldehyd oder Aldol selbst zur Kondensation kommt. Endlich tritt auch in geringem Maß im Hydrierofen 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 hydriert wird.

Die unter 1) formalisierte Hydrierung des Acetaldehyds zu Äthylalkohol ist viel stärker exotherm als die Aldolhydrierung selbst. Wird also ein aldehydreiches Reinaldol - sei es infolge niedrigen Aldehydgehalts oder sei es infolge wenig ausdestillierten Schaldols - 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 Reinaldolzusammensetzung. Wie stark sich die Wärmeproduktion ändern kann, geht aus der Tatsache hervor, daß bei der Hydrierung von 1 kg Acetaldehyd rund 400 Kcal Wärme frei werden.

Man kann nun im Schkopau auch große, bei der Hydrierung frei werdende Wärmemengen technisch gut beherrschen. Die Temperaturführung im Hochdruckofen wird zum Beispiel durch kaltes Kreisgas, d.h. einen im Überschuß zum Hydrierwasserstoff im Kreislauf angepumpten Wasserstoff bewerkstelligt. Es genügt bei der Hydrierung des Reinaldols der beschriebenen Zusammensetzung, dieses kalte Kreisgas zusammen mit dem zu hydrierenden Produkt in den Ofen oben einzuführen; mit der Mengen- 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 Silicagel als Träger-substanz, auf das 15 - 20% Kupfer und 0,5 - 1,5% Chrom als aktive Substanzen aufgebracht sind. Sein Schüttgewicht beträgt 650-700 gr/ltr Kontakt. Zu Beginn der Hydrierperiode wird der Kontakt im Ofen vorsichtig mit Wasserstoff reduziert. Ein vom normalen Hydrierkreislauf vollkommen abgetrennter Reduktionskreislauf ist dafür in der Anlage vorgesehen. Der Kontakt gibt beim Abfahren geringe Mengen von Aminen ab. Seine Lebensdauer beträgt etwa 3 Monate. Gegen Ende der Hydrierperiode nimmt der Kontakt so an Aktivität ab, daß nur durch Temperaturerhöhung den Umsatz genügend hoch halten könnte; dieses verbietet sich aber durch die dann eintretende Zunahme der Nebenreaktionen. So ist die Ende der Periode gegeben durch die analytisch feststellbare zunehmende Bildung von Nebenprodukten und den gesteigerten Durchgangswiderstand des Ofens

für Gas und Flüssigkeit. Der Katalysatorverbrauch beträgt
 ca. 0,12%, bezogen auf produziertes Acetaldehyd.
 Der Kupferkontakt wird für die Hydrolyse von Aldol
 nur einmal verwendet. Für die Hydrolyse von Aldol
 Destillation von rohem Acetaldehyd. In der Destillation von
 Butanol jedoch verwendet man ein durch Erhitzen bei
 250° unter Luftzutritt einmal regeneriertes Kupfer-
 kontakt.

Die Reinheit des zur Verwendung kommenden Wasserstoffes
 ist wie bei jeder katalytischen Verwendung von Wasserstoff
 Wichtigkeit. Der Wasserstoffverbrauch ist bei der
 in Schöpsen zur Anwendung kommenden Hydrolyse von Aldol
 über 125% d. Th. Da das aus der Schöpsen-Anlage
 fertige Leuna-H₂-Gas noch (von dem Leuna-Wasserwerk) ca.
 ca. 1,4% CH₄, ca. 0,2% CO₂ enthält, so wird es
 einer durchschnittlich 20%igen H₂-Reinigung unterworfen
 auf dem für die Reaktion vorgesehenen Katalysator.
 80 - 85% H₂ enthaltendes Erzeugnis. In dem
 Fall hat man bei 300 Atm. Druck in dem Katalysator
 H₂-Partialdruck von rund 250 Atm. Die Hydrolyse von
 dem Kupferkontakt kann es ermöglichen, dass der
 Elektrolytwasserstoff für die Hydrolyse von Aldol
 so verbessern sich selbstverständlich die Hydrolyse-Verhältnisse
 ganz; namentlich erniedrigt sich der Energie- und
 nötigen weniger starken Entspannung von Aldol der
 Wasserstoffverbrauch um schätzungsweise 10 - 15%.

2) Anlage zur Hydrolyse

Das aus dem Reinaldoltanklager kommende Aldol wird
 haft erneut durch Scheibelfilter gefiltert, wird in
 einer Aluminium-Rohrleitung dem Katalysator zugeführt
 durch eine Regelventil. Diese sind Fließregler, die in
 einer Stufe das Aldol auf 250 - 300 Atm. drücken
 eine weite Regulierung der Temperatur von Aldol

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 Rohrschaltung ist so, daß zu jeder Einspritzpumpe ein zugehöriger Hydrierofen steht und daß Reservepumpen zweckentsprechend eingeschaltet werden können.

Der durch Vorkompression auf 300 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 - 19 Atü zu überwinden hat. Die Maschine ist eine Kolbenpumpe mit Sattelmotor (Rotor gleichzeitig Schwungrad) und hat eine Förderleistung von $180 \text{ m}^3/300 \text{ Atü/h}$ Gas. Die Kolbenschlagerung erfolgt mit Butylenglykol, die Stopfbüchsen 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) Einfahrkreislauf 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,

vornal zunächst mit einem etwa 50-prozentigen H_2 - H_2 -Gemischen gefahren und dann allmählich durch langsames Einleiten von H_2 die Reduktion vervollständigt werden muß.

In normalen Wasserstoff-Kreislauf während der Hydrierperiode wird der Wasserstoff über einen hochdruckfesten Abscheider durch ein Gasfilter (gefüllt mit Ca -Kohle) und einen Wärmetauscher auf den Kopf des Hydrierofens gedrückt. Im Wärmetauscher, dem sog. Regenerator, erfolgt Erwärmung des kalten Frischgases durch das aus dem Ofen kommende heiße Gas-Flüssigkeitgemisch. Ein Gaszugang zu dem Wärmetauscher gestattet, mit wohl einstellbaren H_2 -Gas Mengen die Temperatur des auf dem Ofenkopf gedrückten Kreislauf-Wasserstoffes genau zu regeln, daß die Ofentemperatur auf der gewünschten Marke steht. Hinter dem Wärmetauscher, noch auf der Warmgasseite, ist in einen Gaszugang ein Gasverwärmer eingebaut, der mit Hochdruckgas durch auch elektrischer Widerstandsheizung ausgerüstet ist und zur Verwärmung des Kreislauf-Wasserstoffes während des Ofen (In Reduktionsphase oder Regenerationsphase) dient, wenn der Wärmetauscher nicht genügend stark, aus dem Ofen kommender Reaktionsprodukt anhaltende frische Kreislaufgas nicht genügend vorwärmen kann. Wichtig ist dieser Gasverwärmer bei der bereits kurz erwähnten Butanolhydrierung, die, wie später gezeigt werden wird, bei höherer Temperatur abzufließen als die normale Aldolhydrierung.

