

Fortschritte auf dem Gebiete der Entwässerung des Äthylalkohols.

Von Dr. K. R. DIETRICH, Berlin.

(Eingeg. 9. Dezember 1931.)

Die steigende Verwendung von wasserfreiem Äthylalkohol als Mischbrennstoff für Vergasermotoren¹⁾ hat auch in den letzten beiden Jahren die verschiedensten Kreise der Wirtschaft und Industrie angeregt, die Frage der großtechnischen Alkoholentwässerung weiter zu bearbeiten. Über das Ergebnis dieser Untersuchungen soll im nachfolgenden kurz berichtet werden.

Gegenüber dem Stand der Technik vom Jahre 1929²⁾ sind heute auf diesem Gebiete wesentliche Fortschritte erzielt worden, die insbesondere die Wirtschaftlichkeit der Verfahren günstig beeinflussen. Man hat einerseits die bekannten azeotropischen Verfahren vervollkommen, andererseits aber auch neue Wege beschritten. Die damals zur Diskussion stehende Frage, ob der Vorzug den azeotropischen Verfahren mit oder ohne Druck zu geben ist, ist inzwischen von den Spiritusindustrien der beteiligten Länder fast ausnahmslos zugunsten der bei Atmosphärendruck arbeitenden Verfahren entschieden worden, wobei besonders der Umstand mitgesprochen hat, daß bei letzteren alte Branntweinreinigungsgeräte verwendet werden können³⁾.

Die Arbeiten der Usines de Melle (Distilleries des Deux-Sèvres) haben weiterhin zur Vervollkommenung dieser azeotropischen Verfahren beigetragen. Das Prinzip der Verfahren hat im wesentlichen keine Änderung erfahren. Man hat vielmehr die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, die Wärmespeisung der Apparate sinnvoll durchzubilden und die Wärmeausnutzung durch apparative Vereinfachung günstiger zu gestalten.

Die Usines de Melle ziehen die drei Arbeitsgänge der Destillation der Maische, der Rektifikation des Rohspiritus und der Entwässerung des rektifizierten Alkohols zu einem Verfahren zusammen⁴⁾. Hierbei beläuft sich der Gesamtdampfverbrauch, der im einzelnen für die Destillation z. B. einer 7%igen Melassemaische 300 kg/1 hl, für die Rektifikation 375 kg/1 hl und für die Entwässerung etwa 200 kg/1 hl = insgesamt 875 kg/1 hl beträgt, nur auf etwa 350 kg/1 hl absoluter Alkohol. Diese Ersparnis wird im wesentlichen dadurch erzielt, daß

1. die aus der Destillationskolonne austretenden Dämpfe (78°) zur teilweisen Beheizung der Entwässerungskolonne, in der zu drei Viertel ihrer Höhe eine Tem-

peratur von weniger als 78° herrscht, und zur Wärmespeisung der zur Behandlung der unteren Schicht des ternären Gemisches dienenden Hilfskolonne herangezogen werden; das Kondensat der Dämpfe dient als Rücklauf für die Destillationskolonne,

2. die vergorene Maische durch die Schlempe erhitzt wird,
3. die Destillierkolonne zur Temperaturerhöhung der Alkoholdämpfe auf 89° oder 97° unter einen Druck gesetzt wird, der dem Druck einer Wassersäule von 5 m bzw. 10 m entspricht. Mit diesen Dämpfen können sämtliche Teile der Entwässerungskolonne, deren Temperaturbereich bei Verwendung eines Benzin-Benzol-Gemisches als Entziehungsmittel zwischen 64° und 81° liegt, beheizt werden; das Kondensat dient wieder als Rücklauf für die Destillationskolonne.

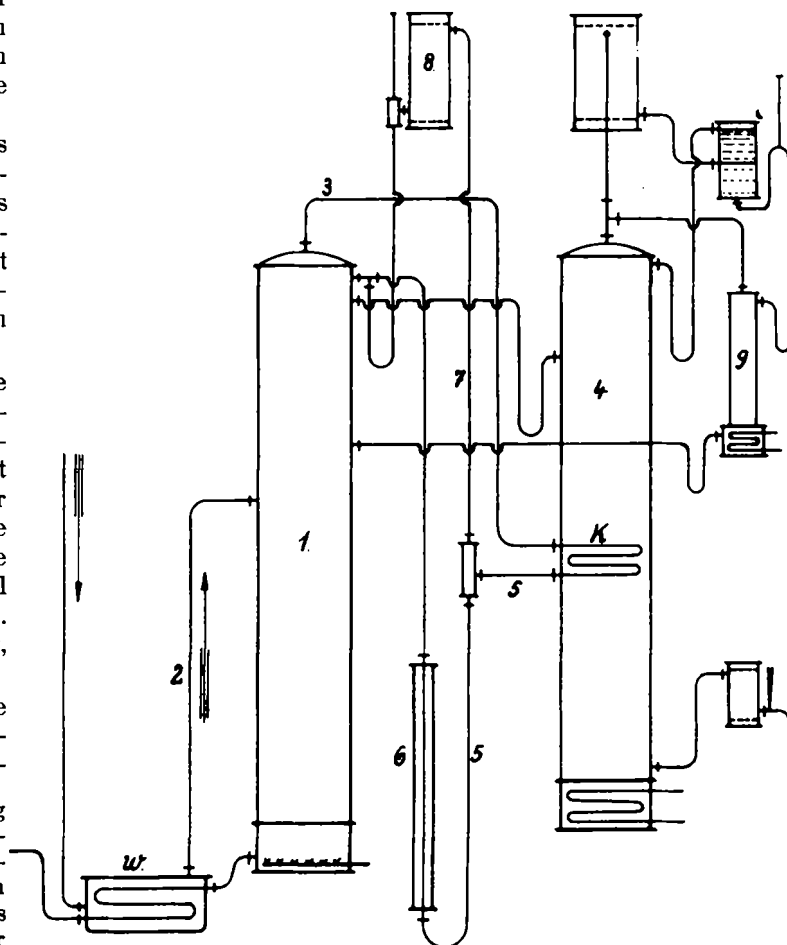


Abb. 1.

