

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

Auf der höchsten Stelle des Aldolisators befinden sich eine Entlüftung so wie eine Belüftung (Ventil) mit 5 m Wasserstaule-Stickstoff sowie ein Anschluss von 5 atü Stickstoff.

Der Ablauf des aldolisierten Produkts erfolgt automatisch durch einen Siphon mit Überlauf, der auf die oberste Bühne des Anleuderhauses führt.

Durch eine Butol- $H_2O$ -Begleitleitung kann das Produkt auf  $30^\circ$  aufgewärmt werden, da man die Erfahrung gemacht hat, dass die Kristalle von  $H_2PO_4 / K_2HPO_4$  sich am besten bei dieser Temperatur abscheiden.

Das Neutralisationsgefäss besteht aus V2A, fasst 200 l und ist mit einem Blattrührer ausgerüstet. Durch kontinuierliches Zuführen etwa 30%iger  $H_3PO_4$  wird auf ein scheinbares  $pp$  von 0,0 eingestellt. Erhöht <sup>nennlich</sup> die Konzentration an Wasser, so erhält man das rechte pH, das etwa bei 9 liegen dürfte. Der Neutralisationsvorgang wird durch Tüpfeln mit Bromkresolgrün kontrolliert.

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

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

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

Der Aldolisator wird in der Weise angerahren, dass man mit Stickstoff spült und dann mit Acetaldehyd füllt. Man gibt Lauge zu, die einerseits den Zweck hat, die vorhandene Essigsäure zu neutralisieren und andererseits den sogenannten Normaltitel einzustellen. Man versteht darunter den Verbrauch von 0,3 cm<sup>3</sup> N/1 Salzsäure auf 10 cm<sup>3</sup> Aldolisatorinhalt. Schkopau und Hüls arbeiten mit Kalilauge, Az. hat die Absicht, später auf Natronlauge überzugehen, weil die Leistung des Aldolisators dadurch angeblich auf das Doppelte gesteigert wird und das Phosphat sich leichter abscheidet. Die Neutralisation erfolgt in diesem Falle gleichfalls durch Phosphorsäure zu Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Die frühere Ansicht, dass sich dieses Phosphat bei 30° schleimig und in der Betaform abscheiden würde, sind nicht zutreffend. Das Phosphat kann nach seiner Wäsche mit Acetaldehyd ohne weiteres in der Butadien-Kontaktfabrik eingesetzt werden.

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

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

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

Bei Ausfall des Kühlwassers muss man sofort aus einem bereitstehenden Gefäß die zur Neutralisation berechnete Menge Essigsäure langsam eindosieren, um ein Hochgehen des Aldolisators zu vermeiden.

Bei Ausfall des Kühlwassers ist es ratsam, mit Hilfe der aus dem Aldolisator befindlichen 5 atü Stickstoffleitung den gesamten Aldolisatorinhalt ablaufen zu lassen, da sonst Verharzungen eintreten, die eine umständliche und gründliche Reinigung der Apparatur erfordern würden. Zu diesem Zweck befindet sich unter jedem Aldolisator eine Tasse, welche die Reaktionslösung aufnehmen kann. Die Tassen besitzen einen Ablauf zu einer Katastrophengrube von 100 m<sup>3</sup> Inhalt.

Die Zusammensetzung des Ablaufs (Sko.) wird wie folgt angegeben:

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

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

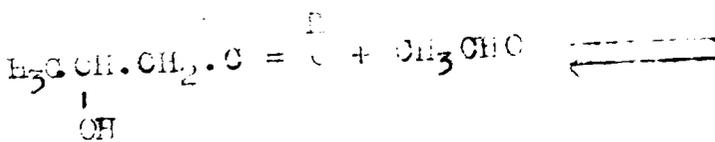
Auch aldolhaltiges Phosphat ist noch verwertbar zur Düngezwecke, wenn man es mit gebranntem Kalk vermischt (Anschauren).

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

Hilf macht Versuche, die Lauge durch CO<sub>2</sub> zu neutralisieren. Es wurde dann voraussichtlich Bicarbonat anfallen.

Reinaldol.

Das Reinaldol wird aus einer Destillationsanordnung zur Zweck hat, die Hauptmenge des Acetaldehyds aus der Mischung mit Aldol abzudestillieren. Geht man darüber hinaus, so führt dies zur Bildung von Rückstand und Protonaldehyd. Der Aldolkolonne ist eine Spaltung der Verbindung in zwei vorliegenden Verbindungen von Aldol und Protonaldehyd. Protonaldehyd bei Temperaturen von 30-40°C.



Aldol + Acetaldehyd



Methyl-, Ethyl-, Propyl-  
-Dioxan.

muss äußerst gewissenhaft durchgeführt werden durch Erhitzen definiertem Temperaturen, eines bestimmten Druckes und Erweitern im Durchlaufverdampfer der Aldolkolonne.

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

Die Molllösung wird vor der Destillation nochmals filtriert und sodann auf den achten bzw. zehnten Boden der Kolonne aufgegeben. Die Temperatur in der Kolonne wird so gehalten, dass der 5. Boden von unten 30° anzeigt. Bei Überschreitung dieser Temperatur tritt Wasser im Acetaldehyd auf. Der Rücklauf ist nur gering, etwa 2,5-fach. Der Kolonnendruck ist von der Kühlwassertemperatur abhängig und kann im Sommer bis auf 0,75 atü ansteigen. In Hülls vermeidet man derartige Drucksteigerungen durch Einsatz von Kaltwasser für die Kondensatoren. Um eine Anreicherung von Inertgas zu vermeiden, die den Druck noch weiterhin steigern würde, wird kontinuierlich eine geringe Menge Gas entlüftet.

