

Ketonisierung von sek. Alkoholen zu Ketonen.

2229

Ketonanlage

In den Jahren 1939 - 1942 wurden von dem damaligen Abteilungsleiter der Forschung I, Herrn Dr. Wiedmann, in Verfolgung von Weiterverarbeitungsmöglichkeiten der hier anfallenden höheren Alkohole die Dehydrierung des Isopropylalkohols zu Aceton und des sek. Butylalkohols zu Methyläthylketon entwickelt. Nach längerer Laborforschung bestätigte eine halbtechnische Apparatur die Ergebnisse der Forschung und im Jahre 1942 erstand aus werkseigenen Apparaturen die Ketonanlage. Lediglich der Ketonofen ist von der Firma Rekuperator, Düsseldorf, konstruiert.

Der Ketonisierungs-ofen besteht aus einem Röhrenbündel von 110 Röhren mit 17,5 mm I.W. und 1,10 m Länge aus FF 13-Stahl (13 % Chrom und 2 % Silicium). Als Kontakt wird auf Bimsstein niedergeschlagenes Zinkoxyd verwandt. Je Rohr werden 180 cm³ Bimsstein der Korngröße 2 - 4 mm eingefüllt. Der Kontakt wird im Labor hergestellt. Die erforderliche Dehydrierungstemperatur von 420 - 450° wird in dem Rekuperator-Heizsystem durch Umwälzen von 3600 m³/h Gas erzeugt. Der Ofen selbst ist innerhalb einer Temperaturdifferenz von 10° konstant. Es wird werkseigenes Koksgas von 4000 WE, früher Restgas mit 2000 WE, mit Preßluft verbrannt. Einsatzstoff ist Isopropylalkohol, der aus einem Hochbehälter durch natürliches Gefälle in einen Verdampfer einfließt, aus dem er mit Wasserstoff als Trägergas bei einer Temperatur von 70° mit einem Verhältnis von 1 Vol. Teil Wasserstoff : 1 Vol. Teil Isopropylalkoholdampf in den Ketonofen eingetragen wird. Der Verdampfer selbst wird durch 2 1/2 atü-Dampf indirekt beheizt, wobei durch Preßluftimpulse die Temperatur von 70° entsprechend 360 mm Teildruck des Alkohols gehalten wird. Das Gasgemisch verläßt mit einer Temperatur von 420 - 450° den Ofen, um mit einem Intensiv-Kühler auf Raumtemperatur abgekühlt zu werden. Die Expansion beträgt rund 100 %, d.h. statt 20 m³ Eingangsträgergas verlassen 40 m³ Wasserstoffgas den Ketonwäscher. Rund 50 % des Acetons werden im Rohketonabscheider kondensiert. Die restlichen 50 % Aceton + nicht umgesetzter Alkohol werden in einer mit Raschigringen gefüllten Waschkolonnen herausgenommen. Der Waschwasserzufluß beträgt ca. 120 - 150 Ltr./h. Es kommt Kondensat bezw. permutiertes Wasser

zur Anwendung, das aus einem Hochbehälter mittels Blende und Rotamesser dosiert werden kann. Das Waschwasser enthält 10 - 15 % an Keton.

Aufarbeitung der Rohprodukte

Das Rohketon wird in einem Rohketonsammelbehälter von 10 m³ Inhalt aufgefangen, um von hier mittels Siphumpen in die Ketondestillationsapparatur eingespeist zu werden. Das Rohketon wird mittels Aufkocher auf Temperaturen von 60 - 100° gebracht. Am Kopf der Kolonne destilliert Reinketon bei 56° ab, das über einen Doppelkondensator in zwei umschaltbare Zwischenvorlagen abgelassen wird. Irgendwelche Fehlchargen werden in einem so genannten Slopbehälter aufgefangen. Das Reinketon lagert in einem Aluminiumbehälter von 20 m³ Fassungsvermögen. Dieser ist mit direktem Standanzeiger und Kitoventil ausgerüstet. Die Kitoventile schützen gegen Eindringen von Feuchtigkeit.

Das Waschwasser wird in einer Waschketonkolonne auf 80 - 90 % angereichert, um dann in der oben beschriebenen Reinketonkolonne auf Reinalceton aufgearbeitet zu werden.