Das Verfahren erfordert eine sehr einfache apparative Anordnung (vgl. Abb. 1). Die zu destillierende vergorene Maische wird in der Wärmeaustauschvorrichtung W durch die aus der Destillierkolonne 1 austretenden Destillationsrückstände auf etwa 90° erhitzt und gelangt durch die Leitung 2 in die Kolonne 1. Diese wird am Fuße mit direktem Dampf beheizt. Die am Kopfe der Kolonne 1 durch das Rohr 3 entweichenden Alkoholdämpfe dienen zur teilweisen Beheizung der Entwässerungskolonne 4. Die in dem Kondensationsverdampfer K sich nieder-

¹⁾ In Deutschland ist durch die Verordnung über den Bezug von Spiritus zu Treibstoffzwecken vom 4. Juli 1930/19. September 1931 zur Zeit jeder, der aus dem Zollausslande Treibstoffe einführt oder im Zollinlande herstellt, verpflichtet, von der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein eine Menge Spiritus zu beziehen, die 6% des Eigengewichts der eingeführten oder im Zollinlande hergestellten Treibstoffmenge entspricht. Der Preis beträgt zur Zeit 50,— RM. je Hektoliter Weingeist. Vgl. hierzu K. R. Dietrich, Automobiltechn. Ztschr. Nr. 9/10 u. 30 [1931].

²⁾ Vgl. K. R. Dietrich, Neuzeitliche Herstellungsverfahren für absoluten Alkohol, Ztschr. angew. Chem. 43, 40 ff. [1930].

³⁾ Ztschr. Spiritusind. 1931, Nr. 5, S. 30 ff.; Nr. 6, S. 36 ff. Fritzweiler-Dietrich, ebenda 1931, Nr. 3, S. 16; Nr. 6, S. 37; Nr. 25, S. 155 ff.

⁴⁾ D. R. P. angemeldet unter 6 b. 25. S. 85 105.

schlagenden Dämpfe werden durch die Rohrleitung 5 mit Hilfe einer Pumpe oder einer Emulgiervorrichtung 6 dem oberen Teil der Kolonne 1 wieder zugeführt, während die nicht kondensierten Dämpfe durch die Leitung 7 in den Kondensator 8 steigen und von hier der Kolonne 1 wieder zufließen. Eine noch bessere Wärmeausnutzung wird erreicht, wenn die Kolonne zur Erhöhung der Temperaturdifferenz unter einen Druck gesetzt wird, der einer Wassersäule von 5 m entspricht; die Temperatur der am Kopfe der Kolonne 1 entweichenden Alkoholdämpfe steigt dann auf 89°. Sie genügt, um mit den Dämpfen die Entwässerungskolonne 4 und die Hilfskolonne 9 durch Kondensationsverdampfer (nicht gezeichnet) zu beheizen. Bei dieser Anordnung wird ohne besonderen Mehrdampfverbrauch die in den Alkoholdämpfen der Destillierkolonne 1 enthaltene Wärme dazu benutzt, den Entwässerungsapparat zu beheizen.

Nach einem anderen Verfahren der Usines de Melle wird zur Beheizung der Entwässerungskolonne und der Hilfskolonnen die am Kopf der Entgeistungskolonne verfügbare Wärme verwertet. Für die Entgeistung schwach alkoholischer Maischen, z. B. der Sulfitmaischen, ist eine größere Wärmemenge erforderlich als zur nachfolgenden Rektifikation. Diese von der Entgeistung herührende und bei der Rektifikation überschüssige Wärmemenge ist aber leicht verwertbar, da die am Kopf der Entgeistungskolonne entstehenden Dämpfe eine Temperatur von etwa 95° haben, wogegen die Höchsttemperatur der Entwässerungskolonne nur 81° beträgt. Der Kondensationsverdampfer der Entwässerungskolonne besitzt eine veränderliche Heizoberfläche, die die entstehende Kondensatmenge nach Belieben zu regeln gestattet.

Eine weitere Dampfersparnis kann nach dem Vorschlage der Usines de Melle durch die in Abb. 2 wiedergegebene apparative Anordnung erzielt werden⁵⁾.

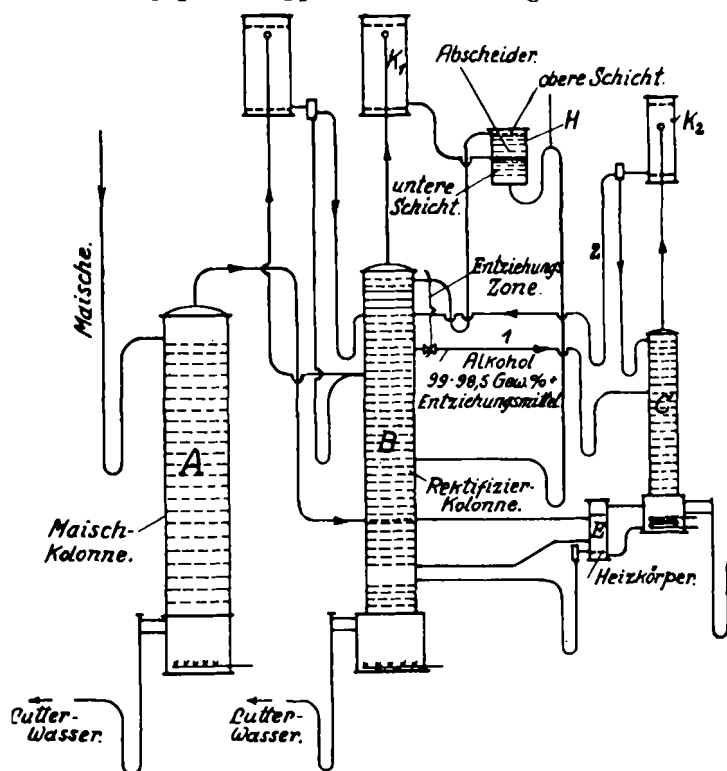


Abb. 2.

