

Auszug aus

Bunatagung auf dem Kohlhof am 29.7.1944

Referat Trieschmann

Fahrweise der Butindiolfabrikation.

.....
 Jedoch zeigte sich, dass jede Aktivierung des Acetyliens, wie sie z.B. in ausgezeichneter Weise durch die Anwesenheit von metallischem Eisen erreicht wird, eine Selbstkondensation unter Bildung des sogenannten Kuprens zur Folge hat. Zwar tritt Kuprenbildung auch ohne Anwesenheit von Aktivatoren auf, jedoch kann sie bei Reaktionstemperaturen unter 110°C und Anwendung sogenannter Kuprenverhinderer in erträglichen Grenzen gehalten werden. Der wirkungsvollste Kuprenverhinderer ist das metallische Quecksilber, dessen Anwendung wir aber zur Zeit aus physiologischen Gründen vermeiden. Wir begnügen uns mit der Anwendung von Wismutoxyd, das zusammen mit dem Kupfer in einer Menge von 3-4% auf den Träger aufgebracht wird.

Bei der relativ geringen Leistung des Kontakts war es notwendig, zu Öfen von erheblichen Dimensionen überzugehen, die uns vor die Aufgabe stellten, die Formaldehydlösung nicht nur gleichmässig im Ofenkopf auf den Katalysator aufzugeben, sondern dafür Sorge zu tragen, dass auch innerhalb des Ofens eine einigermaßen gleichmässige Verteilung der Flüssigkeit erzielt wurde. Wir haben gefunden, dass dieses Ziel in einer in erster Näherung befriedigenden Weise durch Wahl einer Berieselungsdichte von mindestens 55 Ltr./qdm und Std. erreicht werden kann, d.h. bei der in Lu stehenden Öfen von 1,5 m Durchmesser durch eine stündliche Beaufschlagung mit etwa 10 cbm.

Die geforderte Formaldehydkonzentration von 12% in Verbindung mit der angegebenen Berieselungsdichte kann auf 3 Weisen eingestellt werden.

- a) Durch Verdünnen des 30%igen Formaldehyds mit Kondensat, das an einer späteren Stelle des Gesamtverfahrens, z.B. in der Butoldestillation, wieder abdestilliert werden muss. Jedoch ist dieses Verfahren mit sehr großen Spesen verbunden.
- b) Ähnlich ungünstig liegt ein zweiter Weg, bei dem von der Butindiollösung, die wegen der notwendigen Rückführung des in kleinen Mengen gebildeten Propargylalkohols und der Abtrennung des mit dem 30%igen Formaldehyd dem Prozess laufend zugeführten Methanols sowieso abdestilliert werden muss, soviel Flüssigkeit abdestilliert wird, als für die Einstellung des 30%igen Formaldehyds auf 12% benötigt wird.
- c) Der eleganteste Weg schliesslich ist der, einen Teil des Ofenaustrages zum Verdünnen des Frischformaldehyds zu verwenden und die Destillation des Propargylalkohols und Methanols nur mit den unbedingt notwendigen Destillatmengen auszuführen. Jedoch hat auch die Butindiolrückführung, die zur Zeit in Anwendung kommt noch einen grossen Nachteil. Wie schon betont

10573/1

ist es günstig, die dem Ofen zuzuführende Formaldehydlösung auf einen p_{H} -Wert von etwa 7,0 einzustellen. Da der Butindiolanteil aber $0,02 \text{ SiO}_2$, die zu etwa 50% ~~kollektiv~~ gelöst sind, enthält, flockt bei der Neutralstellung des Zulaufs die schwer filtrierbare Kieselsäure aus. Es wird daher z.Zt. bei einem Zulauf- p_{H} von 4,5 gefahren. Wir haben erfolgversprechende Arbeiten laufen, zu Kieselsäurefreien Trägern überzugehen, die uns dann wieder ein Arbeiten beim p_{H} 7 ermöglichen.