Parallel zum Kaltgaszugang zu dem Wärmetauscher zweigt eine weitere Gasleitung für kaltes Gas ab, die durch den seitlichen Gasanschluss in den Ofen führt. Demnach wird nur das gesamte Kaltgas mittels des Wärmetauschers parallel zum Warmgaszugang nach dem Wärmetauscher, der zum Gasverwärmer führt, zweigt gleich-

falls eine weitere Abzweigleitung für warmes Gas ab, die nun ihrerseits zu den 3 unteren der genannten 8 seitlichen Gaseinleitungen führt. Es können daher die 3 unteren seitlichen Gaseinleitungen (und nur die 3 unteren) sowohl mit kaltem, als auch mit warmem Reaktionsgas beschickt werden, d.h. es kann in der unteren Ofenzone, in der sich nur noch die Nachreaktion ohne viel Nebenproduktion vollzieht, mit einer dementsprechend angepassten Temperatur H_2 nachgedrückt werden.

Ein Schkopauer Hydrierofen ist ein innen ausgekuppelter 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 Raschigerringen aufgeschüttet. Wasserstoff und Aldol treten, wie schon eingangs erwähnt, im Gleichstrom am Ofeneingang ein; 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 Querschnittsverengung des Ofens auftritt. Diese Querschnittsverengung 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 gesammelt und so, wenigstens teilweise, auf den Kontakt erneut verteilt wird. Bekanntlich bilden sich ja bei hohen Füllkörperschüden oft nachteilige, besonders bevorzugte Strömungsrichtungen und Kanäle aus, deren Zug in betrachteten Falle immerhin gestört wird.

10528/1

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

Das aushydrierte flüssige Reaktionsgemisch strömt mit dem nicht umgesetzten H₂-Kreisgas durch den schon erwähnten Wärmeaustauscher, gibt dort seine Wärme weitgehend ab, passiert einen wasserbesickten Kühler, trennt sich in einem schrägliegenden Hochdruck-Scheidegefäß in Gas und Flüssigkeit und spritzt nach Passieren eines Entspannungsventils in ein Ausgasungsgefäß. Der Flüssigkeitsstand im Hochdruck-Scheidegefäß wird durch ein für Hochdruckanlagen speziell entwickeltes Schauglas und eine Flüssigkeitswage nach außen sichtbar gemacht. Die Abtrennung der Flüssigkeit vom Kreisgas ist betrieblich sehr sorgfältig zu überwachen, damit keine Flüssigkeit auf die Saugseite der Gasanlaufpumpen gelangt. Die Flüssigkeitwage ist deshalb mit Alarmporrichtung ausgestattet. Das im Entspannungsgefäß freiwerdende Restgas, an Kohlenstoffdioxid und CO₂ angereichert, geht über eine Flüssigkeitsmaschine über Dach ab. Das entgaste Reaktionsprodukt Rohbutylenglykol, kurz Rohbutol genannt, läuft über einen Trommelzähler und einen Zwischentank zur Pumpe, die es nach dem Rohbutoltanklager wegfördert.

Der im Hochdruck-Scheidegefäß vom flüssigen Reaktionsprodukt abgetrennte, nicht umgesetzte Wasserstoff strömt im Wasserstoffkreislauf über einen weiteren Abscheider für Flüssigkeit auf die Saugseite der Gasanlaufmaschine zurück. Nach Maßgabe des in einem automatisch arbeitenden Gasdichte-Schreiber fortlaufend ermittelten Prozentgehaltes des Kreislaufwasserstoffs - durchschnittlich 80 - 85% H₂ - wird vor Zuführung des Frischwasserstoffs ein gewisser Anteil Kreisgas ins Freie entspannt.

Die für den unter Hochdruck stehenden Teil der Hydrieranlage verwendeten Werkstoffe sind innen ausgekupferte 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 Apparaturteile nur allmählich und langsam - in mehreren Stunden - entspannt werden. Kupfer ist gegen die meisten Kohlenstoffdioxid genügt korrosionsfest, während es die Hochdruckstähle.

Verfahren zum Betrieb:

Alle zur Anstausenahme und Betriebsführung nötigen Vorrichtungsregeln für Hochdruckanlagen, die mit Wasserstoff arbeiten, müssen selbstverständlich dauernd beachtet werden. Bewährt hat sich zum sicheren Abschließen der überlegenen H_2 -druckführender Leitungen der Einsatz von doppelten Ventilen mit dazwischen liegender Umleitung, welche bei geschlossenen Ventilen offen bleibt. So wird jedes unkontrollierte Hinschleichen von H_2 in falsche Leitungsstränge vermieden.

Das Einfahren der Gasumlaufmaschinen über den kurzgeschlossenen Anfahrkreislauf 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 Gasunlaufmaschine 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 Reaktionswasser scheidet sich hinter dem Ofen in einer Abfalleitung ab. Nach Beendigung der Kontaktreduktion läßt man auf $60 - 50^\circ$ abkühlen unter langemer Gasentspannung über Nacht (20 - 30 Atü/h). Nach Umschaltung auf den Wasserstoffkreislauf wird mit 700 ltr/h Zulauflauf die Fabrikation von Butylen-glykol begonnen und mit etwa 700 ltr Steigerung pro Tag der Zulauflauf bis rund 3 500 ltr/h hochgefahren, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß diese Zulauflaufsteigerung 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.

1972

Für die Umschaltung von Reduktionskreislauf auf normalen Wasserstoffkreislauf sei noch erwähnt, daß dies technisch so einwandfrei geschehen muß, daß keine unerwünschte Verbindungsmöglichkeit zwischen beiden Kreisläufen bestehen kann. Überhaupt soll größte Übersichtlichkeit der Anlage, soll schematische Festlegung und Anzeige jedes augenblicklichen Betriebszustandes, jeder Rohrleitung und Ventilstellung für das Bedienungspersonal herrschen.