Die am Kopfe der Maischedestillierkolonne A entweichenden Alkoholdämpfe werden der Rektifizierkolonne B zugeleitet, nachdem sie einen Teil ihrer Wärme zur Beheizung der Hilfskolonne C abgegeben haben. In der Kolonne B wird die

Destillation so geführt, daß zugleich am Kopfe und Fuße das im Spiritus enthaltene Wasser abgeführt wird. Durch Zusatz eines Wasserentziehungsmittels (Benzin oder Benzol oder ein Gemisch von diesen) entstehen am Kopfe der Kolonne B azeotropisch siedende, ternäre Dampfgemische mit Minimumsiedepunkt. Nach ihrer Kondensation im Kondensator K_1 trennt sich das azeotropische Gemisch in bekannter Weise im Abscheider H in eine obere, hauptsächlich aus dem Entziehungsmittel bestehende, und in eine untere, vorwiegend den wässrigen Alkohol enthaltende Schicht. Die obere Schicht läuft der Kolonne B als Rücklauf zu, die untere Schicht wird der Mitte der Kolonne B zugeführt. In ihrem unteren Teil wirkt die Kolonne B als Verstärkungskolonne, und die Kochböden am Fuße der Kolonne dienen zur Entgeistung des zugeführten Spiritus. An der tiefsten Stelle der Kolonne wird schließlich der größere Teil des im Spiritus enthaltenen Wassers abgezogen.

Guinot gibt für diese Kolonne folgende vier Zonen an: 1. Eine Zone von 6–10 Böden mit einem hohen Gehalt an Entziehungsmittel. 2. Eine Zone von 4 oder 5 Böden mit abnehmendem Gehalt an Entziehungsmittel, in der Alkohol von sehr hoher Grädigkeit zur Verfügung steht. 3. Eine Zone mit einer großen Anzahl Böden, die frei von Entziehungsmittel sind, dagegen Alkohol mit einer Grädigkeit bis 98 Volumprozenten enthalten. Dies ist die Verstärkungskolonne, wie man sie gewöhnlich bei den Apparaten für hochprozentigen Spiritus hat. 4. Eine Zone, in der die Entgeistung erfolgt und die unterhalb des Eintritts der Geistdämpfe liegt.

Aus Zone 2 wird ein Gemisch von Äthylalkohol (etwa 99 gew.-%ig) mit 30 bis 40% Entziehungsmittel abgezogen und durch die Rohrleitung 1 der Kolonne C zugeführt. In dieser wird durch Destillation der Äthylalkohol vom Entziehungsmittel befreit und auf 99,9 Gew.-% verstärkt. Das am Kopfe der Kolonne C entweichende ternäre Gemisch wird nach Kondensation im Kondensator K_2 dem oberen Drittel der Kolonne B durch die Rohrleitung 2 zugeführt. Der Gesamtdampfverbrauch für die Herstellung von 1 hl absolutem Alkohol zu motorischen Zwecken direkt aus der Maische beträgt 280 bis 300 kg. Hiervon entfallen 60 kg auf die Hilfskolonne C und 20 kg auf die Entfernung der Vorlaufverunreinigungen. Die geschilderte Arbeitsweise der Kolonne B ist insofern sehr interessant, als sich hier zwei Vorgänge abspielen, die sich im Prinzip entgegenwirken, ohne aber das Endergebnis nachteilig zu beeinflussen. Im unteren Teil der Kolonne wird das Alkohol-Wasser-Gemisch ohne Entziehungsmittel der einfachen Destillation unterzogen. Das Wasser wird am Fuße der Kolonne abgezogen, und der von Boden zu Boden sich verstärkende Spiritus steigt infolge seines gegenüber dem Wasser niedrigeren Siedepunktes in den oberen Teil der Kolonne. Hier wird das Alkohol-Wasser-Gemisch mit dem Entziehungsmittel azeotropisch destilliert. Bei diesem Vorgang wird das Wasser als Bestandteil des ternären Gemisches mit dem Minimumsiedepunkt von 64,85° C am Kopfe der Kolonne abgezogen, und der entwässerte Alkohol (Sdp. 78,3°) sinkt auf die darunterliegenden Kochböden. Die Vereinigung beider Verfahren in einer Kolonne kann also normalerweise zu keinem befriedigenden Ergebnis führen. Bei dem azeotropischen Verfahren wird das im Spiritus enthaltene Wasser zum Kopfe der Kolonne geführt, während bei dem einfachen Destillationsverfahren dieses Wasser am Fuße der Kolonne abgezogen wird. Die Wirkung ist also eine entgegengesetzte, und damit müßte das Endergebnis negativ sein. Daß trotzdem beide Verfahren sich additiv auswirken können, ist darauf zurückzuführen, daß sich im oberen Teil der Destillierkolonne B eine Sperrzone von Alkohol mit einer Weingeiststärke von über

⁵⁾ Guinot, Chim. et Ind. Nr. 1 [1931]. Ztschr. Spiritusind. 1931, Nr. 46, S. 283/84; vgl. auch hierzu Falkenthal, Ztschr. Spiritusind. 1931, Nr. 52, S. 320.

95,5 Gew.-% bildet, die die entgegengesetzte Arbeitsweise beider Verfahren in einer Kolonne ermöglicht, ohne daß die Wirkung des einen Verfahrens durch die des anderen aufgehoben wird. Äthylalkohol mit einem Weingeistgehalt von über 95,5 Gew.-% entwickelt beim Sieden einen Dampf, der an Wasser reicher ist als die Flüssigkeit, aus der er entstand. Diese Wasseranreicherung des Dampfes ist aber sehr gering, so daß in Praxis die Dampfzusammensetzung der Flüssigkeitszusammensetzung gleichgesetzt werden kann. Die Alkoholschicht als Sperrzone in der Kolonne verhindert also ein Aufsteigen des Wassers in die Zone 2, in der sich das aus fast wasserfreiem Alkohol und Entziehungsmittel bestehende Gemisch bildet.

Zwecks Reinigung des aus der Maische abdestillierten Alkohols zur Herstellung eines zu Trinkzwecken geeigneten absoluten Alkohols schlägt Guinot weiterhin vor, die Alkoholdämpfe in den unteren Teil einer Waschkolonne zu leiten, die im oberen Teil mit kochendem Wasser beschickt wird. Es wird auf diese Weise verhindert, daß sich am Kopfe der Kolonne hochprozentiger Alkohol ansammelt, für den die Rektifikationsquotienten der meisten Nebenbestandteile der Maische kleiner als 1 sind, d. h. die Nebenbestandteile werden zu Nachlaufprodukten. Das am Kopfe der Kolonne zugeführte Wasser bildet eine Sperrzone für den Alkohol und begünstigt die Abscheidung der Nebenbestandteile der Maische als Vorlauf.