Das Verfahren arbeitet mit 90 %-igem Umsatz, wobei der Kontakt alle 8 - 10 Tage einer Regenerierung mit Luft bedarf. Die Inaktivierung wird durch einen Kohlenfilm hervorgerufen, der bei 450 - 500° mit Luftsauerstoff abgebrannt wird. Die Regenerierung erledigt sich innerhalb 12 Stunden. Die Verweilzeit beträgt 1 - 1,2 Sek. Der Propylenanfall im Endgas beträgt 1 - 1,5 %, der Durchsatz je 24 Stunden 1,2 to Isopropylalkohol. Bei einer Fahrweise ohne Trägergas können in unserer Anlage 2,4 t Isopropylalkohol/24 Stunden durchgesetzt werden. Der entstehende Wasserstoff ist sehr rein und hat im allgemeinen über 97 % Wasserstoff, 1 - 1,5 % Propylen, Rest Stickstoff. Er eignet sich als Reinwasserstoff zur Reaktivierung von Fischer-Tropsch-Kontakten sowie für Schweißzwecke.

Die Bedingungen der Herstellung von Methyläthylketon aus sek. Butylalkohol sind analog denen der Acetongewinnung. Statt 70° Verdampfer Temperatur wird mit 87° gefahren, wobei sich ebenfalls ein Verhältnis von sek. Butylalkohol : Wasserstoff wie 1 : 1 einstellt. Die Dehydrierungstemperatur liegt etwas niedriger, der Umsatz etwas höher, wie auch aus thermodynamischen Daten berechnet werden kann. Hier seien folgende Werte einer Gleichgewichtsberechnung mitgeteilt.

a) Für die Reaktion iso-Propanol \rightleftharpoons Aceton + H₂

$$\Delta H_{298} = -(-66,4) + (-49,0) + 0,0 = 17,4 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S_{298} = -70,1 + 69,8 + 31,2 = 32,5 \text{ cal}^{\circ}/\text{Mol}$$

$$\sum n_{cp} = -29,4 + 22,7 + 6,9 = 0,2 \text{ cal}^{\circ}/\text{Mol}$$

b) Für die Reaktion sek.-Butanol \rightleftharpoons MAK + H₂

$$\Delta H_{298} = -(-71) + (-59,3) + 0,0 = 11,7 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S_{298} = -75,2 + 75,8 + 31,2 = 31,5 \text{ cal}^{\circ}/\text{Mol}$$

$$\sum n_{cp} = -38 + 30,79 + 6,9 = -0,3 \text{ cal}^{\circ}/\text{Mol}$$

hieraus berechnen sich folgende Umsätze:

a)	$^{\circ}K$	$^{\circ}C$	10g Kp.	$\frac{H_{298}}{4,576}$	+ 298	Kp =	= 100 $\sqrt{\frac{Kp}{Kp+1}}$
	700	427	+ 2,65	- 5,45	+ 7,1	447,0	100
	600	327	+ 1,78	- 6,32	+ 7,1	63,0	100
	500	227	- 0,5	- 7,6	+ 7,1	0,317	49,9
	400	127	- 2,4	- 9,5	+ 7,1	0,0039	6,3
b)	700	427	+ 3,2	- 3,7	+ 6,9	1590	100
	600	327	+ 2,6	- 4,3	+ 6,9	400	100
	500	227	+ 1,65	- 5,15	+ 6,9	44,7	99
	400	122	+ 0,5	- 6,4	+ 6,9	3,17	87
	300	27	+ - 1,66	+ 8,55	+ 6,9	0,0219	14,8

Folgende Anforderungen werden von den Abnehmern an das Produkt gestellt:

$D_{20} = 0,7890 - 0,791$, H₂O-Gehalt < 0,5 %

Permanganatetest d. ist ein Tropfen 0,01 %-iger Permanganatlösung in 10 cm³ Aceton soll 15 min die Rosafärbung behalten (Oxydationstest)

