

Neuzeitliche Herstellungsverfahren für absoluten Alkohol.

Dr. K. R. DIETRICH, Berlin.

(Eingeg. 5. Oktober 1929.)

Durch die in letzter Zeit ständig steigende Nachfrage nach absolutem Alkohol wird neuerdings von den beteiligten Kreisen fast aller Kulturstaaten den Herstellungsverfahren für ein praktisch wasserfreies Erzeugnis besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Der größere Bedarf ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die Industrie ihre Fabrikationsgänge zur Erzielung größerer Wirtschaftlichkeit dauernd zu verfeinern sucht und infolgedessen oft zur Verwendung von absolutem Alkohol übergeht, um das im Spiritus vorliegende und in diesem Falle als Verunreinigung anzusehende Wasser auszuschließen, andererseits wird die erhöhte Nachfrage dadurch erklärlich, daß der wasserfreie Alkohol ein begehrtes Zusatzmittel für solche Brennstoffe zu motorischen Zwecken geworden ist, die klopfest gemacht werden sollen. Das Interesse der Industrie an der Verwendung von absolutem Alkohol versprach somit für die Hersteller von absolutem Alkohol umfangreiche Absatzmöglichkeiten, unter der Voraussetzung allerdings, daß die durch die Wasserentziehung bedingte Verteuerung in richtigem Verhältnis zu dem Nutzen stand, den die Industrie erwartete. Es war hiermit der Anreiz gegeben, die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von absolutem Alkohol zu vervollkommen oder neue Methoden für die Entwässerung des Spiritus zu suchen. Die Beschäftigung mit diesem Fragenkomplex versprach um so mehr Erfolg, als bislang die wissenschaftliche Forschung diesem Arbeitsgebiet infolge der mangelnden Aussicht, positive Ergebnisse mit Nutzen in der Großfabrikation auswerten zu können, wenig Bedeutung heigemessen hatte.

Um Spiritus von den letzten Anteilen Wasser zu befreien, bedarf es besonderer Verfahren. Die gewöhnliche Destillation in periodischen oder kontinuierlichen Kolonnenapparaten führt höchstens bis zu einer Weingeiststärke von 95,59 Gew.-%. In dieser Zusammensetzung siedet das Äthylalkohol-Wassergemisch binär azeotropisch bei einem Minimumsiedepunkt, für den die Flüssigkeit und der daraus entwickelte Dampf die gleiche Zusammensetzung haben. Der Siedepunkt dieses Gemisches liegt bei 78.174° und damit um 0.126° niedriger als bei reinem Äthylalkohol (78.300°)¹⁾. Selbst bei mehrfach wiederholter Destillation würde es demnach nicht gelingen, Spiritus über einen Weingeistgehalt von 95,59 Gew.-% zu verstärken. Die in der Praxis mit den vollkommenen Apparaten erzielten höchsten Weingeiststärken von 95,3 Gew.-% liegen noch darunter.

Die bisher veröffentlichten Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols lassen sich in zwei Gruppen gliedern. In der ersten wird der Spiritus mit festen oder flüssigen Entwässerungsmitteln behandelt, in der zweiten macht man von dem azeotropischen Verhalten der Mischungen des wässerigen Äthylalkohols mit Kohlenwasserstoffen oder anderen Flüssigkeiten Gebrauch. Die zur Zeit von der Industrie vorwiegend übernommenen Verfahren beruhen auf diesen Grundprinzipien, und zwar im besonderen auf der wasserbindenden Eigenschaft des Kalks oder auf den azeotropischen Siedeerscheinungen des wässerigen und wasserfreien Äthylalkohols bei Gegenwart von Benzol und Benzin; auch Flüssigkeiten wie Chloroform, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan u. a. finden Verwendung.

¹⁾ Sidney Young, Destillation Principles and Processes, 1922, S. 269.

Anderer Methoden haben bisher wenig Eingang in die Praxis gefunden. Es sei hier kurz auf die Entwässerungsmöglichkeiten des Spiritus durch Destillation unter Unterdruck²⁾, durch Glycerin³⁾, durch Kaliumcarbonat⁴⁾ und durch Exosmose⁵⁾ hingewiesen.

Den Kalkverfahren wurde bereits von den ersten Anfängen viel Beachtung geschenkt, da die Herstellung des absoluten Alkohols wenig Schwierigkeiten machte. Man setzte dem in einer Destillierblase befindlichen Spiritus eine erfahrungsmäßig ermittelte Menge gebrannten Kalkes (rund 21 kg gebrannten Kalk für 1 hl Spiritus mit einer Weingeiststärke von 94,4 Gew.-%) zu, erhitzte eine gewisse Zeit am Rückflußkühler und destillierte alsdann vorsichtig ab. Hierbei wurden etwa 70% des verarbeiteten Spiritus als absoluter Alkohol gewonnen, während die restlichen 30% in dem Kalk zurückgehalten wurden. Der mit Wasser verdünnte Kalkbrei wurde schließlich erhitzt, und daraus durch Destillation bis zu 25% des in Arbeit genommenen Spiritus als etwa 50%iger Branntwein wiedergewonnen.