Nach den Vorschlägen von Pamppe⁶⁾ wird zur Wärmeersparnis die Dephlegmations- und Rückstandswärme für die Entwässerung des Alkohols ausgenutzt, indem die Beheizung der Entwässerungskolonne mit den heißen Abläufen der Maischekolonne durchgeführt wird und ein Teil der Dephlegmationswärme aus dem Verstärkungsprozeß zur Anwärmung der kalten Schichten des ternären Gemisches, die das Abscheidegefäß verlassen, dient.

Ein weiterer bedeutender Fortschritt auf dem Gebiete der azeotropischen Alkoholentwässerungsverfahren ist durch die Auffindung geeigneter *Wasserentziehungsmittel* zu verzeichnen. Die Arbeiten der Usines de Melle⁷⁾ haben gezeigt, daß die Wirtschaftlichkeit der azeotropischen Verfahren zum Teil von der Art der verwendeten Entziehungsmittel abhängt. Als brauchbare Entziehungsmittel sind durch die Untersuchungen der Usines de Melle folgende Gemische ermittelt worden:

1. 65 Raumteile Reinbenzol, 35 Raumteile Benzin mit den Siedegrenzen 100 bis 101°; 2. 75 Raumteile Äthylacetat, 25 Raumteile Benzin; 3. Butylchlorid und Äthylacetat; 4. Butylchlorid und Cyclohexan; 5. Cyclohexan und Äthylacetat.

Die Bedeutung, die der Art der Wasserentziehungsmittel bei den azeotropischen Verfahren zukommt, sei im nachstehenden an dem erstgenannten Entziehungsmittelgemisch erörtert. Bei der Benutzung von Benzol allein als Entziehungskörper ergibt sich ein ternäres Gemisch mit einem Minimumsiedepunkt von 64,85° C, das sich nach seiner Kondensation in zwei Schichten trennt. Die untere Schicht, die fast das gesamte Wasser des Gemisches enthält, stellt 16% des Gesamtvolumens dar und enthält etwa 32% Wasser. Hieraus ergibt sich für 100 Raumteile des Destillats ein Wassergehalt von 5,12 Raumteilen.

Bei Verwendung eines Benzins, das zwischen den Siedegrenzen 100 und 101° siedet, entsteht ein ternäres

Gemisch mit einem Minimumsiedepunkt von etwa 70°, das sich ebenfalls nach seiner Kondensation in zwei Schichten trennt. Die untere Schicht, die wiederum fast das gesamte Wasser des Gemisches enthält, stellt 37% des Gesamtvolumens dar und enthält etwa 18% Wasser. Hieraus ergibt sich für 100 Raumteile des Destillats ein Wassergehalt von 6,3 Raumteilen. Das Benzin ist demnach dem Benzol in seiner Wasserentziehungsfähigkeit überlegen. Die Dekantation des ternären Gemisches bei Verwendung von Benzin ist aber weniger vorteilhaft, da bei einer gleichen Menge entzogenen Wassers das Volumen der unteren zu behandelnden Schicht etwa doppelt so groß ist als bei Benzol.

Durch die Verwendung eines Gemisches von Benzol und Benzin wirken sich die Vorteile beider Flüssigkeiten additiv aus, während die Nachteile auf ein Minimum herabgedrückt werden. Zur besseren Übersicht sind im nachstehenden die Vor- und Nachteile des Benzins und des Reinbenzols als Wasserentziehungsmittel gegenübergestellt:

Benzin 100/101°. Vorteile: 1. Es entzieht mehr Wasser als Reinbenzol. 2. Es bedingt eine leichtere Schichtentrennung. Nachteil: Die Menge an anfallender unterer Schicht des ternären Gemisches ist mindestens doppelt so groß als bei Reinbenzol.

Reinbenzol. Nachteile: 1. Es entzieht weniger Wasser als Benzin. 2. Es bedingt eine schwerere Schichtentrennung. Vorteil: Die Menge an anfallender unterer Schicht des ternären Gemisches ist ½mal so groß wie bei Benzin.

Von diesen Entziehungsmitteln bleiben im allgemeinen stets Spuren in dem fertigen absoluten Alkohol zurück, die Geruch und Geschmack nachteilig beeinflussen. Zur Herstellung eines in jeder Hinsicht einwandfreien Erzeugnisses wird der nach dem azeotropischen Verfahren gewonnene absolute Alkohol nach den Vorschlägen der Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, Berlin, durch *aktive Kohle* filtriert⁸⁾. Entgegen der bisherigen Anschauung zeigten die Untersuchungen der Monopolverwaltung, daß der Wirkungswert der aktiven Kohle auf hochprozentigen Branntwein praktisch der gleiche ist wie auf niedriggradigen, und daß die aktive Kohle die an sich bekannte Adsorptionsfähigkeit für Benzol und Benzin auch in einem praktisch wasserfreien Alkohol nicht verliert. Auf Grund dieser Befunde entwickelte die Monopolverwaltung ein Verfahren, das die gleichzeitige Herstellung von absolutem Alkohol zu medizinischen und zu motorischen Zwecken, fein filtriertem Sprit, Primasprit und Sprit zu technischen Zwecken gestattet⁹⁾.

Abb. 3 veranschaulicht die erforderliche Apparatur. Der bei der Herstellung von absolutem Alkohol zu motorischen Zwecken nach dem azeotropischen Verfahren anfallende niedriggradige Branntwein wird durch die besondere Schaltung der einzelnen Kolonnen auf absoluten Alkohol zu medizinischen Zwecken, auf fein filtrierten Sprit, Primasprit und Sprit zu technischen Zwecken weiterverarbeitet. Am Fuße der Kolonne A wird durch die Rohrleitung 1 der absolute Alkohol zu motorischen Zwecken abgezogen. Das bei seiner Entwässerung anfallende ternäre Gemisch wird nach seiner Kondensation im Abscheider S₁ aufgefangen, in dem es sich in bekannter Weise in zwei Schichten trennt. Der niedriggradige Alkohol der unteren Schicht wird nach Abscheidung des in ihm noch gelösten Benzin-Benzols in der Kolonne B durch Rektifikation in der Kolonne C auf etwa 94 Gew.-% verstärkt. Vom Kopf dieser

⁶⁾ D. R. P. 529 381, Fritzweiler-Dietrich, Ztschr. Spiritusind. 1930, Nr. 5, S. 27. K. R. Dietrich, Pharmaz. Ztg. 1930, Nr. 58, S. 846/48.