3. Wenn man berücksichtigt, dass die Reaktion umso langsamer verläuft, je niedriger die jeweilige Formaldehydkonzentration ist, so ist es im Hinblick auf die Gesamtleistung der Anlage zweifelsohne unzweckmässig, als Rückführungsanteil eine Lösung zu verwenden, die praktisch durchvinyliert ist. Es wäre sicher vorteilhafter, die Butindiolrückführung nach Durchlaufen eines halben Ofens bereits abzuzweigen. Da ein solches Verfahren technisch schwer durchführbar ist, sind wir den aus der Abb. ersichtlichen Weg gegangen. Wir fahren also einen Teil der Öfen als sogenannte "Rückführungsöfen", den Rest als Vorvinylierungs- und Nachvinylierungsöfen.
4. Die den Produktionsöfen nachgeschaltete Propargylalkoholdestillation ist dadurch bemerkenswert, dass sie uns die Möglichkeit gibt, kleine Mengen nicht umgesetzten Formaldehyd dann gemeinsam mit dem Propargylalkohol abzudestillieren und somit erneut der Reaktion zuzuführen, wenn die Destillation unter einem leichten Überdruck ausgeführt wird. Es hat sich als günstig erwiesen, die Austräge aus den Nachvinylierungsöfen durch Senkung der Ofentemperatur absichtlich auf einen Formaldehydgehalt von 1,5% zu stellen, da die erniedrigte Reaktionstemperatur eine Erhöhung der Kontaktlebensdauer zur Folge hat.
6. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch geeignete Wahl von Acetylen-Druck und -konzentration gegeben. Die Reaktion läuft umso schneller ab, je höher der Acetylen-Druck ist, jedoch bewirkt eine Erhöhung über 6 atü nur noch eine unwesentliche Steigerung. Wenn der Druck 3 atü unterschreitet, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch ab. Im praktischen Betrieb wird am Ofenkopf ein Druck von 5 atü gehalten. Die Acetylenkonzentration soll im allgemeinen 90% nicht unterschreiten, sie wird mit der Menge des Abgases eingestellt.
8. Die Butindiolbildung wäre in der Gasphase rechnerisch mit ca 55 Kcal / Mol exotherm. Unter Berücksichtigung von Entassoziations-Verdampfungs- und Lösungswärmen errechnet sich eine Wärmetönung von 24 Kcal je Mol gebildeten Butindiols. Die Abführung dieser Wärmemenge geschieht einmal durch die zugefahrene Flüssigkeit, die mit 70-80°C in den Ofen eintritt und je nach dem Alter des Kontaktes ihn mit 100-120°C verlässt, zum anderen durch Kreisgas, das erhebliche Mengen Wasser zum Verdampfen bringt. Der praktische Betrieb zeigt, dass bei Öfen von 1,50 m Durchmesser die Temperaturen durch das Kreisgas nicht in dem errechneten Masse beeinflusst werden, d.h. Flüssigkeit und Gas nehmen nicht in vollem Umfang den gleichen Weg durch den Reaktionsraum. Wir versuchen, hier durch neuartige Verteilungsvorrichtungen weiterzukommen.
9. Die von Propargylalkohol und Methanol befreite Butindiollösung wird vor der Hydrierung noch mit Natronlauge auf das p_{H} 7,0 eingestellt. Die Einspritzung der Lauge erfolgt direkt in den heissen B-Blasenablauf. Dabei scheidet sich ein großer Teil der in der Lösung enthaltenen Kieselsäure, die adsorptiv eine Reihe anderer Verunreinigungen mitreißt, ab. Die Filtration der Ausscheidungen

1

macht erhebliche Schwierigkeiten. Da zudem auch chemisch die Neutralstellung mit Natronlauge nicht ganz befriedigt, ziehen wir in Erwägung, auf Grund sehr günstig verlaufener Laborversuche an Stelle von Natronlauge windgesichtetes Magnesiumoxyd (Hergan) zu verwenden, durch das nicht nur das P_2 in gewünschter Weise eingestellt wird, sondern vor allem eine praktisch quantitative Fällung der Kieselsäure erzielt wird.