Bei Normallast von rund $3 - 3,9 \text{ m}^3/\text{h}$ Reinaldol verarbeitet ein Ofen monatlich 2400 - 2500 Tonnen Reinaldol und produziert damit rund 1500 te/Monat Butylenglykol. Die mittlere Verweilzeit des flüssigen Reinaldols im Ofen kann auf etwa 1 Stunde veranschlagt werden, denn von dem 8 m^3 lichten Ofenvolumen verbleiben bei angenommenem $62,5\%$ iger Raumfüllgrad durch den Kontakt noch etwa 3 m^3 freier Raum für die flüssige Reinaldolschicht. In Folge des hochporösen Filtermaterials seiner hohen Flüssigkeitsabsorption läßt sich nur eine sehr geringe Durchströmung durch die Filterbank nach nur oberhalbiger Rechnung jedoch bei dieser Ansprache auf Genauigkeit zu. In Ofenkopf führt eine Gaslaufpumpe für höchstens 4 parallel geschaltete Kammern oder Hydrieröfen. Da bei $200 \text{ m}^3/\text{h}$ (bei 30 Atü) angegeben und wahrscheinlich auch $200 \text{ m}^3/\text{h}$ (bei 30 Atü) tatsächlicher Förderleistung der Gaslaufpumpe im Fall einer einzigen Gaslaufpumpe für den H_2 -Kreislauf von 4 Kammern rund $50 \text{ m}^3/\text{h}$ oder $\approx 13900 \text{ cm}^3/\text{sec}$ Gas am Ofenkopf einströmen und da der freie Ofenquerschnitt 5020 cm^2 beträgt, herrscht im Ofen oben eine größte Gasgeschwindigkeit von $2,8 \text{ cm}/\text{sec}$. Im normal ungefähr $2 - 7\%$ des Kreislaufgases bei der Hydrierung von Reinaldol absorbiert werden, verringert sich diese Gasgeschwindigkeit im Ofen nicht sehr merklich und die

1053

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 Bunsenschen Ausströmungsgesetzes arbeitender automatischer Gasdichteschreiber vergleicht und registriert laufend die Gasdichte des Frischgases und des Abgases des Ofens bzw. 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 0,212 nach den Öfen.

Am Ende der Hydrierperiode wird der Kontakt mit Wasser gut ausgewaschen, damit er beim Ausbau der unten im Ofenboden eingesetzten Kerze nicht verklebt ist, sondern frei herausfällt. Wegen der pyrophoren Eigenschaft des reduzierten Kupferkontaktes muß der Kontakt vor dem Entleeren 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 1 mal regeneriertem 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 störend wirken sich aus: Wassergehalt und Verunreinigungen des rohen Butanols durch Nisenschlamm 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 Frischwasserstoffs auf CO im Laboratorium. Laufend wird ferner am Aldolzugang das pH des Aldols geprüft (Bromkresolpurpur, $pH = 6$). Auf die Analyse des erhaltenen Rohbutols (Sondervorschrift in Anhang) ist schon verwiesen worden. Der Kupferkontakt wird auf Wassergehalt (Trockenverlust bei 100° im Vakuum durchschnittlich 1 - 4 Gew.%) und auf seine Bestandteile Ca , Cr , Fe , SiO_2 gelegentlich auch analysiert.

1073

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 Aldehydvorlauf
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 Aldolisierung 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 Sprit 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 Sprit pro 100 kg Butylenglykol liegen. Man kann im äußersten Fall bis 15 kg Sprit % Butylenglykol ohne bilanzmäßig zu sehr ins Gewicht fallende Erhöhung

1070

der Rückstandsbildung herunterfahren, wenn die Aldolisation, dort insbesondere die Aldolreaktion, vorsichtig und sehr gleichmäßig führt, was durch einige betriebliche Erfahrung erfordert.

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

Substanz	Siedepunkt	Siedepunkt
Acetaldehyd	-	20°
Sprit	78,15°	78,3°
Butylacetal	87-88°	110-115°
Butanol	117°	117°
Hexanol (n-Äthylbutanol)	150°	150°
Butylenglykol	-	190-195°
Hexantriol	-	210-215°

Butylacetal hat die Formel: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C \cdot H_3$

Es bildet sich durch Anlagerung von Acetaldehyd an Butylenglykol und stellt ein neues Esterderivat vom Typus der Butanolacetate dar. Wird dieses Butylacetal nicht weitgehend von rohem Butanol abgetrennt, so bereitet die Nachhydrierung des Butanols große Schwierigkeiten, wegen der hydrierenden Nachreaktion des Butylacetals in die zwei isomeren Butanole mit Äthylalkohol.

2) Anlage und Betrieb.

Butylenglykoldestillation.

Es wurden in 3 hintereinander geschalteten Destillations-

lich arbeitenden Kolonnen aus dem Rohbutylenglykol
destilliert:

- 1) Alle tiefbiedenden Anteile (Acetaldehyd, Ethyl-,
Butanol, Ester, Acetale, z.B. als Acetacetal);
- 2) Wasser;
- 3) Reinbutylenglykol.

Kolonne 1 arbeitet unter normalem Druck, Kolonnen 2
und 3 sind Vakuumkolonnen. Aus Kolonne 3 läuft ein
Sumpf ab der höher als Butylenglykol siedende Bestand-
teile aus höheren Acetalen, Alkoholen und Wasser-
tensprodukten von glycerin- bis hochmolekularem Ge-
samtgewicht.

Der zur Abtrennung des tiefbiedenden Anteils
Kolonne läuft das Rohbutylenglykol von dem Reaktor
über Ovalradkühler und Vorwärmer zu. Die Kolonne hat
30 Böden von 500 mm gegenseitigen Abstand und einen
Durchmesser von 3 m. Das durch organische Säuren
schwach saure Rohbutylenglykol korrodiert Eisen und
wird entweder sauer in Aluminiumblech oder
vorteilhafter vor der Lagerung mit CaO oder NaOH
neutralisiert; neutral korrodiert es Eisen nicht.
Die Übergangstemperatur des über die Kolonne
destillierenden Produktes, welches annähernd
35 - 40% H_2O enthält, liegt bei etwa 57°C . - je nach
Spritzgehalt tiefer oder höher -, die Sumpftemperatur
in den Umlaufverdampfern bei etwa 110°C . Der genügend
großer Abtriebskräfte reicht ein ca. 0,2-facher Rück-
lauf aus. Der mit automatischer Steuerung aus-
gestattete Sumpf läuft heiß durch elektrische
pumpen und Vorwärmer in die Kolonne, der Rücklauf
dienenden Kolonne. Sie hat ebenfalls 30 Böden
von 500-mm Abstand und 3 m Durchmesser. Die Übergang-
temperatur des abdestillierenden Wassers ist ca. 100°C .