⁹⁾ D. R. P., angemeldet unter 6 b. R. 20/30, bekanntgemacht am 23. Juli 1931.

⁷⁾ D. R. P., angemeldet unter P. 19/30, G b, 25.

⁸⁾ D. R. P. 501 832, J. L. Gendre, Journ. prakt. Chem. 130, Nr. 1—3, S. 23/24 [1931].

Kolonnen läuft er alsdann einer zweiten Entwässerungskolonne A_1 zu, in der seine Entwässerung in derselben Weise erfolgt wie in der Entwässerungskolonne A. Der absolute Alkohol wird am Fuße der Kolonne A_1 durch die Rohrleitung 2 abgeführt und nach Filtration durch die Kohlefilterbatterie F der Schlußkolonne D durch die Rohrleitung 3 zugeleitet, in der die von dem absoluten Alkohol mitgerissenen Kalkteilchen und die bei der Filtration entstandenen geringen Aldehydmengen abgeschieden werden. Durch die Rohrleitung 4 wird das Fertigerzeugnis als absoluter Alkohol zu medizinischen Zwecken ab-

steigert wird. Die aus den Gefäßen austretenden entwässerten Alkoholdämpfe werden alsdann kondensiert. Die Kontinuität des Betriebes wird durch Einschalten von Reaktionsgefäßen mit frischer Füllung und Ausschalten der Gefäße mit verbrauchter Füllung erreicht. Der Dampfverbrauch für die Entwässerung von 1 hl Spiritus mit einer Weingeiststärke von etwa 94 Gew.-% beträgt nicht mehr als 90 kg. Der Kalkbedarf beläuft sich auf 22 kg pro Hektoliter absoluter Alkohol. Der ab-

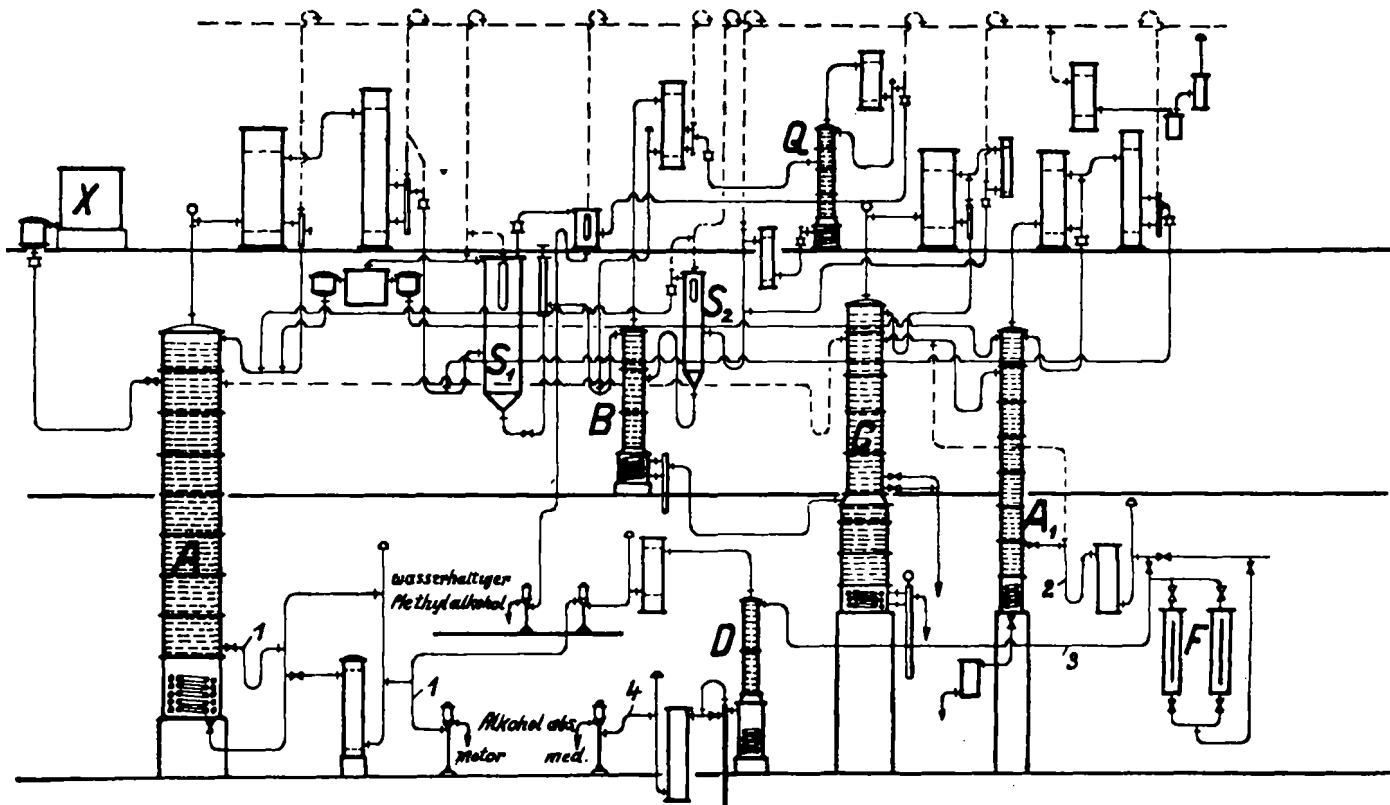


Abb. 3. Schematische Darstellung einer Destillieranlage zum gleichzeitigen Herstellen von wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol verschiedener Reinheit.

gezogen. Zur Herstellung von fein filtriertem Sprit und Primasprit führt man den am Kopfe der Kolonne C abgezogenen Spiritus direkt über die Kohlefilterbatterie F und destilliert ihn zur Nachreinigung in der Schlußkolonne D.

