

Zur Methylalkoholreinigung in gegenwärtigen Rektifizierkolonnenapparaten und einige Beobachtungen aus der Praxis des Reinigungsprozesses.

Von PAUL PIKOS.

(Eingeg. 6./8. 1909.)

Neue Verfahren zur Reinigung des Methylalkohols tauchen dann und wann auf, in der Regel jedoch, ohne je praktische Bedeutung zu erlangen.

Die Reinigung geschieht nach wie vor in ein und denselben Apparat bekannter Konstruktion, ohne daß irgend jemand daran gedacht hätte, einen speziellen Holzgeistrektifikationsapparat aus geeigneten Metallegierungen oder anderen Kupfer ersetzenden Materialien den gegenwärtigen Anforderungen entsprechend zu konstruieren, um die sehr hohen unliebsamen Verluste an Methylalkohol bis auf ein Minimum herunter zu drücken.

In jeder Holzverkohlungs- oder Holzgeistrektifikationsanlage findet man nur kupferne Kolonnenapparate von den kleinsten bis zu den größten Dimensionen, häufig sehr komplizierter, unzuverlässiger Konstruktion. Mitunter besteht der Blasenkörper aus Schmiedeeisen und kupferner Ausrüstung.

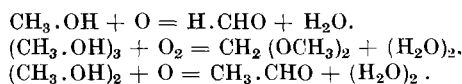
Auch die auf dem Blasenkörper stehende Kolonne besteht aus Kupfer. Selten sind die Kolonnensiebe spärlich verzinnt. Diese Verzinnung geschieht jedoch mehr, um die Röhrchen und Becher leichter an den Siebplatten anlöten zu können, und um die Lieferung dem Auge gefälliger zu machen. Geht man weiter an den Dephlegmator, so wird man blanke Kupferrohre antreffen, oft findet man teilweisen Anlauf von Zinn, herrührend von der Festlötung der Dephlegmatorröhren in die Stirnböden des sog. Kondensators. Das Übersteigerrohr zum und vom Dephlegmator habe ich noch niemals im Innern verzinnt angetroffen.

Langjährige Praxis und ausführliche Kontrollanalysen während vieler Betriebsversuche, haben mir den Weg gezeigt, um den bedeutenden Methylalkoholverlust vorzubeugen, hier will ich kurz schildern, wieso metallisches Kupfer in Form von Rektifizierapparaten als Kontaktkörper wirkt, um Methylalkohol in Formaldehyd usw. überzuführen.

Im ersten Augenblicke wird dem Chemiker diese meine Anschauung als verdächtig erscheinen, denn jeder weiß, daß zur Überführung des Methylalkohols in Formaldehyd nebst eines Sauerstoffüberträgers als Grundbedingung auch Sauerstoff gehört. Kurz will ich einige Erklärungen geben, wie eine derartige Oxydationsphase während des Methylalkoholrektifikationsbetriebes sich abwickelt.

Im Innern des Rektifizierapparates befindet sich nur verhältnismäßig wenig Luftsauerstoff. (Zu Beginn des Anlassens.) Diese Luftmenge, in welcher der Sauerstoff sich befindet, wird durch die emporesteigenden Methylalkoholdämpfe bei gleichzeitiger Erwärmung der Kupferteile verdrängt, während dieser Verdrängung findet gleichzeitig eine lebhaft oxydation des Methylalkohols zu Acetaldehyd,

Methylal und Formaldehyd statt, und zwar nach folgenden Reaktionen:



Die größten Verluste entstehen in erster Linie, solange man mit Alkalien arbeitet, da die meistverwendeten Alkalien, Calcium- oder Natriumhydroxyd, Ammoniak aus seinen Verbindungen im noch nicht gereinigten Holzgeiste frei machen, der sich mit Aldehyden zu Aldehydammoniak vereinigt, diese Verbindung reinigt die Kupferblößen durch die stark auflösenden Eigenschaften, wodurch die katalytische Kraft des Kupfers desto energischer belebt wird. Welche Mengen von Kupfer sich lösen, kann man genau durch Analysen in den ersten Läufen ermitteln, mit bloßem Auge läßt sich das täglich wiederkehrende Schauspiel beobachten, daß solcher Holzgeist eine blaue Farbe zeigt.

Da oft die Glasballons wasserlösliches Alkali (Natron) enthalten, so wird das gelöste Kupfer in dem ammoniakalischen Holzgeist durch die vorhandenen Aldehyde zu einem blanken Kupferspiegel reduziert, oft so kräftig, daß die ganze Ballonflasche kupferblank erscheint.