Aus diesem ursprünglichen, wenig wirtschaftlich arbeitenden Verfahren sind neuerdings zwei technische Methoden entwickelt worden, die eine gewisse praktische Bedeutung erlangt haben. Das im Jahre 1924 von Lorette vorgeschlagene Verfahren unterscheidet sich insofern wesentlich von den bisherigen Verfahren, als der Spiritus nicht in flüssigem Zustand, sondern in Dampfform zur Einwirkung auf gebrannten Kalk gelangt. Der dampfförmige Spiritus durchläuft einen Weg, der dem des durch eine Welle bewegten Kalks entgegengesetzt ist. Neben der Möglichkeit, das Verfahren kontinuierlich zu betreiben, bietet es den Vorteil, daß im Kalk keine nennenswerten Mengen von Branntwein zurückgehalten werden. Zur Entwässerung von 1 hl Spiritus mit einer Weingeiststärke von 96—96 Raum-% sollen 21 kg Kalk und höchstens 80 kg Dampf notwendig sein. Das Verfahren wird u. a. von der Société anonyme d'Applications chimiques befolgt.

Auf ganz ähnlicher Grundlage wie das ursprüngliche Kalkverfahren ist das Merck'sche Kalkdruckverfahren⁶⁾ von v. Keubler aufgebaut. Ein wesentlicher Unterschied ist nur durch die Anwendung eines Drucks von 5 atü gegeben, durch den v. Keubler zum Teil die Nachteile des alten Kalkverfahrens vermeidet. Wie bereits erwähnt wurde, wird bei dem alten Kalkverfahren von dem in Arbeit genommenen Spiritus nur etwa 70% absoluter Alkohol gewonnen, während etwa 25% aus dem Kalkbrei als etwa 50%iger Branntwein anfallen und der Rest mit der Kalkmilch verlorengeht. Im Gegensatz hierzu wird bei dem Kalkdruckverfahren absoluter Alkohol zu etwa 98% der Gesamtbeschickung gewonnen. Die Arbeitsweise des Verfahrens ist im Prinzip die folgende: Der aus Spiritus und Kalk bestehende Inhalt eines heizbaren Autoklaven mit Rührwerk wird auf einen Druck von 5 atü erhitzt und bei dem diesem Druck entsprechenden Temperatur von 130° eine Stunde lang unter Umrühren belassen.

²⁾ Emile Barbet, Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 1924, 407.

³⁾ Van Ruymbeke, Franz. Pat. Nr. 539 103 vom 15. Juli 1921. Nachtragspatent vom 22. März 1922.

⁴⁾ Lorette, Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 1924, 206.

⁵⁾ Edouard u. Rémy Urbain, Compt. rend. Acad. Sciences vom 15. Januar 1923.

⁶⁾ D. R. P. angemeldet unter Nr. 96 760 IV 6 d.

Nach dieser Zeit wird der wasserfreie Alkohol über eine auf dem Autoklaven angebrachte und mit Raschigringen gefüllte Kolonne abdestilliert und in einer Vorlage gesammelt. Die im Kalk verbleibenden Reste von absolutem Alkohol werden alsdann unter Minderdruck bei gleichzeitigem Rühren in eine zweite Vorlage abgezogen. Es verbleibt in der unter Vakuum stehenden Druckblase ein pulvrig trockener Kalk, der nach Wiederherstellung des gewöhnlichen Luftdrucks aus der Blase mit überhitztem Wasserdampf in eine Sammelgrube geblasen wird. Bei Aufhebung des Vakuum ist zur Vermeidung von gefährlichen Staubexplosionen besondere Vorsicht geboten. Nach den Angaben der Firma Merck sind zur Herstellung von 1 hl absolutem Alkohol aus Spiritus von etwa 94 Gew.-% höchstens 70 kg Dampf und 24 kg Kalk aufzuwenden. Die Branntweinverluste sollen höchstens 2,5% betragen.

Beide Verfahren zeigen den gemeinsamen Nachteil, daß der absolute Alkohol oft durch Kalkteilchen (bzw. solche von Calciumcarbonat) verunreinigt ist, deren Dispersitätsgrad an die kolloiden Systeme grenzen kann, und deren Entfernung daher schwierig und kostspielig ist. Ein weiterer Mangel besteht darin, daß der Branntwein wie bei allen Kalkverfahren von dem insbesondere in Sulfitspritzen noch mehr oder weniger vorhandenen Methylalkohol nicht befreit werden kann. Im Hinblick darauf, daß die Industrie einen methylalkoholhaltigen absoluten Alkohol im allgemeinen ablehnt, verdient gerade diese Tatsache für die Bewertung der Brauchbarkeit der Kalkverfahren besondere Beachtung. Solange natürlich der Absatz dieses absoluten Alkohols ausschließlich für motorische Zwecke bestimmt ist, sind Bedenken dieser Art nicht zu erheben.