In Fortentwicklung ihres azeotropischen Druckverfahrens hat auch die Firma Merck, Darmstadt, neuerdings auf ein Verfahren zur *Abscheidung der Nebenbestandteile* des zu entwässernden Rohspiritus hingewiesen¹⁰⁾.

War somit die Mehrzahl der Forschungsarbeiten auf die Vervollkommnung der azeotropischen Entwässerungsverfahren gerichtet, so mangelt es doch auch nicht an neuen Arbeiten über die **Kalkentwässerungsverfahren**. Eine bedeutungsvolle Bereicherung haben diese durch das **Plestil-Verfahren** der Aktiengesellschaft vormals Škoda-Werke in Pilsen erfahren¹¹⁾.

Ein wesentlicher Nachteil der meisten bekannten Kalkentwässerungsverfahren besteht darin, daß sie nur periodisch arbeiten, und daß die Alkoholverluste verhältnismäßig groß sind (etwa 2%). Diesen Mängeln wird durch das **Plestil-Verfahren** abgeholfen. Die zu entwässernden Spiritusdämpfe werden durch einen Gleichstromüberhitzer geführt, in dem sie auf eine Temperatur von 135° gebracht werden. Von hier gelangen sie in kontinuierlichem Strom in mehrere, mit gebranntem Kalk beschickte Gefäße, wobei zuvor die Reaktionsfähigkeit des Kalks durch Behandeln mit Wasserdämpfen ge-

solute Alkohol fällt in einer Weingeiststärke von 99,9 Gew.-% an.

Gegenüber dem Kalkdruckverfahren weist das **Plestil-Verfahren** folgende Vorteile auf: Die Apparatur ist einfach und infolgedessen billig, da das Verfahren bei normalem Druck arbeitet. Betriebskosten und Alkoholschwund sind gering. Das Volumen des überhitzten Alkoholdampfes ist so gering, daß beim Abkühlen des Kalkes nur geringfügige Mengen Alkohol im Kalk zurückbleiben. Der anfallende gelöschte Kalk ist vollständig trocken und für jede Zwecke weiter verwendbar.

Der den meisten Kalkverfahren anhaftende Übelstand, daß der fertige absolute Alkohol durch Kalkteilchen in feinsten kolloidaler Verteilung getrübt ist, wird nunmehr nach einem Verfahren der Zellstoff-Fabrik Waldhof und Otto Lührs¹²⁾ dadurch beseitigt, daß die mittels Kalk entwässerten Alkoholdämpfe durch eine Schicht flüssigen absoluten Alkohols geleitet werden, wobei sie von den mitgerissenen Kalkteilchen befreit werden. Die Alkoholdämpfe werden alsdann in einen Kühler geführt, in diesem kondensiert und schließlich als klares Destillat aufgefangen.

Der Gedanke, die *wasserbindende Eigenschaft gewisser Salze* zur Entwässerung des

¹⁰⁾ D. R. P., angemeldet unter M. 108 401.

¹¹⁾ Tschechoslow. Patent-Anm. P. 7085/29.

¹²⁾ Brit. Pat. 335 132. D. R. P. angemeldet unter 6 d. 5. Z. 18 071, dazu Zusatzanmeldung 6 d. 5. M. 1730. (Das Verfügungsrecht über die Anmeldung Z. 18 071 ist von der Anmelderin, Zellstoff-Fabrik Waldhof und Otto Lührs, auf die Firma E. Merck, Darmstadt, übertragen worden.)

Äthylalkohols zu benutzen, liegt auch dem Gorhan-Verfahren der Hiag-Holzverkohlungs-Industrie G. m. b. H., Konstanz¹³⁾, zugrunde. Bei diesem **Salzentwässerungsverfahren** wird die Aufgabe der Herstellung von absolutem Alkohol in sehr einfacher Weise durch die Verwendung alkohollöslicher Salzgemische gelöst; es entfallen damit besondere apparative Einrichtungen für die Bewegung der Salze. Diese Salzgemische werden in alkoholischer Lösung dem zu entwässernden Spiritus in einer mit Raschigringen befüllten Kolonne im Gegenstromprinzip entgegengeführt; hierbei binden sie das Wasser des Spiritus. Die Regeneration der Salze wird in einer mit überhitztem Dampf von etwa 300° oder elektrisch beheizten Salzpfanne vorgenommen. Die Schmelztemperatur des Salzgemisches liegt etwa bei 260°. Gegenüber den älteren Verfahren von Schottmans, Verley und Vidal¹⁴⁾ und von Mariller und Granger¹⁵⁾, denen ebenfalls der Gedanke, alkohollösliche Salze zur Entwässerung des Äthylalkohols zu verwenden, zugrunde liegt, zeigt das Hiag-Verfahren eine einfachere apparatetechnische Lösung, die die Entwässerung des Äthylalkohols in kontinuierlichem Großbetrieb, soweit es sich bis jetzt übersehen läßt, ohne Schwierigkeiten durchzuführen gestattet. Abb. 4 veranschaulicht einen nach dem Hiag-Verfahren arbeitenden Apparat.