Der 120° Reissablauf wird in dem sogenannten Kalt-Warm-Mischge-  
Wässer mit Hilfe von Kaltaldol und Wasser vermischt, anschliessend  
in einem Wasserkühler heruntergekühlt und dann in den Tanklager.  
Der Wasserzusatz wird so bemessen, dass die Mischung etwa 1-20 %  
Wasser enthalten sind. Diese Menge ist wichtig für die anschliessenden  
Reaktion, in der ohne diesen Wasserzusatz hauptsächlich die Croton-  
aldehyd- und Butanalbildung vermerkt wird. Bevor das Aldol in das  
Tanklager kommt, wird ihm durch Schwinghebelpumpen etwas zugesetzt,  
so dass sich ein pH von 6 einstellt. Die Molllösung neigt stark  
zur Nachsäuern, da durch die im Stickstoff enthaltene Sauerstoff-  
mengen ständig eine Oxydation zu Essigsäure stattfindet. Diese Oxy-  
dation wird begünstigt, wenn in dem Acetylen, wie z.B. in Hülls, hö-  
here Acetylene oder Acetylenverbindungen enthalten sind. Andere Ne-  
benreaktionen des Aldols erkennt man an Braun- oder Bläufärbungen der  
Lösung. Die braune Färbung ist auf Bildung von Polymeren zurückzuführen  
deren höhere Zähigkeit deutet auf Oktantetrool oder Hexantriol, i.H.  
deren Aldehydverbindungen, hin. Bei längeren Ständen bildet sich auch  
Paraldol, das leicht kristallisiert. Durch Erwärmen auf 50-60° und  
Verdünnen mit Wasser kann das Paraldol wieder absorbiert und  
zum Verschwinden gebracht werden. Steigert man den Crotonaldehyd-  
gehalt auf mehr als 4 %, so bildet sich ein Paraldol (nach Erfah-  
rungen Hülls).

Es sei noch erwähnt, dass sich die Blockenböden bzw. die Bödenabläu-  
fe und Unlaufverd. durch Ausscheidung von Natriumphosphat gelegent-  
lich verstopfen, so dass auf die Reservokolonne umgeschaltet werden  
muss.

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

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

Vers. Akten. Orig. Herrn Dr. Meier  
I.            Herrn Dr. Pistor  
II.          Herrn Dr. Schüller

war die Flüssigkeitsverteilung in Reaktionsschicht wieder nicht befriedigend. Deshalb wurden die Kieselkornstränge nochmals erschaffen und daraus eine körnige Masse von unregelmäßiger Form (siehe Teil 1, Kiesel-säuresplitt), die dann unseren Anforderungen entspricht.

### Kontaktprüfung.

Der Kontakt muß deshalb gut durchentwässert sein. Die äußere Schicht des Innere des Kontaktkorns muß durch die äußere Schicht durchdrungen sein, weil verbleibendes Kupferoxyd durch die äußere Schicht durchdrungen einwirkt. Die Prüfung, die Durchentwässerung, kann leicht in einer Schüttelbombe ausgeführt werden: Der Kontakt wird mit Wasser in der Schüttelbombe getränkt, Kontakt ist ca. 10% zu erwarten und wird dann die Menge fest, die durch die äußere Schicht durchdrungen ist freigesetzt lassen. In ähnlicher Weise kann die Durchentwässerungsaktivität des Kontaktes durch die in der Schüttelbombe durchdrungenen Hydromenge festliegen.

In der 1. Tabelle sind nun noch einige weitere Versuche mit dem fertigen Kontakt vorgenommen und deren Ergebnisse in den nachfolgenden Tabellen festgelegt worden.

Prüfung des Katalysator-Unterschieds.

Gehalt an Wasser

#### Siebanalyse

Anteil von ... unter ...

#### Teilchenzahl

Werte

Wasseraufnahme

Reaktivitäten

### Entwicklungsbericht

Anteil ...

Der Wert für die Wasseraufnahme gibt an, wie viel Wasser in 100 g Kontakt aufgenommen wird, das festzustellen das Verhalten von Wasser zum Kontakt. Diese Werte verlaufen meist ... es nun so, daß höhere Wasseraufnahme auf ... bedeutet, sodaß man damit etwas über die chemische Brauchbarkeit aussagen kann. Ist jedoch die Wasseraufnahme zu hoch, kann bedingt die Festigkeit. Die Festigkeit wird mit dem ... mit der Kontakt in Ofen keinen ... außerordentlich begünstigt wird. Der ... Kontakt soll nicht höher als 20% sein. Er wird in einer ... von, der Fa. ... gemessen. ... in der der Kontakt mit ... einer vibrierenden kreisenden Bewegung ...

Als letztes wird mit Hilfe der Teilchenzahlbestimmung und der Siebanalyse die Teilchengröße festgelegt, die ... auf die ... vertheilung und auf den Gaswiderstand ...



war die Arbeit der Verwaltung in dem Jahre 1910-1911  
durch die Arbeit der Verwaltung in dem Jahre 1910-1911  
durch die Arbeit der Verwaltung in dem Jahre 1910-1911

Kontakt mit...

Der Kontakt mit...  
In dem Jahre 1910-1911...  
In dem Jahre 1910-1911...  
In dem Jahre 1910-1911...

Hygiene...

In dem Jahre 1910-1911...  
In dem Jahre 1910-1911...

Ge...

...

...

...

...

...