Den in mancher Beziehung noch recht unvollkommenen Kalkverfahren stehen die Methoden gegenüber, die sich zur Entwässerung des Branntweins und wie schon vorweg genommen werden soll, auch zu seiner Reinigung, der azeotropischen Eigenschaften von Äthylalkohol-Wasser-Benzol-Benzingemisches bedienen. Die Grundlage für diese Verfahren gaben die im Jahre 1901 genommenen Patente⁷⁾ von S id n e y Y o u n g. Y oung war im Verlaufe seiner Untersuchungen über ternäre Gemische mit Minimumsiedepunkt zu dem Ergebnis gelangt, daß die Entwässerung des Spiritus durch Zusatz von Benzol gelingt. Das von ihm empfohlene Verfahren beruht auf folgenden physikalischen Erscheinungen.

Destilliert man eine ternäre Mischung von Äthylalkohol, Wasser und Benzol (55 Raumteile Spiritus und 45 Raumteile Benzol), so siedet das Gemisch zunächst bei einem Minimumsiedepunkt von 64,85° in der konstanten Zusammensetzung von

7,5	Gew.-%	Wasser,
18,5	"	Äthylalkohol,
74,0	"	Benzol.

Dieses ternäre azeotropische Gemisch ist wasserreicher als die Mischung, von der ausgegangen wurde. Bei fortgesetzter Destillation wird ein Punkt erreicht, wo sämtliches vorhanden gewesene Wasser entfernt ist. Es geht alsdann unter Ansteigen der Temperatur auf den Minimumsiedepunkt von 68,25° ein binäres azeotropisches Äthylalkohol-Benzolgemisch von der Zusammensetzung

32,4	Gew.-%	Äthylalkohol,
67,6	"	Benzol.

solange über, bis das Gemisch auch benzolfrei geworden ist. Es verbleibt schließlich wasserfreier Äthylalkohol.

Für die Aufarbeitung des als Vorlauf übergehenden ternären und binären azeotropischen Gemischs bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Dem ternären Gemisch, das sich infolge des Wassergehalts von selbst in zwei Schichten trennt, wird soviel Wasser zugesetzt, daß sich in der oberen Schicht fast reines Benzol ansammelt. Dieses Benzol wird zusammen mit dem zweiten Destillat (binäres Äthylalkohol-Benzolgemisch) unmittelbar der Fabrikation zurückgegeben, während der in der unteren Schicht befindliche, niedriggrädige Branntwein erst auf einer gewöhnlichen Rektifizierkolonne bis auf etwa 94 Gew.-% verstärkt wird, ehe er zur Herstellung von absolutem Alkohol wiederverwendet wird.

2. Nach einem anderen Aufarbeitungsverfahren wird vor dem Wasserzusatz die obere Schicht des entmischten ersten Destillats abgezogen und mit Kaliumcarbonat behandelt. Das dadurch teilweise entwässerte Gemisch wird dann zusammen mit dem zweiten Destillat auf absoluten Alkohol verarbeitet. Entsprechend der nachfolgenden Zusammensetzung der beiden Schichten:

o b e r e S c h i c h t :	u n t e r e S c h i c h t :
84,5 Raum-% Benzol	12 Raum-% Benzol
15 " Äthylalkohol	58 " Äthylalkohol
0,5 " Wasser	30 " Wasser

enthält die obere Schicht ziemlich hochgrädigen Branntwein, so daß die gesonderte Behandlung mit Kaliumcarbonat wirtschaftliche Vorteile gegenüber dem ersten Verfahren bietet. Die untere Schicht wird in derselben Weise mit Wasser gewaschen wie unter 1 angegeben ist.

Es lag nahe, dieses periodisch arbeitende Verfahren in Anerkennung seines Wertes kontinuierlich zu gestalten. Dabei erschien es besonders wichtig, die Aufarbeitungsmethoden für das erste und zweite Destillat einfacher und wirtschaftlicher als bisher auszubilden. An der Lösung dieser Frage beteiligten sich in Frankreich hauptsächlich die Distilleries des Deux-Sèvres in Melle, in Amerika die Industrial Alcohol Co., New York und in Deutschland die Firma Merck in Darmstadt und die Reichsmonopolverwaltung für Branntwein. Letztere verfolgte unter eigener tätiger Mitarbeit die wissenschaftliche Forschungsarbeit des In- und Auslands mit um so mehr Interesse, als sie nach Übernahme der Spritfabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin-Adlershof in eigene Verwaltung das periodisch arbeitende Young-Verfahren weiter benutzt und infolgedessen die Nachteile des Verfahrens aus eigener Erfahrung kennengelernt hatte. Zu erwähnen sind ferner die Arbeiten von Kubierschky⁸⁾, der schon im Jahre 1914 ein kontinuierliches Benzolverfahren ausarbeitete. Den vereinten Bemühungen von Wissenschaftlern und Industriellen gelang es in verhältnismäßig kurzer Zeit, das Verfahren kontinuierlich zu betreiben und wirtschaftlich so zu vervollkommen, daß die Frage der industriellen Herstellung von wasserfreiem Alkohol als gelöst angesehen werden kann.