Der zu entwässernde Spiritus wird aus dem Behälter 1 dem unteren Drittel der Kolonne A durch die Rohrleitung 2 zugeführt, nachdem er den Vorwärmer 3 durchströmt hat. Die Kolonne A wird durch eine Heizschlange mit von der Salzpfanne E kommendem Abdampf beheizt, dessen Kondenswasser im Vorwärmer 3 die noch nutzbare Wärme an den zu entwässernden Spiritus abgibt. Am Kopfe der Kolonne A wird aus dem Rührwerkbehälter F durch die Rohrleitung 4 die Salzlösung (Lösung eines Gemisches von Kalium- und Natriumacetat in absolutem Alkohol) zugeführt, die den aufsteigenden Spiritusdämpfen entgegenfließt und diesen im Gegenstromprinzip das Wasser entzieht. Der entwässerte Alkohol wird am Kopfe der Kolonne A über den Kondensator K durch die Rohrleitung 5 abgezogen, während sich am Fuße der Kolonne die wässrige Salzlösung mit einem Alkoholgehalt von etwa 2% ansammelt. Diese wird durch die Rohrleitung 6 der Hilfskolonne B zugeführt, in der die letzten Alkoholanteile aus der Salzlösung herausdestilliert werden. Der Alkohol läuft durch die Rohrleitung 7 der Kolonne A wieder zu. Die im unteren Teil der Hilfskolonne B abgezogene wässrige Salzlösung wird in dem Behälter C gesammelt und von hier in den Hochbehälter D gepumpt. Aus diesem Behälter läuft sie alsdann kontinuierlich der Salzpfanne E zu. Aus dieser gelangt der entwässerte Schmelzfluß in den mit absolutem Alkohol gefüllten Rührwerkbehälter F, in dem das Salz aufgelöst wird. Die alkoholische Salzlösung beginnt dann von neuem ihren Kreislauf durch Eintreten in die Kolonne A. Der Rührwerkbehälter F wird durch den am Kopfe der Kolonne A entweichenden absoluten Alkohol durch die Rohrleitung 8 gespeist. Etwa 50% des Alkoholdampfes werden diesem Behälter zugeleitet, während etwa die restlichen 50% als Fertigware dem Apparat entzogen werden. Für eine Tagesleistung von 100 hl absoluten Alkohols sind etwa 1000 kg Salzgemisch erforderlich.

Nach den von der Hiag gegebenen Garantien werden je Hektoliter erzeugten absoluten Alkohols verbraucht:

1. a) Höchstens 90 kg, wenn von flüssigem Spiritus ausgegangen wird; b) höchstens 55 kg, wenn von dampfförmigem Spiritus ausgegangen wird; 2. Alkoholschwund:

- höchstens 0,5%; 3. Kühlwasser von 15°: höchstens 2,8 cm³; 4. Kraft: höchstens 0,5 kWh pro Stunde.

Voraussetzung für die Erfüllung dieser Garantien ist, daß ein aldehydfreier Alkohol zur Verarbeitung gelangt. Enthält der zu verarbeitende Rohspiritus größere Aldehydmengen, so sind diese vorher abzuscheiden, andernfalls können Verharzungen der Salze eintreten. Nach den mitgeteilten Zahlen arbeitet das Hiag-Verfahren im Vergleich zu allen übrigen bisher bekannten Verfahren am wirtschaftlichsten. Der Dampfverbrauch ist geringer als bei allen übrigen Verfahren, und der Alkohol-

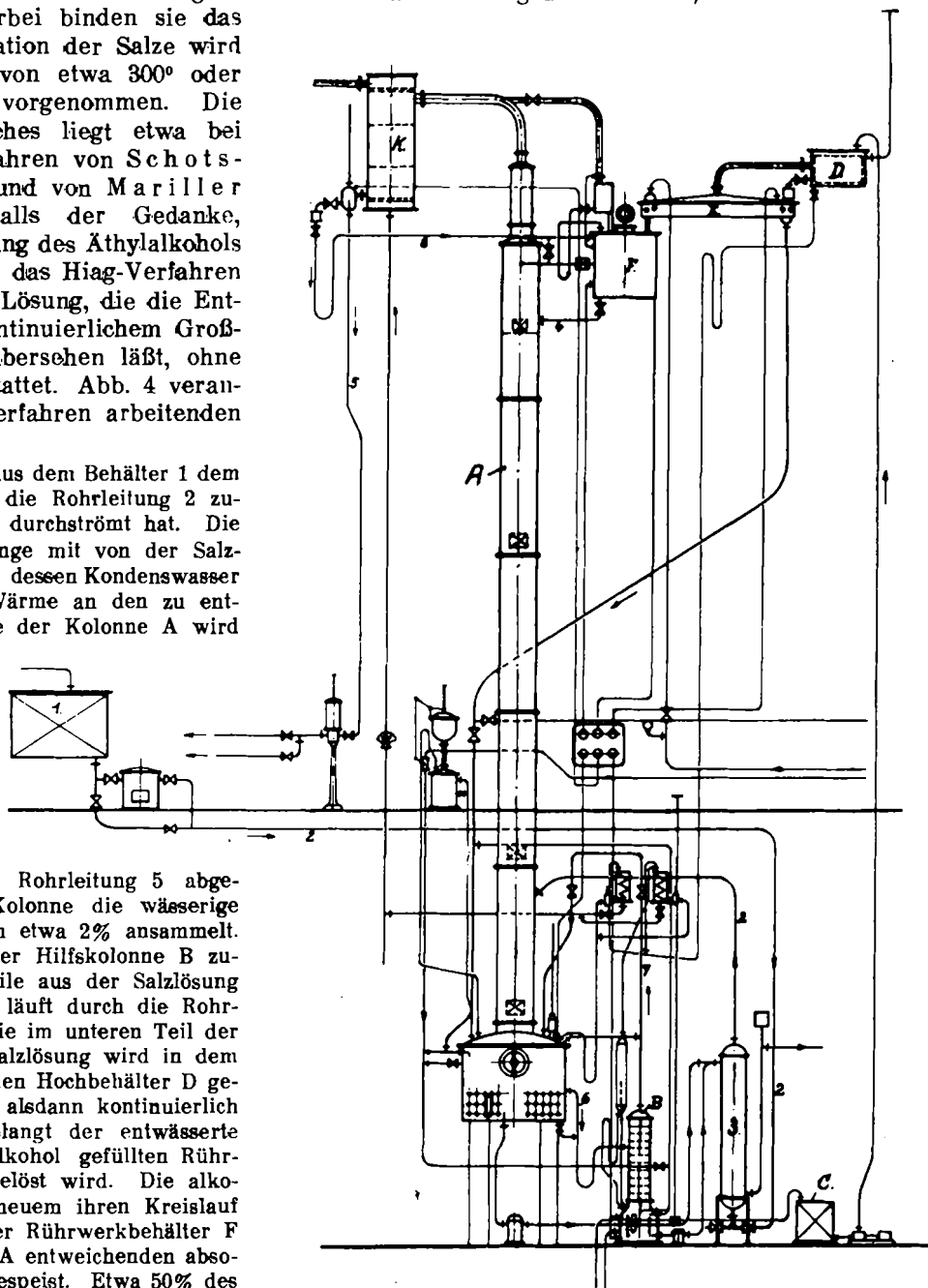


Abb. 4.

schwund, der die bei jedem Destillationsvorgang zu beobachtenden Schwundwerte nicht überschreitet, ist gegenüber den Kalkverfahren (Schwund etwa 2% mit Ausnahme des Plestil-Verfahrens) unvergleichlich geringer. Er unterschreitet allerdings auch nicht den für die azeotropischen Verfahren in Ansatz zu bringenden Höchstschwundsatz von 0,5%. Sofern es sich lediglich um die Herstellung von absolutem Alkohol zu motorischen Zwecken handelt, ist als besonderer Vorteil weiterhin zu erwähnen, daß die Abscheidung des Methylalkohols,

¹³⁾ Franz. Pat. 700 928.