557411

Auszug aus

Bunatagung auf dem Kohlhof am 29.7.1944

Referat Trieschmann

Fahrweise der Butindiolfabrikation.

.....
 Jedoch zeigte sich, dass jede Aktivierung des Acetyliens, wie sie z.B. in ausgezeichneter Weise durch die Anwesenheit von metallischem Eisen erreicht wird, eine Selbstkondensation unter Bildung des sogenannten Kuprens zur Folge hat. Zwar tritt Kuprenbildung auch ohne Anwesenheit von Aktivatoren auf, jedoch kann sie bei Reaktionstemperaturen unter 10°C und Anwendung sogenannter Kuprenverninderer in ertragreichen Grenzen gehalten werden. Der wirkungsvollste Kuprenverninderer ist das metallische Quecksilber, dessen Anwendung wir aber zur Zeit aus physiologischen Gründen vermeiden. Wir begnügen uns mit der Anwendung von Wismutoxyd, das zusammen mit dem Kupfer in einer Menge von 3-4% auf den Träger aufgebracht wird.

Bei der relativ geringen Leistung des Kontakts war es notwendig, zu Öfen von erheblichen Dimensionen überzugehen. Die uns vor die Aufgabe stellten, die Formaldehydlösung nicht nur gleichmässig im Ofenkopf auf den Katalysator aufzugeben, sondern dafür Sorge zu tragen, dass auch innerhalb des Ofens eine einigermaßen gleichmässige Verteilung der Flüssigkeit erzielt wurde. Wir haben gefunden, dass dieses Ziel in einer in erster Näherung befriedigenden Weise durch Tau einer Berieselungsdichte von mindestens 55 Ltr./ cm^2 und Std. erreicht werden kann, d.h. bei den in Lu stehenden Öfen von 1,5 m Durchmesser durch eine stündliche Beaufschlagung mit etwa 10 cbm.

Die geforderte Formaldehydkonzentration von 12% in Verbindung mit der angegebenen Berieselungsdichte kann auf 2 Weisen eingestellt werden.

- Durch Verdünnen des 30%igen Formaldehyds mit Kondensat, das an einer späteren Stelle des Gesamtverfahrens, z.B. in der Butoldestillation, wieder abdestilliert werden muss. Jedoch ist dieses Verfahren mit sehr grossen Spesen verbunden.
- Ähnlich ungünstig liegt ein zweites Weg, bei dem von der Butindiollösung, die wegen der notwendigen Rückführung des in kleinen Mengen gebildeten Propargylalkohols und der Abtrennung des mit dem 30%igen Formaldehyd dem Prozess laufend zugeführten Methanols sowie abdestilliert werden muss, soviel Flüssigkeit abdestilliert wird, als für die Einstellung des 30%igen Formaldehyds auf 12% benötigt wird.
- Der eleganteste Weg schliesslich ist der, einen Teil des Ofenaustrages zum Verdünnen des frischformaldehyds zu verwenden und die Destillation des Propargylalkohols und Methanols nur mit den unbedingt notwendigen Destillatmengen auszuführen. Jedoch hat auch die Butindiolrückführung, die zur Zeit in Anwendung kommt noch einen grossen Nachteil. Wie schon betont,

0742

ist es günstig, die dem Ofen zuzuführende Formaldehydlösung auf einen p_{H} -Wert von etwa 7,0 einzustellen. Da der Butindiolanteil aber $0,02 \text{ SiO}_2$, die zu etwa 50% kolloidal gelöst sind, enthält, flockt bei der Neutralstellung des Zulaufs die schwer filtrierbare Kieselsäure aus. Es wird daher z.B. bei einem Zulauf- p_{H} von 4,5 gefahren. Wir haben erfolgversprechende Arbeiten laufen, zu kieselensäurefreien Trägern überzugehen, die uns dann wieder ein Arbeiten beim p_{H} ermöglichen.