Die Arbeitsweise dieser Verfahren wird im Prinzip durch folgende Anordnung bestimmt: Eine gewöhnliche Rektifizierkolonne wird mit dem zu entwässernden Spiritus beschickt. Während des Destillierens läßt man nach und nach solange Benzol zulaufen, bis das etwa 8–10 Kammern oberhalb des Bodenteils der Kolonne angebrachte Thermometer einige Grade sinkt. Die Kolonne ist damit mit genügend Benzol beschickt und für den kontinuierlichen Betrieb vorbereitet. Der zu entwässernde Spiritus wird nun fortlaufend dem oberen

⁷⁾ D. R. P. 142 502.

⁸⁾ D. R. P. 287 897.

Teil der Kolonne zugeführt, in dem sich das azeotropisch siedende, ternäre Gemisch bildet. Am Kopf der Kolonne entweicht darauf kontinuierlich ein Gemisch von Alkohol, Wasser und Benzol, das zunächst durch einen Kondensator und schließlich durch einen Kühler geschickt wird. Die im Kondensator verflüssigten Anteile werden in den oberen Teil der Kolonne als Rücklauf zurückgeführt, während die im Kühler niedergeschlagene Flüssigkeit in einem Scheidegefäß gesammelt wird. Hier trennt sich die Flüssigkeit in eine obere, hauptsächlich Benzol enthaltende, und in eine untere, stark alkohol-wasserhaltige Schicht. Die obere Schicht wird in den Kopf der Kolonne zurückgeleitet und damit dem Entwässerungsprozeß unmittelbar zurückgegeben. Die untere Schicht wird fortlaufend in eine kleine Nebenkolonne (Benzolaufarbeitungskolonne) abgelassen, in der das Benzol durch Verdampfung von dem niedriggrädigen Branntwein getrennt wird. Von hier aus wird es der Rektifizierkolonne wieder zugeführt. Der niedriggrädige Branntwein der Benzolaufarbeitungskolonne tritt in eine zweite Kolonne (Spiritusaufarbeitungskolonne), in der er wieder auf etwa 94 Gew.-% verstärkt wird.

Der Destillationsvorgang in der Hauptkolonne spielt sich in drei Phasen ab.

1. Im oberen Teil der Kolonne beginnt die Entwässerung des Spiritus. Ein Teil des Spiritus destilliert als Bestandteil des leichter siedenden, ternären azeotropischen Gemisches am Kopf der Kolonne ab, der andere Teil des Spiritus sinkt von Boden zu Boden, wobei er das Wasser an die aufsteigenden Dämpfe abgibt.

2. Etwas unterhalb der Mitte der Kolonne ist der Spiritus bereits vollkommen entwässert, enthält aber noch Benzol, entsprechend der Zusammensetzung der bei $68,25^\circ$ azeotropisch siedenden binären Mischung.

3. In den untersten Teilen der Kolonne ist der wasserfreie Alkohol auch benzolfrei geworden und kann von hier in Dampfform oder als Flüssigkeit abgezogen werden.

Bei dieser Betriebsweise war vorauszusehen, daß im Laufe der Zeit Störungen auftreten würden, da die im Spiritus enthaltenen Verunreinigungen sich nach und nach vorwiegend am Kopf und am Fuß der Kolonne ansammeln müßten. Man gliederte daher den Apparaten besondere Geräte zur Abscheidung der Verunreinigungen des Spiritus an und erreichte damit einen störungsfreien Betriebsgang. Besondere Verdienste erwarben sich hier u. a. die Distilleries des Deux Sèvres in Melle, Frankreich, deren vervollkommnete Arbeitsweise⁹⁾ an Hand von nachstehender schematischer Zeichnung dargelegt werden soll. Gemäß dem Vorschlage von H. Guinot¹⁰⁾ lassen sich die im Spiritus vorkommenden Verunreinigungen in drei Gruppen einteilen:

1. Nebenbestandteile des Spiritus, die leichter flüchtig sind als Äthylalkohol, wie Aldehyde, Methylalkohol, Aceton, Äther.

2. Nebenbestandteile des Spiritus, die etwa den gleichen Siedepunkt besitzen wie der Äthylalkohol, wie Äthylacetat, Methyläthylketon, Isopropylalkohol.

3. Nebenbestandteile des Spiritus, die schwerer flüchtig sind als der Äthylalkohol, wie Isobutylalkohol, Isoamylalkohol, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, Aldol, Furfurol, Fettsäuren.