1050

50°/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 Erhitzung des Butylenglykols zu Qualitätsminderung des Reinformproduktes führt. Die Übergangstemperatur liegt bei 115 - 116°/20 mm Hg, die Sumpftemperatur bei 130°/100 mm Hg. Schkopau fährt einen ca. 0,2-fachen Rücklauf. Das Destillat wird über Ovalradzähler und Meßdose als Reinbutylenglykol in das Tanklager gepumpt. Der Umlaufverdampfer ist durch Einschaltung von Pumpen mit Zwangsumlauf ausgestattet. Alle Teile, die mit dem Sumpf in Berührung kommen, neigen etwas zu Veralkung, weshalb regelmäßige Umstellung auf eine Reservekolonne erfolgen muß (durchschnittlich alle 2 - 3 Monate). Normales Eisen ist wegen Korrosion für den mit Zwangsumlauf versehenen Umlaufverdampfer nicht zu benutzen, dagegen chromierter Stahl. Der sehr sähflüssige Kolonnenrückstand, welcher höhere Alkohole und Kondensationsprodukte enthält, wird durch behelste Leitungen diskontinuierlich abgelassen und mit Kolbenpumpen weggefördert.

Das Baumaterial der ganzen Destillationsanlage ist Eisen. In allen Kolonnen, namentlich der ersten, findet eine allmähliche Verkiesung der Reinstellen statt, die durch die geringen, wohl teilweise mit

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

Spezielles aus dem Betrieb:

Beispiel eines Betriebszustandes der Kolonne II

Temperatur Ausgang Vorwärmer 60° (Niederdruck-Dampfheizung)
im Umlaufverdampfer 112° (Hochdruck-Dampfheizung)
an Kolonnenkopf 80°
Spez. Gew. des Destillates bei 15° 0,908

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

Beispiel eines Betriebszustandes der Wasserkolonne II

Temperatur Ausgang Vorwärmer 81° (Kondensatheizung)
im Umlaufverdampfer 156° (Hochdruck-Dampfheizung)
im 7. Boden 94°
im 9. Boden 95°
im 13. Boden 50°
im Kolonnenausgang 50°
Vakuum oben 88 mm Hg
unten 150 mm Hg

In der Wasserkolonne erfolgt eine saubere Wasserabtrennung vom Butylenglykol nur bei den für die Kolonne angegebenen Vakuumverhältnissen, die in der Praxis mit dem Kondensator-Kühlwasser einreguliert werden.

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

Beispiel eines Betriebszustandes der Reinbutylenglykolkolonne 2:

Temperatur Ausgang Vorwärmer	168 $^{\circ}$ (Hochdruck-Dampf-Heizung)
in Umlaufverdampfer	184 $^{\circ}$ (Hochdruck-Dampf-Heizung)
in Kolonnensumpf	178 $^{\circ}$
in Kolonnenkopf	115 $^{\circ}$
Vakuum oben	20 mm Hg
unten	95 mm Hg

Der Sumpf der Reinbutylenglykolkolonne wird bis 15 - 20% Butylenglykolgehalt ausdestilliert. Es tritt hier eine starke Verkrustung der Heizflächen 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 Refraktionkurve, 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 Klumpumpen und Dampfstrahler erzeugt. Umlaufendes

Wasser kann zur Speisung der Elmopumpen nicht verwendet werden, da die mit den Brüden abziehenden Aldehyddämpfe zur Verharzung neigen. Die Laufräder der Elmopumpen müssen wegen der Essigsäurekorrosion aus Bronze sein.

Die analytische Betriebsüberwachung der Butylenglykoldestillation besteht im Wesentlichen aus:

- a) wöchentlicher Rohbutylenglykolanalyse auf Acetaldehyd, Acetal, Ester und Crotylalkohol (Acetal auf Dimethylacetal, Ester auf Äthylacetat hinweisen);
- b) täglicher Vapourbestimmung des Destillats der Tiefsiedende-Kolonne 1 (vorteilhaft gelegentlich nach Fischer, Angew.Chem. 1935, 394) und gelegentlicher Analyse des Destillats auf Acetaldehyd, Acetal, Ester, Crotylalkohol und Methylamin;
- c) täglicher Analyse des Reinbutols auf Aldehyd, Acetal, Ester, Crotylalkohol und Wasser (Wasser kann hier nach der Azeotropmethode bestimmt werden) und Siedeanalyse;
- d) täglicher Butolbestimmung im Rückstand der Kolonne durch Siedeanalyse und Untersuchung des Brechungsindex der Fraktionen, ferner gelegentlicher Acetal- und Crotylalkoholbestimmung.

Reinheitsgrad des Reinbutylenglykols:

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

Spritdestillation

Das Destillat der erwähnten Tiefsiedende-Kolonne 1 wird in kontinuierlich arbeitenden Kolonnen weiter-

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

- 4) Acetaldehyd,
- 5) Sprit rein,
- 6) Butolacetal.

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

- 7) Butanolvorlauf (Sprit und Butanol),
- 8) Butanol-Acetrop (die Kolonne wird auf acetropische Entwässerung gefahren),
- 9) Butanol rein.

Der Sumpf 9 besteht aus einem Gemisch von Butanol, Hexanol, Butylenglykol und höher siedenden; er wird gesammelt und in einzelnen Anlässen diskontinuierlich weiter fraktioniert.

