

1981

Firma
 Richard Avenarius,
Berlin-Charlottenburg 9.
 Kaiserdamm 24

Gr/Ba.

22. Sept. 39

Veresterung.

Wir kommen heute zurück auf Ihr Schreiben vom 10.8.39 und möchten Sie über die in diesem Schreiben aufgeworfenen Fragen vorbereitend unterrichten, um den für die nächste Woche angekündigten Besuch Ihres Herrn Dr. Ing. Avenarius möglichst nutzbringend zu gestalten. Die Frage, ob während der Veresterung ein Wasserzusatz erforderlich ist, hängt nach unseren neueren Untersuchungen von der Natur des herzustellenen Esters ab. Entsprechend der Überlegung, die Sie im Schreiben vom 26.6.39 bereits geäußert haben, stehen bei der Veresterung von *iso*-*Propylalkohol* mit Essigsäure im gebildeten Reaktionswasser genügende Wassermengen zur Verfügung, um das entstehende azeotrope Gemisch abzutreiben und es ist dabei sogar mit einem Überschuß an Wasser zu rechnen, der durch Rückführung eines kleinen Teils der oberen esterreichen Schicht des Abscheiders auf die Kolonne entfernt werden kann. Im übrigen sind diese überschüssigen Mengen an Wasser bei der Propylacetatherstellung, die nicht in azeotroper Form abdestillierbar sind, wahrscheinlich noch kleiner als es Ihrer Rechnung im Schreiben vom 26.6.39 entspricht, da entgegen unserer früher geäußerten Behauptung doch mit Sicherheit ein ternäres, azeotropes Gemisch *iso*-Propylacetat-*iso*-Propylalkohol-Wasser existiert, in dem das molare Verhältnis von Wasser zu Acetat etwas größer ist als im binären Gemisch. Wir kommen weiter unten auf diesen Punkt zurück.

Der Wasserzusatz zur Veresterungskolonne ist im Gegensatz zur Propylacetatherstellung bei der Herstellung von Butylacetat und Amylacetat erforderlich. Beim Butylacetat entsteht ein azeotropes, ternäres Gemisch von folgender Zusammensetzung:

54 Gew.-%	Ester
27. "	Alkohol
19 "	Wasser.

Die Rechnung zeigt, daß das Reaktionswasser der Esterbildung zur Bildung dieses Gemisches nicht mehr ausreicht, sodaß in solchen Fälle ein Zusatz von Wasser aus der unteren Schicht des Abscheiders kontinuierlich oder diskontinuierlich notwendig ist.

Wir haben inzwischen die Verwendungsmöglichkeit von 98-100 %iger Essigsäure in der Veresterungsapparatur geprüft und dabei gefunden, daß diese Säure ohne Bedenken anstelle von verdünnter Säure benutzt werden kann. Eine Olefinabspaltung aus den Alkoholen wurde in nennenswerter Maße nicht beobachtet. Aus preislichen Gründen werden wir es sogar vorziehen, auch in Fällen, in denen ein Wasserzusatz erforderlich ist, die 100 %ige Essigsäure beizubehalten.

Wir haben die Veresterungsapparatur in kontinuierlicher Weise in zahlreichen Versuchen weiter geprüft und im Interesse einer gleichmäßigen Zusammensetzung des Rücklaufs diesen über der Kolonne dampfförmig entnommen und erst nachträglich kondensiert. Wir erreichten damit einen wesentlich stabileren Zustand im Betriebe der Kolonne und konnten die Reaktionsverhältnisse in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis genauer als früher untersuchen. Dabei ergab sich, daß es bei der Veresterung von Propylalkohol unmöglich ist, das Destillat alkoholfrei zu halten. Bei steigendem Rücklaufverhältnis und entsprechend scharfer Fraktionierung wird der Gehalt an Alkohol im Destillat sogar größer und strebt einem Maximalwert von ca. 15,6 Gew.-% im Gesamtdestillat zu. Da unter Umständen weniger Alkohol gefunden wird, nehmen wir heute an, daß neben dem ternären, azeotropen Gemisch Ester-Alkohol-Wasser das binäre Gemisch Ester-Wasser infolge sehr ähnlicher Siedepunkte nur schlecht voneinander geschieden werden kann. Der Siedepunkt des ternären Gemisches, das nach unserer Beobachtung aus 72,3 % Propylacetat, 15,6 % Alkohol und 11,6 % Wasser besteht,

scheint bei $76,2^\circ$ zu liegen, während der des binären Gemisches iso-Propylacetat-Wasser, das aus 88,7 % Propylacetat und 11,3 % Wasser besteht, bei ca. $76,7^\circ$ liegt. Damit werden die früheren Überlegungen in Ihrem und unserem Schreiben hinfällig und wir glauben, daß die Möglichkeit, bei der Veresterung ein alkoholfreies Destillat zu gewinnen, nicht mehr besteht. Es scheint uns sogar zweckmäßig zu sein, die Fraktionierung nicht allzuscharf zu gestalten, wenn man ein möglichst alkoholarmses Destillat gewinnen will. Die Gefahr einer Versäuerung des Destillats infolge übergehender Essigsäure ist nicht groß. Wir beobachteten bei unseren späteren Versuchen nie mehr im Destillat eine saure Reaktion.