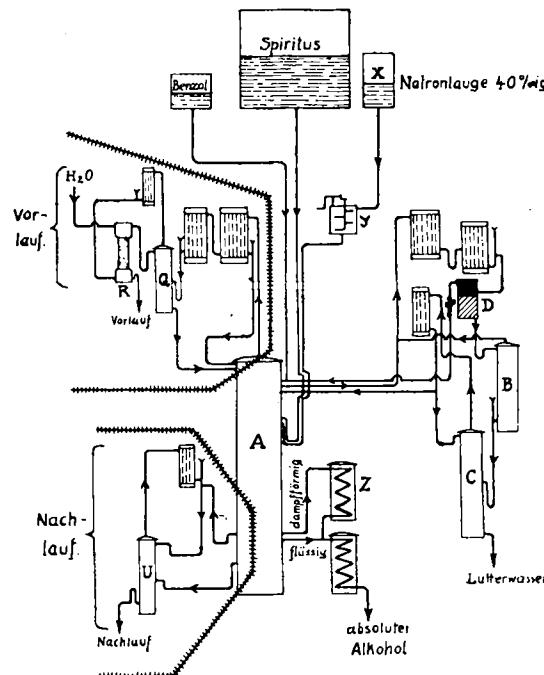
Je nach ihrem Siedepunkt sammeln sie sich an verschiedenen Stellen der Kolonne nach und nach an, und

⁹⁾ Schweiz. Patent 115 306, sowie Patente in anderen Ländern.

¹⁰⁾ Ztschr. Spiritusind. 1927. 8, 63.

zwar die unter 1 genannten Begleitstoffe am Kopf, die unter 3 aufgeführten zum Teil am Fuße der Kolonne.

Zur Entfernung der leichtflüchtigen Verunreinigungen werden diese zusammen mit etwas Benzol, Alkohol und Wasser (ternäres Gemisch) an der Spitze der Kolonne A abgezogen und nach Durchgang durch einen Kondensator und Kühler in der Nebenkolonne Q destilliert. Die aus dem oberen Teil dieser Nebenkolonne entweichenden Anteile werden in der Waschkolonne R mit Wasser gewaschen und hierbei in eine stark benzolhaltige obere Schicht und eine wässrige, die Verunreinigungen aus dem Vorlauf enthaltende untere Schicht getrennt. Das Benzol wird der Fabrikation zurückgegeben, das Waschwasser dagegen, das nur noch Spuren von Benzol, nebenher aber die leichtflüchtigen Verunreinigungen des Spiritus und etwas Branntwein enthält, als Vorlaufprodukt abgezogen und vor der Verwendung zu Leucht- oder Heizzwecken in einer gesonderten Apparatur periodisch auf eine Weingeiststärke von etwa 94 Gew.-% verstärkt. Dieses



Schematische Darstellung einer Destillieranlage zur Herstellung von absolutem Alkohol mit Geräten zur Abscheidung von Vorlauf und Nachlauf.

(Benzolverfahren — Destilleries des Deux Sèvres.)

Reinigungsverfahren bietet zugleich den Vorteil, daß auch der Methylalkohol vollkommen aus dem Branntwein abgeschieden werden kann. Die Schwierigkeiten, die die Trennung des Methylalkohols vom Äthylalkohol bereitet, sind hinreichend bekannt, so daß auf den Wert dieser Reinigungsmethode nicht besonders hingewiesen zu werden braucht. Wichtig erscheint es jedoch, kurz auf die bei dieser Reinigung auftretenden physikalischen Vorgänge einzugehen. Methylalkohol siedet mit Benzol binär azeotropisch bei 57,5°, ohne daß der Äthylalkohol und das Wasser das Zustandekommen der binären Mischung in irgendeiner Weise zu stören vermögen. In einer Zusammensetzung von 65 Teilen Benzol und 35 Teilen Methylalkohol verläßt das binäre Gemisch die Kolonne A (s. die Abbildung) als Vorlaufprodukt und wird alsdann nach Behandlung in der Waschkolonne R in seine Einzelkomponenten zerlegt. Der Methylalkohol wird schließlich zusammen mit dem Waschwasser abgezogen. Durch Versuche, die mit Sulfitspiritus mit einem Gehalt von etwa 2% Methylalkohol durchgeführt

wurden, wurde die Bestätigung erbracht, daß nach diesem Verfahren ein vollkommen methylalkoholfreier absoluter Alkohol gewonnen werden kann.

Ebenso leicht wie die Entfernung der leichtflüchtigen Verunreinigungen des Spiritus gelingt nach diesem Verfahren die Abscheidung der hochsiedenden Nebenbestandteile, wie z. B. der Fuselöle. Bei der gewöhnlichen Rektifikation sind die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung des Fuselöls gegeben, wenn der Branntwein eine Weingeiststärke von über 94 Gew.-% besitzt. Der Vorgang beruht wieder auf rein physikalischen Erscheinungen, die sich von dem besonderen Verhalten azeotropischer Mischungen der Bestandteile des Fuselöls bei Gegenwart von Alkohol und Wasser herleiten, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll. Bei der Herstellung von absolutem Alkohol verschieben sich diese Verhältnisse durch die Wasserabwesenheit insofern sehr günstig, als z. B. der Isoamylalkohol nicht ein bei 95° siedendes Azeotrop bildet wie bei Anwesenheit von Wasser, sondern unverändert bei 131° siedet und infolgedessen der zur Trennung des Äthylalkohols vom Isoamylalkohol wichtige Siedepunktunterschied von 131,8° – 78,3° = 53,5° bestehen bleibt. Diese verhältnismäßig hochsiedenden Bestandteile werden am Fuß der Kolonne A abgezogen und zur Entfernung geringer Mengen von absolutem Alkohol in der Nebenkolonne U einer Nachbehandlung unterworfen.