Schüttelt man eine Probe von solchem Holzgeist mit Natronlauge durch, so scheidet sich das Aceton aus; läßt man das Gemisch längere Zeit stehen, so bilden sich im abgeschiedenen Aceton oberhalb der alkoholischen Natronlauge lange, helle Krystalle von Aldehydammoniak.

Der größte Teil der Aldehyde entweicht in Form der Dämpfe oder Case durch das Luftrohr am Auslauf, bald nach der Inbetriebsetzung des Apparates entwickeln sich immer weniger Aldehydgase, bis nach und nach sich nur Spuren nachweisen lassen, sobald jedoch der am Apparat angestellte Arbeiter versäumt, das Wasser und den Dampf am Apparat sachgemäß zu regulieren, namentlich wenn plötzlich von der Pumpenstation ins Reservoir mehr Wasser zukommt, wodurch die Wassersäule größer wird und dadurch intensivere Kondensation im Dephlegmator stattfindet, und so Druckverminderung durch den übermäßig gekühlten Rücklauf im Rektifizierapparat eintritt, wodurch Luftsauerstoff durch das Gasausströhr am Kühler und durch diesen selbst und weiter durch das warme kupferne Übersteigerrohr bis in den kupfernen warmen Dephlegmator und weiter durch die Kolonne, bis sogar selbst in den Blasenkörper hineinströmt. Dieses Schauspiel kommt auch vor bei Dampfspannungserniedrigung trotz normalen Wasserstandes.

Solche Störungen sind trotz Wasserstandsanzeiger (Schwimmer), Manometer, Regulierungsvorrichtungen und aller anderen Hilfsmaterialien nicht zu vermeiden.

Der Arbeiter bemüht sich, die Regulierung sofort wieder herzustellen, um die Destillation wieder in Gang zu bringen; oft vergehen aber doch 10 Minuten, bis das sog. „Fließen“ des Holzgeistes aus der Vorlage stattfindet, gleichzeitig entwickelt sich ein neuer Strom von Aldehydgasen. Solche Unregelmäßigkeiten kommen im Verlaufe des Tages oftmals vor, und die besteingerichteten An-

lagen bleiben von diesem Übelstand nicht verschont.

In Fabrikbetrieben, die mit Kondensation, d. h. mit Dephlegmatoren arbeiten und keine kontinuierliche Wasserförderung besitzen, wo vielmehr die Wasserbehälter nur zeitweise voll angepumpt werden; aber auch dort, wo eventuell kontinuierliche Wasserförderung eingeführt ist, wo jedoch zeitweise anderweitig größere Mengen Wasser plötzlich entnommen werden, in beiden Fällen vermindert sich der Wasserdruck, so daß verhältnismäßig geringere Wassermengen zuströmen, während im umgekehrten Falle, bei steigendem Wasser-niveau, rascherer Wasserzufluß erfolgt.

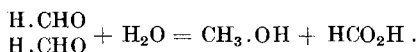
In beiden Fällen werden Störungen im Dephlegmator und gleichzeitig eine Oxydation im Innern des Apparates bewirkt.

Um dennoch mit bestehenden kupfernen Apparaten unter Verminderung der durch Oxydation bewirkten Verluste arbeiten zu können, schlage ich vor, hohe Wasserbehälter zu verwerfen, dafür flache Reservoirs oder Bottiche mit möglichst großem Fassungsvermögen, eventuell mehrere miteinander verbunden, zu gebrauchen, da es nur so möglich ist, fast konstanten Wasserdruck ohne Störungen aufrecht zu erhalten.

Rektifizierkolonnenapparate sollen mit einer guten Wärmeisolierung sorgfältig versehen werden, um plötzliche Druckverminderungen zu verhüten, was sich besonders während der Winterszeit bei Öffnen der Türen dieser Arbeitsräume ereignet. Der Fachmann weiß, daß bei mangelnder Isolierung das „Luftschnappen“ der Apparate namentlich bei rauhem Wetter eine täglich öfter wiederkehrende Erscheinung ist.

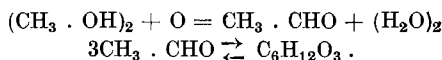
Der Rücklauf führt gewöhnlich größere Portionen Aldehyd mit in den Blasenkörper zurück, in welchem eine Zerstörung des Aldehyds durch das Alkali stattfindet unter Bildung beträchtlicher Mengen von Aldehydharz, welches sich an den Dampfheizschlangen und am Boden des Apparates als dunkelrötlichbraune Harzmasse ablagert und von Zeit zu Zeit aus dem Apparat entfernt werden muß.