Die Feststellung, daß das Destillat einen konstanten Alkoholgehalt aufweist, machten wir bei kontinuierlichen Versuchen, bei denen die Menge des Destillats $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{20}$ der Rücklaufmenge erreichte. Es wurde dabei eine 1 m lange Füllkörperkolonne benutzt. Die Dampfgeschwindigkeit betrug in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis 10 bis ca. 25 cm/sek.

Da es also nicht möglich sein wird, aus dem Destillat der Veresterungsapparatur den Alkohol fernzuhalten, besteht die Aufgabe, im Entwässerungsteil der Apparatur auch den Alkohol zu entfernen. Aufgrund unserer Versuche glauben wir, daß diese Aufgabe in einer Anordnung erreicht werden kann, die wir in beiliegender Skizze dargestellt haben.

1 ist die Veresterungsblase mit der darüberstehenden Rektifizierkolonne 2. Der Rücklauf dieser Kolonne wird aus der Dämpfleitung bei 3 entnommen. Im Falle der Propylacetatherstellung kann der Rücklauf aus der oberen Schicht des Abscheiders 7 ergänzt werden, während bei der Esterherstellung der höheren Alkohole Wasser aus der unteren Schicht des Abscheiders 7 als Zusatz zum Rücklauf entnommen werden kann. Aus Abscheider 7 wird die obere Schicht zur Gewinnung des wasser- und alkoholfreien Esters in Anlehnung an Ihren Vorschlag in Kolonne 10 eingespeist. Am Kopfe der Kolonne entweicht das ternäre Gemisch Alkohol-Wasser-Ester, das teilweise als Rücklauf benutzt wird, teilweise im Abscheider 7 den größten Teil des Wassers abscheidet. Da die obere Schicht, die in Kolonne 10 eingespeist ist, bei Propylacetat etwa folgende Zusammensetzung hat:

1984

76,5 Gew.% Ester, 15,7 Gew.% Alkohol und 7,8 Gew.% Wasser, wird im ternären Kopfprodukt, das aus 7,8 Gew.% Wasser, 47,5 Gew.% Ester und 9,8 Gew.% Alkohol besteht, nicht die gesamte eingefüllte Alkoholmenge entfernt. Zur Gewinnung eines alkoholfreien Esters ist daher noch eine Seitenfraktion über Hilfskolonne und Kühler abzuführen. Diese alkoholreiche Seitenfraktion, die theoretisch 52 Gew.% Ester und 48 Gew.% Alkohol enthält, kehrt in die Veresterungsblase 1 zurück. Nach unseren Beobachtungen wird auf diese Weise ein alkohol- und wasserfreier Ester am Grunde der Kolonne 10 gewonnen.

Wir haben den Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure in der Veresterungsblase untersucht und gefunden, daß die Phosphorsäure ebenso brauchbar ist wie Schwefelsäure. Korrosionsversuche über die Verwendbarkeit von V4A-Stahl in der Veresterungsblase werden zur Zeit noch ausgeführt. Desgleichen prüfen wir, ob gegenüber einem solchen Säuregemisch Kupfer widerstandsfähig genug ist. Wir hoffen, Ihnen bis zur nächsten Woche Unterlagen darüber geben zu können.

Die Bestimmung des Ester-, Alkohol- und Wassergehaltes in den oberen und unteren Schichten der Destillate wird in der Weise durchgeführt, daß der Estergehalt durch Bestimmung der Verseifungszahl festgelegt wird und dann anhand der Dreiecks-Löslichkeitsdiagramme, die wir Ihnen mit unserem Schreiben vom 3.8.39 zugesandten, der Gehalt an Alkohol und Wasser entnommen wird. In solchen Fällen, beispielsweise bei Untersuchung der unteren Schicht, in denen neben wenig Ester viel Wasser anwesend ist, wird zusätzlich die genauere Entscheidung des Alkohol-Wasserverhältnisses mit Hilfe des spezifischen Gewichtes durchgeführt. Wir hoffen, daß mit Hilfe der vorstehenden Angaben die Planung soweit gefördert wird, daß bei Ihrem Besuche in der nächsten Woche ein endgültiger Entwurf ausgearbeitet werden kann.

Anlage!

1985