Andere Wege müssen zur Abscheidung der Verunreinigungen des Spiritus beschritten werden, die etwa den gleichen Siedepunkt wie der Äthylalkohol besitzen. Insbesondere kommt hier der Essigsäureäthylester (Sdp. 77°) in Frage, der in Vermischung mit Äthylalkohol und Wasser ternär azeotropisch bei 70,3° und bei Gegenwart von Äthylalkohol allein binär azeotropisch bei 71,8° siedet. Infolge seiner im Temperaturbereich der Kolonne liegenden azeotropischen Siedepunkte sammelt sich der Ester im Laufe der Zeit mehr und mehr in der Kolonne an und wird schließlich fortlaufend mit dem absoluten Alkohol abgezogen, ohne jedoch dabei eine Betriebsstörung zu verursachen. Immerhin ist eine Verunreinigung des absoluten Alkohols durch Äthylacetat oft unerwünscht und man ist daher in gewissen Fällen dazu übergegangen, die Ester in der Kolonne mit einer berechneten Menge Natronlauge zu verseifen. Zugleich wird damit die natürliche Säure des Rohsprits neutralisiert. Apparativ wird die Veresterung nach Vorschlägen der Distilleries des Deux-Sèvres, Melle, so durchgeführt, daß aus dem mit etwa 40%iger Natronlauge gefüllten Behälter X eine gewisse Menge der Lauge in den Behälter Y abgelassen und hier mit Rohsprit durch ein Rührwerk sorgfältig vermengt wird. Diese Lösung, die etwa 4% Natriumhydroxyd enthält, wird in die Kolonne A dicht unterhalb des Rohspirituszuflusses eingeführt. Die bei der Neutralisation der Säuren und Verseifung der Ester entstehenden Natriumsalze können am Fuß der Nebenkolonne U leicht mit den Nachlaufprodukten abgezogen werden, da sie in diesen löslich sind. Der absolute Alkohol wird im vorliegenden Falle nicht flüssig, sondern dampfförmig aus der Kolonne A abgeführt und zunächst durch den Zusatzkühler Z geschickt. Bei der Verarbeitung von Rohsprit mit einer Weingeiststärke von etwa 94 Gew.-% beträgt der Dampfverbrauch eines Apparates mit einer Stundenleistung von 1300 l absolutem Alkohol etwa 2100 kg. Sofern die Veresterung mit Natronlauge vorgenommen wird, und der absolute Alkohol dampfförmig aus der Kolonne A abgezogen wer-

den muß, erhöht sich der Dampfverbrauch um etwa 400 kg. Die Alkoholverluste betragen nicht mehr als 0,5%, bezogen auf die verarbeitete Rohspiritusmenge; auch die Benzolverluste sind gering, innerhalb von 24 Stunden sind etwa 20 l Benzol zu ergänzen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß man das Benzol mit Benzin von ganz bestimmten Siedegrenzen zur schnelleren Wasserabscheidung mischt.

Diese für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Genüge sprechenden Zahlen versucht die Firma Merck dadurch zu verbessern, daß gemäß den Ausführungen ihrer Patentschrift¹¹⁾ die Hauptkolonne unter 10 atü gesetzt wird. Von Keußler stellte bei seinen Untersuchungen über „die technische Erzeugung von absolutem Alkohol durch Druckdestillation des Gemisches Alkohol-Wasser-Benzol zur Herstellung eines billigen Kraftstoffes“¹²⁾ fest, daß der Überdruck eine für die Entwässerung des Spiritus teilweise günstige Verschiebung der Dampfzusammensetzung bewirkt. Es steigt im Destillat der ternären azeotropischen Mischung der Wassergehalt und in verhältnismäßig geringem Maße auch der Alkoholgehalt, wogegen der Benzolgehalt abnimmt. In gegenteiligem Sinne verhält sich die Zusammensetzung des binären azeotropischen Gemisches Äthylalkohol-Wasser, da bei 10 atü der Benzolanteil geringer ist als bei der gewöhnlichen Destillation. Den Unterschied in der Zusammensetzung des ternären und binären Gemisches bei normalem Druck und bei 10 atü zeigt die folgende Gegenüberstellung:

	ternäres Gemisch bei gewöhnlichem Druck	10 atü	binäres Gemisch bei gewöhnlichem Druck	10 atü
Gew.-%				
Äthylalkohol	18,5	21,3	32,4	62
Benzol . . .	74,0	60,7	67,6	38
Wasser . . .	7,5	18,0	—	—
Siedepunkt	64,85°C	144°C	68,25°C	149°C