Oftmals habe ich eine verhältnismäßig große Menge ameisensaures Natrium im Blasenrückstand ermittelt, dessen Entstehung nur durch Einwirkung der Ätznatronlösung auf den stets Formaldehyd enthaltenden Rücklauf nach folgender Gleichung erklärt werden kann:



Die zweite Operation zur Reinigung des Holzgeistes wird gewöhnlich mit Schwefelsäurezusatz ausgeführt, hierdurch werden Ammoniak, Pyridin-basen usw. neutralisiert, gleichzeitig spielen sich dieselben Oxydationserscheinungen wie im vorgenannten Falle ab, nur findet hier im innern Blasenkörper eine Polymerisation der gewöhnlichen Aldehyde statt. Es bilden sich Paraldehyd, Met-aldehyd und Propylaldehyd, die zwei ersteren gehen durch das andauernde Erhitzen in Gegenwart von Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd über, wodurch sämtlich gewonnener Methylalkohol, welcher mit Schwefelsäure destilliert wurde, durch Aldehyd und Propylaldehyd verunreinigt ist. Dieses

erklärt sich aus der kontinuierlichen Polymerisation und kontinuierlichen Rückverwandlung des Met- und Paraldehyds in Aldehyd als Beispiel der umkehrbaren Reaktion:



Schließlich wird der Holzgeist mit Kaliumpermanganatlösung behandelt, um die letzten Spuren Allylalkohol in Glycerin zu oxydieren. Hier ist besondere Vorsicht angebracht. Erstens soll man die Oxydation so rasch wie möglich mit einer ca. 5%-igen Kaliumpermanganatlösung ausführen, weil bei langsamem Verlauf der Oxydation bei höherer Temperatur als 20° auch Methylalkohol in beträchtlichen Mengen zu Ameisensäure oxydiert und augenblicklich durch weitere Oxydation in Kohlensäure zerlegt wird, was neben dem Verlust an Methylalkohol einen kostspieligen Mehrverbrauch von Kaliumpermanganat verursacht. Zweitens soll stets chlorfreies Kaliumpermanganat zum Oxydieren verwendet werden, da Chlor mit den stets im Methylalkohol vorhandenen Spuren von Aceton Monochloraceton bildet, durch welches der Methylalkohol wesentlich verunreinigt wird. Auch hier während der Rektifikationsoperation spielt sich derselbe Oxydationsvorgang mittels des Luftsauerstoffes ab, so daß der an sich vielleicht bereits reine Methylalkohol (Handelsware) durch die aufgelösten Aldehyde verunreinigt wird.

Vermischt man ca. 1 Vol. Methylalkohol mit ca. 3—5 Vol. Wasser, so machen sich die Verunreinigungen durch einen charakteristischen Geruch bemerkbar, der bei einem vollkommen reinen Alkohol nie vorkommt.

Um solchen Verlusten vorzubeugen, wäre es am zweckmäßigsten, Apparate aus Aluminium oder dessen kupferfreien Legierungen für die Holzgeistrektifikation zu bauen, auch extra stark verzinnete Kupferapparate wären zu empfehlen, eventuell Ausfütterung kupferner oder eiserner Apparate und Kolonnen mittels Ton oder Steinzeug, nach Art der Essigsäureapparate und Einschaltung eines Dephlegmators aus Aluminium oder stark verzinnem Kupfer. Kühltangente sowie das Übersteigerrohr vom Dephlegmator zum Kühler könnten auch aus Ton sein. Bei diesen Vorsichtsmaßregeln wäre die Möglichkeit vorhanden, die Verluste auf die unvermeidlichen Füllungs- und Abzapfungsverluste herabzumindern.

Zum Schluß will ich bemerken, daß im Rektifikationsbetriebe Vakuumapparate recht empfehlenswert erscheinen. Ich rate namentlich, die Holzeigkühler aus Aluminium oder dessen kupferfreien Legierungen bei notwendig werdendem Ersatz anzuwenden, da während des ganzen Verarbeitungsverlaufes das Kupfer kolossale Verluste an Holzgeist bedingt.

Ob und wie weit sich meine gemachten Beobachtungen auf andere Alkohole, Äther, Ketone und organische Säuren verallgemeinern lassen, darüber behalte ich mir spätere Mitteilungen vor.