Das Destillat der Tiefsiedende-Kolonne 1 wird also in Kolonne 4 von Acetaldehyd befreit. Die Kolonne hat 60 Böden von 300 mm gegenseitigen Abstand und 1,50 m Durchmesser. Die Menge an Destillat ist sehr gering - etwa 500 ltr/Tag bei 5 - 10 m³ Durchgang durch den Kolonnensumpf -, denn es muß hier nur Aldehyd abgetrieben werden, damit die Spritqualität nicht verschlechtert wird. Der Rücklauf ist, bezogen auf das Destillat, dementsprechend hoch, nämlich etwa 15-fach. Die Übergangstemperatur liegt durchschnittlich bei 70 - 72°, die Sumpftemperatur bei 35°. Die Kolonne ist für 1 Atü Betriebsdruck gebaut, es wird aber bei der genannten Übergangstemperatur bei normalem Kolonnendruck ein Gemisch von 20% Acetaldehyd + 80% Sprit destilliert. Eine weitere wichtige Aufgabe der Kolonne 4 besteht in der Abtreibung der Säure,

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

Der heiße Sumpfablauf aus Kolonne 4 fließt in ein Rührgefäß, in dem er durch Zugabe von 1,2 - 2% (bezogen auf Rohspritzeingang) NaOH 50%ig alkalisch gemacht wird. Von hier drücken Kreiselpumpen das Produkt von unten in den unter 1,2 Atü stehenden ~~Dampfverkocher~~ einen 14 m hohen Eisenzylinder von 1,4 m Durchmesser, der keine Einbauten hat. Hier erfolgen Esterveresterung und Aldehydverharzung. Das verseifte Produkt wird oben aus dem Verkocher entspannt und spritzt auf den 10. Boden der sich sofort anschließenden ~~Reinspritz-~~ Kolonne (Kolonne 5). Sie hat gleichfalls 60 Glockenböden (300 mm Abstand), aber 3 m Durchmesser und ergibt bei 77° Übergangstemperatur und ca. 3,5-fachen Rücklauf einen vollkommen typgerechten Reinsprit mit 94% C_2H_5OH .

Der bei etwa 95° kochende Kolonnensumpf, der mit Umlaufverdampfer und automatischer Stundregelung ausgerüstet ist, geht in das obere Drittel der Raschigringskule der Butolacetalkolonne (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 so an eine Glockenbodenkolonne angesetzt ist, daß die abdestillierenden Dämpfe aus der Raschigringskule in die dorthin in Schkopau mit 20 Böden ausgerüstete Kolonne strömen. In der Raschigringskule wird durch Einblasen von Wasserdampf die Emulgierung und Abtrennung der aus der alkalischen Druckverkochung stammenden Harze bewirkt (Harz-Wassergemisch geht über eine Absitzgrube in den Kanal weg).

Die Glockenbodenkolonne trennt das bei 57° siedende
Butylacetal-Azeotrop von demjenigen des Wassers (100°)
und des höher siedenden Restes. Das hochsiedende
Butanol wird, wie bereits kurz erwähnt, in 2 weiteren
Kolonnen aufgearbeitet. Kolonne 7 trennt Wasser
(Sprit + sek. Butanol) bei 57° Kopf- und 75° im
Sumpftemperatur ab. Kolonne 8 arbeitet bei 50°
Kopf- und 117° Sumpftemperatur, wobei das im Sumpf
siedenden Wasser abgetrennte gesamte Wasser-Butanol-
Gemisch als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt wird.
Kolonne 9 trennt Reinbutanol mit dem Rücklauf 117°
von höher siedenden.

Werkstoffmäßig bildet die Spritdestillation einen
wesentlichen Bestandteil. Hauptmaterial ist gewöhnliches
Flusseisen. Nur die Acetaldehydkolonne 4 ist aus Kupfer-
eisen. Geistrehr, Flüssigkeitsleitungen sind aus
für das Destillat dieser Kolonne sind aus chlorini-
ertem Eisen oder Aluminium.

Spezialien aus dem Betrieb

Zur Aminabtreibung muß, wie bereits erwähnt, der
Zugang zu Kolonne 4 schwach alkalisch gemacht werden.
Das Destillat der Aldehydkolonne 4 darf nicht
zur Verwertung des Rohaldol zu chemischer Hydrolyse
wieder zugegeben werden, weil es die Leber des Menschen
chlorierten und hydrierten Kohlenwasserstoffen und dem
Acetylengasreinigung enthält. Es wird in der
Fern durch getrennte Hydrierung aufbereitet. Der
Sumpf der Kolonne muß nichtalkalisch sein. Im Sumpf-
ablauf stehende Rührgefäße, wenn möglich mit Wasser
kühler angehängt, dient zum Alkalisieren des Sumpfes.
Anstelle von KW kann hier evtl. auch Wasser verwendet
werden. Die Lauge wird mit einer Zinklösung abge-
drückt.

Die Innentemperatur in dem mit Wasser gefüllten
beheizten Druckverdichter liegt bei 120 - 130°C.
Spritzkolonne arbeitet unter normalem Atmosphärendruck
(1 kg an Dampf). Die Sumpftemperatur in der Kolonne
beträgt etwa 95 - 98°C (Reinigung erfolgt mit
Dampf), der MASH-Gehalt des Sumpfes wird
titrimetrisch verfolgt; er soll möglichst nicht über
3% ansteigen, weil sonst Mineralöl und Wasser
zugemischt werden. Gegebenenfalls wird zur Vermeidung
des MASH offener Dampf in den Sumpf geleitet.

Die normalen Temperaturen der Raschigschulen in der
Butylacetalkolonne liegen bei 101°C in Dampf und bei
98°C in Übergang. Die mit 60 Böden ausgestattete
Blockenbodenkolonne für Butylacetal hat 11 Böden
vorläufig weniger Böden, weshalb die Abtrennung von
Acetal von Butanol, die an sich für die Nachhydrierung
erwünscht ist, noch unvollkommen ist. Das abtrennende
übergende Butylacetal trennt sich nach der Emulsi-
on in einem Scheidegefäß in Wasser und Butylacetal
(vom spez. Gew. 0,925 - 0,923 bei 20°C). Der Rücklauf
in die Kolonne wird mit dem gesamten H₂O-Anteil und
einem Teil des Butylacetals gefahren.

Das aus dem Sumpf der Kolonne ablaufende wässrige
Rohbutanol trennt sich in einem Scheidegefäß von
Wasser - das Wasser geht in den oberen Teil der
Raschigschule zurück - und wird dann nach der Lagerung
im 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; sie enthält außerdem noch etwa 20% Wasser,
3% Crotylalkohol, 5% Hexanol und 10% Butylacetal.
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 92° 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 gesammelt 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 $117 - 120^{\circ}$ 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 im 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 Hydroxylaminoxymethyl-~~hydroxylamin~~
25 cm³ dest. Wasser

einpipettiert.