Von Keußler trägt diesen Verhältnissen apparativ Rechnung, indem er der zur Entwässerung dienenden Druckkolonne eine bei gewöhnlichem Druck arbeitende Kolonne angliedert, in der das überschüssige Benzol als binäres Alkohol-Benzol-Gemisch abdestilliert wird, während in der Blase absoluter Alkohol zurückbleibt. Im übrigen ist die Arbeitsweise des kontinuierlich arbeitenden Young-Verfahrens beibehalten worden. Die Vorteile des Druckverfahrens äußern sich hauptsächlich in wärmetechnischer Hinsicht, da einerseits die Möglichkeit besteht, den Heizdampf stufenweise auszunutzen, andererseits aber die Menge der aufzuarbeitenden Zwischenprodukte verringert ist. Über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens lassen sich zurzeit nur schwer genaue Angaben machen, da eine in Deutschland errichtete Versuchsanlage nach etwa einjähriger Betriebsdauer wieder stillgelegt wurde. Eine größere Anlage soll in einiger Zeit errichtet werden.

Die überaus rasche Vervollkommenung der Herstellungsverfahren für absoluten Alkohol brachte es bald mit sich, daß die Preise für das wasserfreie Erzeugnis mehr und mehr sanken, und dadurch das Interesse der Industrie an dessen Verwendung in steigendem Maße geweckt wurde. Die deutsche Monopolverwaltung gibt zurzeit absoluten Alkohol mit einer Weingeiststärke von 99,8–99,9 Gew.-% zu folgenden Preisen ab:

¹¹⁾ D. R. P. 445 240.

¹²⁾ Dissertation Darmstadt 1925.

1. Regelmäßiger Verkaufspreis in Mengen von 1 bis 5 l Raum	7,55 RM. je 1 Raum
von über 5 bis 25 l Raum	7,10 RM. je 1 Raum
von 25 bis 100 l W.	6,72 RM. je 1 W.
von über 100 bis 280 l W.	6,60 RM. je 1 W.
von über 280 l W.	6,30 RM. je 1 W.

2. Besonderer ermäßiger Verkaufspreis für Heilmittel zum vorwiegend äußerlichen Gebrauch, Riech- und Schönheitsmittel.

von 1 bis 5 l Raum	4,18 RM. je 1 Raum
von über 5 bis 25 l Raum	4,10 RM. je 1 Raum
von 25 bis 100 l W.	3,82 RM. je 1 W.
von über 100 bis 280 l W.	3,80 RM. je 1 W.
von über 280 l W.	3,60 RM. je 1 W.

3. Allgemeiner ermäßiger Verkaufspreis zur unvollständigen Vergällung in Mengen

von 50 bis 100 l W.	0,80 RM. je 1 W.
von über 100 bis 280 l W.	0,78 RM. je 1 W.
von über 280 l W.	0,70 RM. je 1 W.

In besonderen Fällen wird bei größeren Abschlüssen der Verkaufspreis von 0,70 RM. auf 0,47 RM. je 1 W. herabgesetzt. Im Jahre 1924 betrug dagegen der allgemein ermäßigte Verkaufspreis 0,94 RM. je 1 W. bei Abnahme von über 600 l W. Bei diesen Preisen ist zu erwarten, daß der absolute Alkohol in noch größerem Umfange als bisher in der chemischen Industrie Verwendung findet.

Die Herstellung des absoluten Alkohols ist in Deutschland nur der Monopolverwaltung vorbehalten, da die Entwässerung des Spiritus eine Reinigung im Sinne des § 29 des Gesetzes über das Branntweinmonopol bedeutet¹³⁾. Die Selbstherstellung von absolutem Alkohol ohne die Genehmigung der Monopolverwaltung stellt einen Verstoß gegen das Monopolgesetz dar und wird nach den Strafvorschriften des Monopolgesetzes geahndet. [A. 160.]

¹³⁾ Fritzweiler, Zur Frage der Selbstherstellung von absolutem Alkohol, Pharmaz. Ztg. 1929, 87, 189.

Die Jahresberichte über die Tätigkeit der Technischen Aufsichtsbeamten der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie.

Von Dr.-Ing. RHEINFELS, Köln.

(Eingeg. 31. August 1929.)

Alljährlich wird von den Technischen Aufsichtsbeamten aller Berufsgenossenschaften ein Jahresbericht erstattet, der einheitlich zusammengefaßt der Öffentlichkeit übergeben wird. Dieser Bericht bringt wertvolles Material aus dem Erfahrungsschatze der Beamten, aber auch die Zusammenstellung und Auswertung der amtlichen Statistik; neben einer Auswahl bemerkenswerter Unfälle erscheinen vor allem auch Beschreibungen neuer Schutzvorrichtungen.