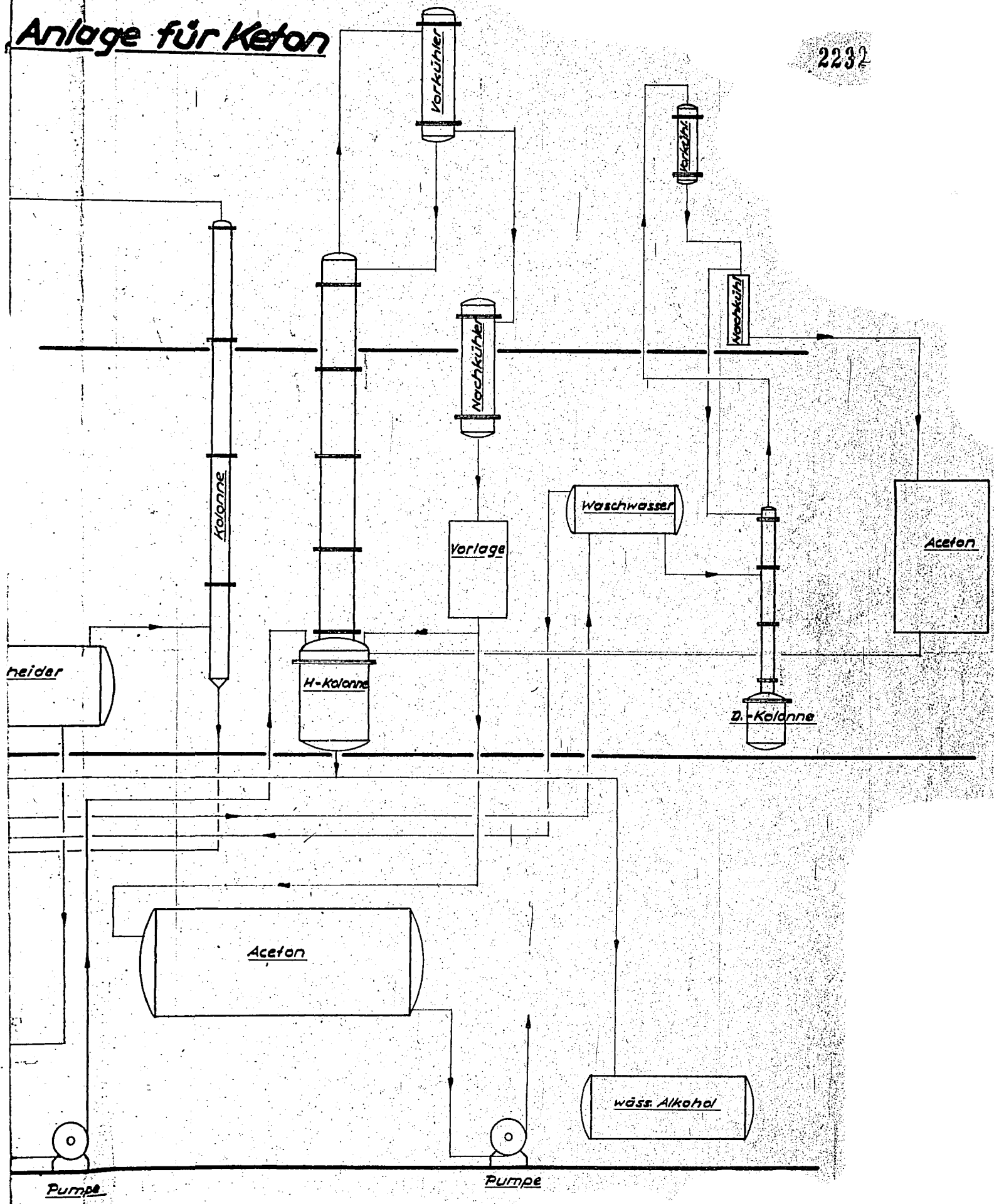
Trübung: nicht unter 1 : 10, d.h. praktisch mit Wasser ohne Trübung in jedem Verhältnis mischbar.

Statt Zinkoxyd auf Bimsstein eignet sich für die Dehydrierung ebenfalls sehr gut ein Kontakt bestehend aus 70 % Zink und 30 % Kupfer oder Messing oder andere Schlaglote ähnlicher Zusammensetzung, wie sie in amerikanischen Patenten der Shell Development Company angegeben sind, insbesondere lassen sich diese Kontakte ohne Trägergas mit Ausbeuten von rund 90 % und mehr befahren. Die Haltbarkeit von Kontakten auf Bimssteinbasis wird durch schwache Alkalisierung wesentlich verlängert, wobei allerdings eine etwas höhere Betriebstemperatur berücksichtigt werden muß.

John

Anlage für Keton

2232



2233A

Schaltschema der Anlage