Nach 1-stündigen Stehen in geschlossener Röhre wird mit Natrienlauge n/2 zurücktitriert. Indikator Bromphenolblau. Zuerst mit langer Überlängung bis deutlich blau, dann Überschuss zurücktitrieren mit Salzsäure n/2, ist wie folgt zu korrigieren:

1) Ein Gemisch von

25 cm³ Hydroxylaminlösung und
25 cm³ Wasser

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

2) 10 gr Reinaldol werden mit 90 cm³ Wasser verdünnt, die Lösung mit Salzsäure n/2 titriert. Indikator Bromphenolblau. V_{10} des gefundenen Verbrauchs ist dem Werte des Hauptversuches anzuzählen. (Ist das Reinaldol sauer, so wird mit Natrienlauge n/2 titriert und V_{10} des Verbrauchs vom Wert des Hauptversuches abgezogen.)

Der korrigierte Verbrauch an Natrienlauge 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 im Aufhäuser-Apparat, dessen Auffanggefäß 10 cm³

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 Kieselsol, 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 vollgebogen haben, werden die Siebkästen herausgezogen, abtropfen gelassen und die Abnahme der Lösung im Behälter 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 im Luftstrom auf 240° erhitzt, bis die Abgase kein Ammoniak mehr enthalten. Zum Schluß wird auf eine Korngröße von 1,5 bis 3,5 mm ausgeleibt.

Analysenvorschrift für Butylenglykol.

Vorproben (für Rohbutylenglykol aus der Hydratierung)

1) Bestimmung des p_H :

Im 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 Erlennmeyer 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 Bronzahl:

150 gr Rohbutol werden in einem Fraktionierkolben der Destillation unterworfen, bis im 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 Bron zeigt. Nach 3 Minuten stehen bei 0° wird dieser Überschuss nach Zusatz von 1 - 2 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung und Stärkelösung (gegen Ende) mit n/10 Thiosulfat zurücktitriert.

1073

Insgesamt zugegebene cm^3 Bromlauge - cm^3 Thio-sulfat
= verbrauchte cm^3 Bromlauge.

Der Verbrauch an cm^3 Bromlauge ist die Bromzahl.

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

Bestimmung der Zusammensetzung des Rohbutols durch Destillation.

Apparatur:

Durch Ölbad geleiteter 2 ltr Rundkolben mit seitlichen Stutzen zur Einführung von Thermometer oder Siedekapillare. Mit Raschigringen 5 x 5 gefüllter Destillieraufsatz von 20 cm Länge und 3 cm l.W. Absteigender Kugelkühler mit Vakuumverteiler. Mit Kohlensäure gekühltes Ausfriergefäß.

Gang der Analyse:

1800 gr Rohbutol (s.B. Zweitagesdurchschnitt einer Kanne) 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. Diese werden 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 Vakuumvorlage, 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 scharfes Trocknen mit Kaliumkarbonat vom 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 Durchhalskolben mit Widmerspirale) in drei Fraktionen sortiert.

- 1) Der von 78 - 90° übergehende Anteil ist wasserfrei noch 9 - 11 % Wasser enthaltender Spirit, dessen Wassergehalt bei 15° durch Spindeln ermittelt wird. Der Wassergehalt kann aus der Tabelle: Dichte von Alkohol-Wassergemischen im Chemikerkalender abgelesen werden. Er wird dem Gewicht des angesetzten Wassers zugezählt. Diese Summe ist der Gesamtwassergehalt des Rohbutols. Der Gehalt des Rohbutols an wasserfreiem Spirit ergibt sich analog aus dem Gewicht des Destillates von 78 - 90°, vermindert um seinen Wassergehalt.
- 2) Der von 90 - 118° übergehende Anteil wird als Butanolgehalt des Rohbutols gewogen. Darin befinden sich je nach Alter und Aktivität des Kontaktes 1 - 6 % Crotylalkohol, der wie folgt bestimmt wird:
Ca. 2 gr Butanol (auf Hundertel gr genau) werden eingewogen, mit 10 cm³ Kiewasser verdünnt und nach Zugabe von 6 cm³ konzentrierter Salzsäure mit 2/10 Bromatbromatlösung in gleicher Weise titriert, wie angegeben unter Bestimmung der Branzahl beschrieben.
1 cm³-Bromat-Bromatlösung = 0,0096 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 Rückstandes im Rohbutol

Das nach der Vakuumdestillation des Wassers zurückgebliebene Butol wird gewogen und 100 gr davon in einem 150 cm³ Rundkolben (mit seitlichen Stützen für die Siedehülse) im Ölpumpenvakuum destilliert. Ein leerer Destillierapparat von 7 cm Höhe und 2 cm I.V. verhindert das Überspritzen von Flüssigkeit aus dem Sumpf in den Kähler. Der Kolben taucht zu 2/3 in ein Ölbad. Bei einem Vakuum von 0,8 mm geht der Hauptteil des Butols bei 78-80° über.

1. 100 - 1000

2. 200 - 1000

3. 300 - 1000

4. 400 - 1000

5. 500 - 1000

6. 600 - 1000

7. 700 - 1000

8. 800 - 1000

9. 900 - 1000

10. 1000 - 1000

11. 1100 - 1000

12. 1200 - 1000

13. 1300 - 1000

14. 1400 - 1000

15. 1500 - 1000

16. 1600 - 1000

17. 1700 - 1000

18. 1800 - 1000

19. 1900 - 1000

20. 2000 - 1000

21. 2100 - 1000

22. 2200 - 1000

23. 2300 - 1000

24. 2400 - 1000

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 sieht 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 Gekörner vollständig bedecken. Sobald sich die Gekörner vollgesogen haben, werden die Siebkästen herausgezogen, abtropfen gelassen und die Abnahme der Lösung im Behälter 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 Schachtelofen gefüllt und im Luftstrom auf 240° erhitzt, bis die Abgase kein Ammoniak mehr enthalten. Zum Schluß wird auf eine Korngröße von 1,5 bis 3,5 mm ausgeleibt.

Analysenvorschrift für Butylenglykol

Vorproben (für Rohbutylenglykol aus der Hydrierung)

- 1) Bestimmung des p_H :
Im 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 Erlenmeyer 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 im 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 Ende) mit n/10 Thiosulfat zurücktitriert.

1055

Insgesamt zugegebene cm^3 Bromlauge - cm^3 Thioacetat
= verbrauchte cm^3 Bromlauge.