3. Wenn man berücksichtigt, dass die Reaktion etwas langsamer verläuft, je niedriger die jeweilige Formaldehydkonzentration ist, so ist es im Hinblick auf die Gesamtleistung der Anlage zweifellos unzweckmässig, als Rückführungsanteil eine Lösung zu verwenden, die praktisch durchvinyliert ist. Es wäre sicher vorteilhafter, die Butindiolrückführung nach Durchlaufen eines halben Ofens bereits abzuzweigen. Da ein solches Verfahren technisch schwer durchführbar ist, sind wir den aus der Abb. ersichtlichen Weg gegangen. Wir fahren also einen Teil der Ofen als sogenannte "Rückführungsöfen", den Rest als Vorvinylierungs- und Nachvinylierungsöfen.
4. Die den Produktionsöfen nachgeschaltete Propargylalkoholdestillation ist dadurch bemerkenswert, dass sie uns die Möglichkeit gibt, kleine Mengen nicht umgesetzten Formaldehyd gemeinsam mit dem Propargylalkohol abzuleistillieren und somit erneut der Reaktion zuzuführen. Wenn die Destillation unter einem bestimmten Vakuum abgeführt wird, es hat sich als günstig erwiesen, die Lastrate aus den Nachvinylierungsöfen durch Senkung der Reaktions-temperatur abzurufen auf einen Formaldehydgehalt von 1,5% zu stellen, da die erniedrigte Reaktionstemperatur eine Erhöhung der Kontaktleistung zur Folge hat.
6. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch geeignete Wahl von Acetylendruck und -konzentration gegeben. Die Reaktion läuft umso schneller ab, je höher der Acetylen-druck ist, jedoch bewirkt eine Erhöhung über 5 atü nur noch eine unwesentliche Steigerung. Wenn der Druck 5 atü unterschreitet, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch ab. Im praktischen Betrieb wird am Ofenkopf ein Druck von 5 atü gehalten. Die Acetylenkonzentration soll im allgemeinen 90 Prozent unterschreiten, sie wird mit der Menge des Abgases eingestellt.
8. Die Butindiolbildung wäre in der Gasphase regenerieren mit ca 20 Kcal/Mol exotherm. Unter Berücksichtigung von Dissoziations- und Verdampfungs- und Lösungswärmen errechnet sich eine Ärmetzung von 24 Kcal je Mol gebildeten Butindiois. Die Abführung dieser Ärmetzung geschieht einmal durch die zugeführte Flüssigkeit, die mit $70-80^{\circ}\text{C}$ in den Ofen eintritt und je nach dem Alter des Kontaktes ihn mit $100-120^{\circ}\text{C}$ verlässt, zum anderen durch Kreisgas, das erhebliche Mengen Wasser zum Verdampfen bringt. Der praktische Betrieb zeigt, dass bei Ofen von 1,50 m Durchmesser die Temperaturen durch das Kreisgas nicht in dem errechneten Masse beeinflusst werden, d.h. Flüssigkeit und Gas nehmen nicht in vollem Umfang den gleichen Weg durch den Reaktionsraum. Wir versuchen, hier durch neuartige Verteilungsvorrichtungen weiterzukommen.
9. Die von Propargylalkohol und Methanol bereitete Butindiollösung wird vor der Hydrierung noch mitatronauge auf das p_{H} 7,0 eingestellt. Die Einspritzung der Lauge erfolgt direkt in den Reaktionsblasenablauf. Dabei scheidet sich ein grosser Teil der in der Lösung enthaltenen Kieselsäure, die adsorptiv eine Reihe anderer Verunreinigungen mitreißt, ab. Die Filtration der Ausscheidungen

1

macht erhebliche Schwierigkeiten. Da zudem auch chemisch die Neutralstellung mit Natronlauge nicht ganz befriedigt, dienen wir in Erwägung, auf Grund sehr günstig verlaufener Laborversuche an Stelle von Natronlauge wasserhaltetes Magnesiumoxyd (Hergan) zu verwenden, durch das nicht nur das N₂ in gewünschter Weise eingestellt wird, sondern vor allem eine praktisch quantitative Fällung der Kieselsäure erzielt wird.