Da der Praktiker hieraus manche Lehre für sich ziehen kann, werden diese Neuerungen auf dem Gebiete des Unfallschutzes seit zwei Jahren von der Zentralstelle für Unfallverhütung aus dem Berichte aller Berufsgenossenschaften zu einem Buche „Neuartige Schutzvorrichtungen“ vereinigt. Besonders den größeren Betrieben der chemischen Industrie kann dieses Buch empfohlen werden¹⁾), weil sich dort die verschiedenartigsten Maschinen, also auch solche der mechanischen Gewerbezweige, vorfinden.

Nachdem ich die volkswirtschaftliche Seite schon kurz erläutert habe²⁾), sei hier erwähnt, daß jeder Unfall sich unmittelbar auf die Höhe der Jahresumlage auswirkt, wenn dadurch die Gesamtbelastung des Betriebes derartig erhöht wird, daß sie die Durchschnittsbelastung aller verwandten Betriebe („Gefahrklasse“) um ein

¹⁾ Abgesehen davon, daß wohl alle Berufsgenossenschaften auf Wunsch gern ihre Berichte abgeben, sei erwähnt, daß sie ungekürzt als „Sonderheft zum Reichsarbeitsblatt“ (Verlag Reimar Hobbing, Berlin) erscheinen. Außerdem pflegen Fachzeitschriften Auszüge zu bringen oder auch vollständige Abdrucke, wie z. B. die „Chemische Industrie“ in Nr. 27 vom 6. Juli 1929, allerdings ohne das Tabellenwerk. Die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Berlin W 10, gibt ihren Mitgliedern regelmäßig bekannt, daß die Hefte, auch in größerer Zahl, kostenlos abgegeben werden, und daß es erwünscht ist, sie bei den Betriebsbeamten, Meistern, Unfallvertrauensmännern und Betriebsrat umlaufen zu lassen, weil wohl kein Leser sie, ohne angeregt zu sein, wieder aus der Hand legt. In einer Zeit aber, in der man neben der menschlichen Seite auch die wirtschaftliche Bedeutung der Unfallverhütung für Volks- und Einzelwirtschaft erkannt hat, sollte allgemein hiervon weitest gehender Gebrauch gemacht werden.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 227 [1929].

hebliches übersteigt. Da in kleinen Betrieben ein schwerer Unfall eines Familienvaters schon große Verschiebungen bedingt, mußte zur Wahrung des genossenschaftlichen Prinzips ein Weg gefunden werden, der hierbei die Größe und Gefahr des Betriebszweiges berücksichtigt. Die genauen Grenzen, die zwischen 20 und 80% der Abweichung schwanken, findet der Leser auf Seite 6 des jedem Betriebe zugesandten Gefahrtarifes. Die unfallverhütenden Ausgaben eines Betriebes gehören also zu den werbenden, ganz abgesehen von den sonstigen Störungen, die jeder Unfall im Gefolge hat.

Die Berichte der Technischen Aufsichtsbeamten behandeln alle gleichmäßig: I. Bemerkenswerte Unfälle und Berufserkrankungen, II. Maßnahmen zu ihrer Verhütung, III. Maßnahmen für eine wirksame „Erste-Hilfe“ und IV. Allgemeines. Zu I werden Zahlen gebracht, die abgerundet im Berichte für 1928 u. a. sagen, daß aus 14 500 Betrieben mit 400 000 Vollbeschäftigen (je 300 Arbeitstage angenommen und Betriebsbeamte eingeschlossen) 33 000 Unfälle gemeldet sind, eine Zahl, die aber wenig bedeutet gegenüber 2400 entschädigten Unfällen und 50 Berufserkrankungen, von denen 200 zum Tode führten.

Es folgt die Erörterung der Unfallursachen und der Schuldfrage; Schuldige wurden teils für die Aufwendungen der Berufsgenossenschaft ersetztpflichtig gemacht, teils in Geldstrafen genommen, und zwar können nicht nur Arbeitgeber und deren Vertreter, sondern in schwereren Fällen auch Arbeitnehmer zu Geldstrafen herangezogen werden.

Bemerkenswerte Einzel- und Massenunfälle sind in großer Zahl aufgeführt, und zwar geordnet nach den Gruppen der amtlichen Statistik, so daß jeder das für ihn Belangreiche leicht herausfinden kann.

Die Hauptgruppen lauten, Unfälle an oder durch:

1. Kraftmaschinen;
2. Triebwerke;
3. Arbeitsmaschinen;
4. Hebemaschinen;
5. Dampfkessel, Dampfkochapparate, Dampfleitungen;
6. Sprengstoffe;
7. feuergefährliche, heiße und ätzende Stoffe usw.;
8. Zusammenbruch, Einsturz, Herab- und Unfallen von Gegenständen;
9. Fall von Leitern, Treppen usw., aus Luken usw., in Vertiefungen usw.;
10. Auf- und Abladen von Hand, Heben, Tragen usw.;
11. Fuhrwerk;
12. Eisenbahnbetrieb;