Der Verbrauch an cm^3 Bromlauge ist die Bromzahl.

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

1075

Bestimmung der Zusammensetzung des Rohbutols durch Destillation.

Apparatur:

Durch Ölbad geheizter 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 l.W. Absteigender Kugelhühler mit Vakuumverteiler. Mit Kohlensäure gekühltes Ausfriergefäß.

Gang der Analyse:

1800 gr Rohbutol (s.B. Zweitagesdurchschnitt einer Kanne) 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. Diese werden 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 Vakuumvorlage, 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 scharfes 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 Durchhalskolben mit Widmerspirale) in drei Fraktionen zerlegt.

- 1) Der von 78 - 90° übergehende Anteil ist normalerweise noch 9 - 11 % Wasser enthaltender Spirit, dessen Wassergehalt bei 15° durch Spindeln ermittelt wird. Der Wassergehalt kann aus der Tabelle: Dichte von Alkohol-Wassergemischen im Chemikerkalender abgelesen werden. Er wird dem Gewicht des ausgelesenen Wassers zugezählt. Diese Summe ist der Gesamtwassergehalt des Rohbutols. Der Gehalt des Rohbutols an wasserfreiem Spirit ergibt sich analog aus dem Gewicht des Destillates von 78 - 90°, vermindert um seinen Wassergehalt.
- 2) Der von 90 - 118° übergehende Anteil wird als Butanolgehalt des Rohbutols gewogen. Darin befinden sich je nach Alter und Aktivität des Kontaktes 1 - 6 % Crotylalkohol, der wie folgt bestimmt wird:
Ca. 2 gr Butanol (auf Hundertel gr genau) werden abgewogen, mit 10 cm³ Eiswasser verdünnt und nach Zugabe von 6 cm³ konzentrierter Salzsäure mit 2/10 Bromatbromatlösung in gleicher Weise titriert, wie unter Bestimmung der Brenzahl beschrieben.
1 cm³-Bromat-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 Kaliumtartrat enthält). Sie wird als höhere Alkohole gewogen.

Bestimmung des Rückstandes im Rohbutol.

Das nach der Vakuumdestillation des Wassers zurückgebliebene Butol wird gewogen und 100 gr davon in einem 250 cm³ Rundkolben (mit seitlichem Stativ für die Siedepille) im Ölpumpenvakuum destilliert. Ein leerer Destillierapparat von 7 cm Höhe und 2 cm I.V. verhindert das Überspritzen von Flüssigkeit aus dem Sumpf in den Kähler. Der Kolben taucht zu 2/3 in ein Ölbad. Bei einem Vakuum von 0,8 mm geht der Hauptteil des Butols bei 77-80° über.

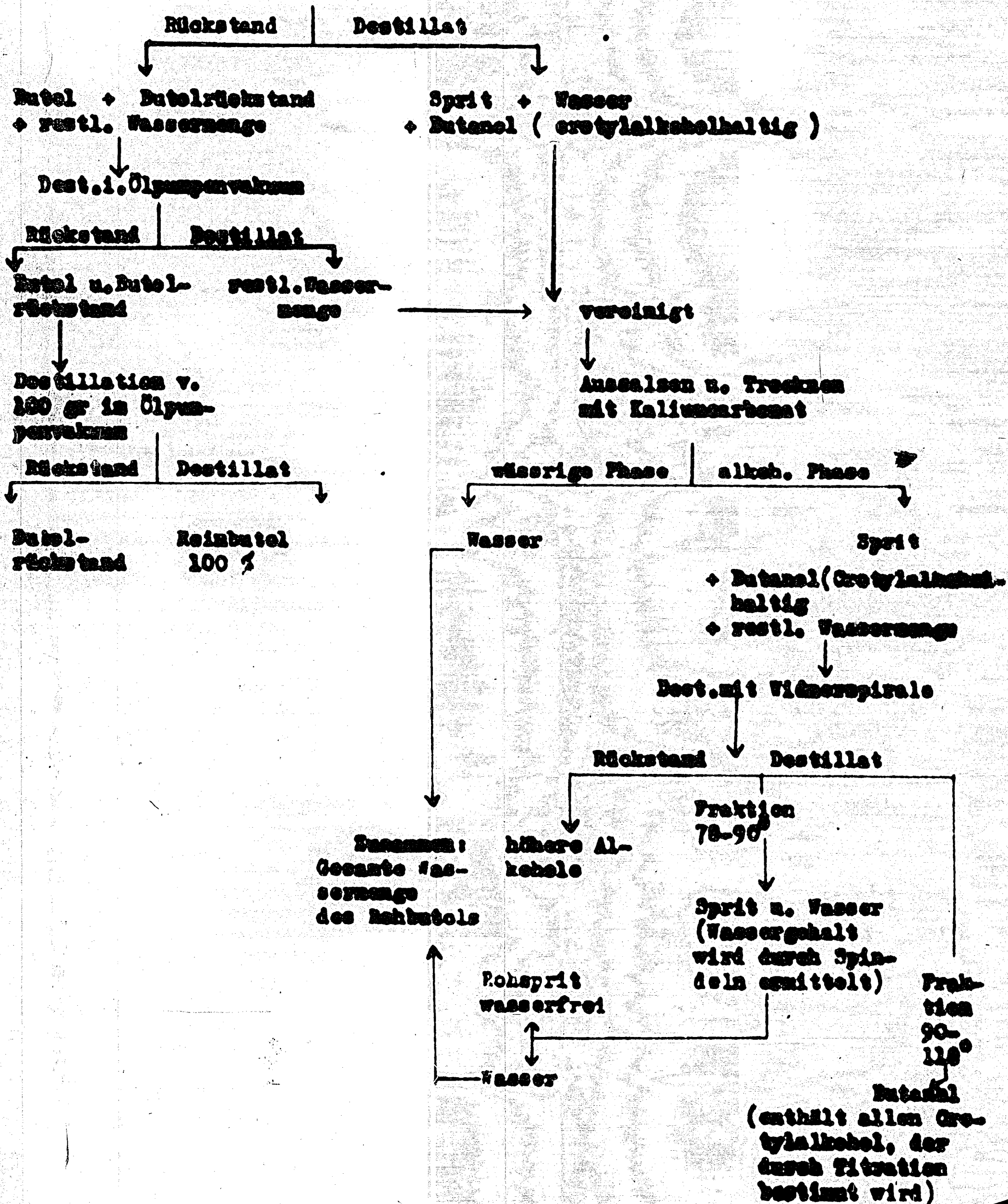
Anhang: Sendervorschriften.

Die Übadtemperatur wird nach Maßgabe der Destillationsgeschwindigkeit (1 Tropfen/Sec.) bis auf 150° gesteigert. Nach Erreichen dieser Temperatur wird 1 - 2 Minuten später abgestellt. Das im Kolben verbliebene milchweiße, gelbbraune Harz wird auf Hundertel gr genau gewogen und mit die gesamte Menge wasserfreies Rohbutol umgerechnet. Die so erhaltenen gr werden in % der Gesamtmenge von 1000 gr ausgedrückt, was in gleicher Weise für Spirit, Wasser, Butol und Butanol geschieht.

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

Einwage: 1500 gr Rohbutel

Destillation bei Atmosphärendruck



Spez. Gewicht von Acetaldehyd (techn.)

in Abhängigkeit von der Temperatur

spez. Gewicht

15°C

0,865

0,820

0,815

0,810

0,805

0,800

0,795

0,790

0,785

0,780

0,775

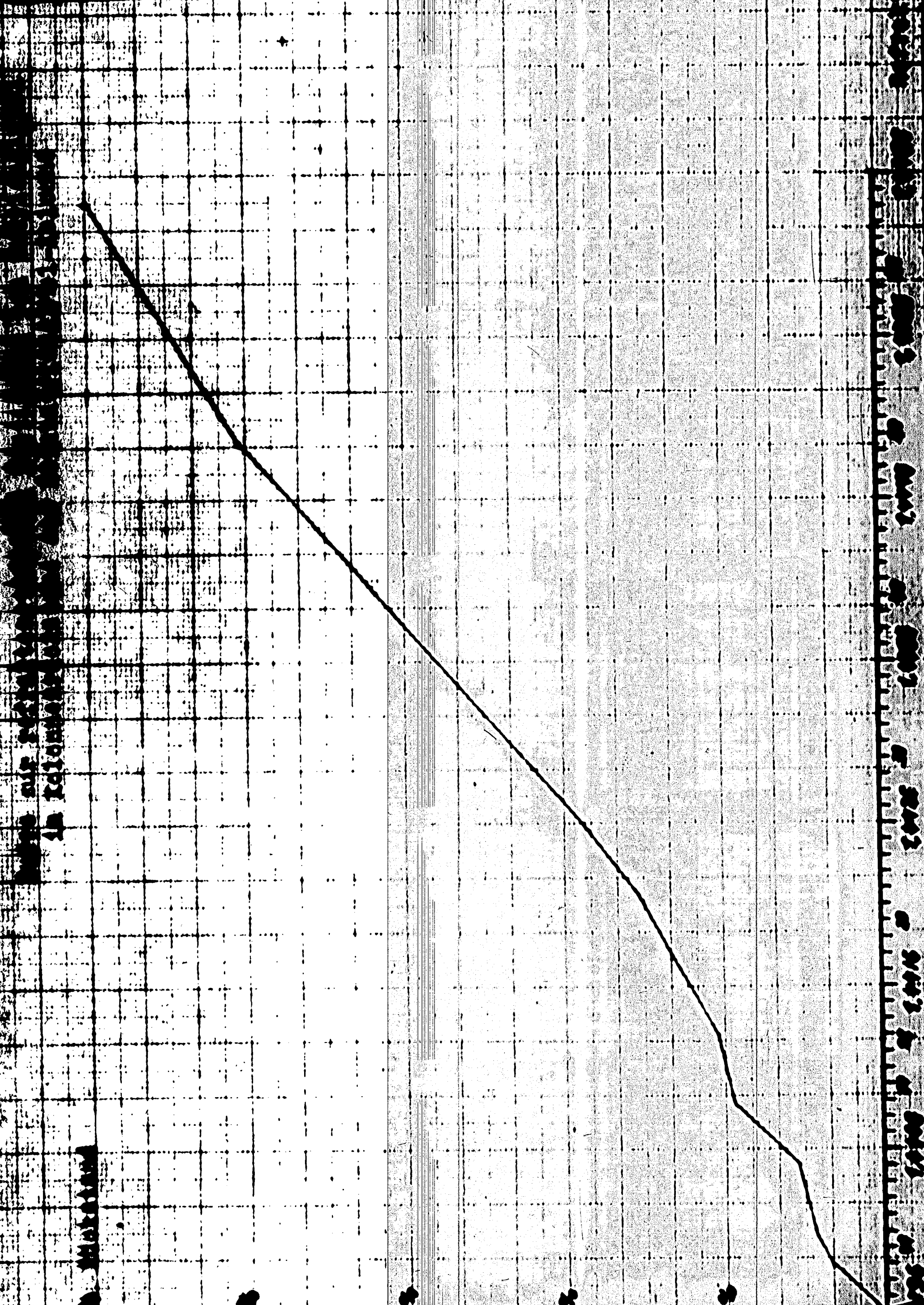
0,770

... 11. 10. 1936

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

S

1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030



1. Teil

1900

1901

1902

1903

1904

1905

1906

1907

1908

1909

1910

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

1937

1938

1939

1940

1941

1942

1943

1944

1945

1946

1947

1948

1949

1950

1951

1952

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

1974

1975

1976

1977

1978

1979

1980

1981

1982

1983

1984

1985

1986

1987

1988

1989

1990

1991

1992

1993

1994

1995

1996

1997

1998

1999

2000

2001

2002

2003

2004

2005

2006

2007

2008

2009

2010

2011

2012

2013

2014

2015

2016

2017

2018

2019

2020

2021

2022

2023

2024

2025

2026

2027

2028

2029

2030

Zähigkeit
in Centipoise

Spez. Gewicht

Zähigkeit u. spez. Gewicht von Butylenglykol.

in Abhängigkeit von der Temperatur.

Werte nach Messung von Dr. Schick.

CP	Spez. Gewicht	Kg/L
460	1,080	
420	1,070	
400	1,060	
380	1,050	
360	1,040	
340	1,030	
320	1,020	
300	1,010	
280	1,000	
260	0,990	
240	0,980	
220	0,970	
200	0,960	
180	0,950	
160	0,940	
140	0,930	
120	0,920	
100	0,910	
80	0,900	
60	0,890	
40	0,880	
20	0,870	

Zähigkeit

Spez. Gewicht

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