¹⁴⁾ Franz. Pat. 580 641.

¹⁵⁾ Franz. Pat. 573 072.

die bei den azeotropischen Verfahren zur Erzielung eines störungsfreien Betriebes unerlässlich ist, hier nicht erforderlich wird. Unter den gleichen Voraussetzungen bedeutet es aber einen gewissen Nachteil für das Hiag-Verfahren, daß die Nachlaufprodukte des Rohspiritus abgeschieden werden müssen, wofür bei den azeotropischen Verfahren keine Notwendigkeit besteht. Sind in dem zu verarbeitenden Rohspiritus nur geringe Mengen Nachlaufprodukte enthalten, so werden diese zweckmäßig bei der Regeneration der wässerigen Salzlösung, in der sie sich ansammeln, in der Salzpflanze mit den Wasserdämpfen in die Luft abgeleitet.

Auch die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., ist neuerdings mit einem Alkoholentwässerungsverfahren¹⁶⁾ hervorgetreten, das ebenfalls auf der wasserbindenden Eigenschaft von Salzen beruht. Es wird zur Durchführung des Entwässerungsverfahrens von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß das aus Stuckgips bei 160° erhaltene Calciumsulfat das zur Bildung seines Semihydrats ($\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) erforderliche Wasser mit großer Geschwindigkeit und ohne Erhärtung bindet, wobei das Wasser bis zu Temperaturen von 110° nicht wieder abgegeben wird. Es wird bewußt vermieden, die höchste Hydratstufe des Calciumsulfats ($\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) zu erreichen, da hierbei das Calciumsulfat zu festen Massen abbindet und es das Wasser bereits unter 100° abzugeben beginnt. Zur Regeneration wird das Semihydrat Temperaturen von 160° ausgesetzt. Nach dem in der bezeichneten Patentschrift angegebenen Beispiel werden 100 Teile Spiritus mit einer Weingeiststärke von 94,2 Gew.-% mit 120 g entwässertem Stuckgips nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen bei 78° unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es werden 90 Teile Alkohol von 99,5 Gew.-% erhalten (= 95% der Theorie). Alkohol von gleicher Konzentration, aber in geringerer Ausbeute, wird schon durch das Absaugen aus dem Spiritus-Gips-Gemisch erhalten. Die Menge des angewendeten Gipses ist abhängig

¹⁶⁾ D. R. P. 537 612.

von der vorhandenen Menge Wasser. Es kommt in der Regel die 15- bis 25fache Menge zur Anwendung. Über die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens lassen sich genaue Angaben noch nicht machen, da eine Großanlage zur Entwässerung von Äthylalkohol bisher nicht erstellt ist.

Endlich sei noch eines Verfahrens gedacht, das die **Vakuum-Destillation** zur Entwässerung des Alkohols heranzieht¹⁷⁾. Vogelbusch geht von den Untersuchungsergebnissen von Merriman¹⁸⁾ aus, wonach die Entwässerung des Spiritus durch einfache Destillation bei einem Unterdruck von 70 mm Quecksilbersäule gelingt. Die Befunde Merrimans haben Barbet schon früher Veranlassung gegeben, hierauf ein Verfahren zur Alkoholentwässerung zu gründen¹⁹⁾, ohne daß dieses aber Eingang in die Praxis finden konnte. Ein wesentlicher Übelstand der Vakuumdestillationsverfahren ist der beträchtliche Alkoholschwund, der durch die zwecks Erzielung des Vakuums aus der Kolonne abzusaugenden großen Gasmengen entstehen kann. Vogelbusch sucht diesen Nachteil dadurch zu beseitigen, daß zum Absaugen der unkondensierbaren Gase eine Dampfstrahl-Vakuumpumpe verwendet wird, die in dem Entwässerungsapparat einen Vakuum von z. B. etwa 710 mm Quecksilbersäule erzeugt.

In Deutschland wird zurzeit der absolute Alkohol zu motorischen Zwecken nach den azeotropischen Verfahren ohne Druck hergestellt, soweit er nicht in den Laugenbrennereien nach einem der Kalkverfahren erzeugt wird. Ob die azeotropischen Verfahren durch andere verdrängt werden können, hängt von der noch zu erweisenden Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit der neuen Verfahren ab. Es wird dem ganzen Fragenkomplex die größte Aufmerksamkeit zu widmen sein, um dem vorteilhaftesten Verfahren zum Nutzen der Spiritusindustrie Eingang in die Praxis zu verschaffen.

[A. 196.]

¹⁷⁾ Österr. Pat.-Anm. A. 6362/28.

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1913, S. 628 f.

¹⁹⁾ Emile Barbet, Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist. 1924, 407.

Untersuchungen über die Haftfähigkeit von Trockenbeizmitteln.

Von Dr. A. WINKELMANN, Berlin-Dahlem.

Prüfstelle für Pflanzenschutzmittel der Biologischen Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 19. Dezember 1931.)

Unter Haftfähigkeit eines Pflanzenschutzmittels versteht man im allgemeinen die Fähigkeit, an dem zu bestäubenden Gegenstand hängen-zubleiben. Nach den Untersuchungen von Wansart¹⁾ handelt es sich bei dem Trockenbeizmittel jedoch nicht um ein einfaches Hängenbleiben, sondern um ein Anreiben. Wansart schlägt daher für die Trockenbeizmittel den Ausdruck „Anreibfähigkeit“ vor. Obwohl das dem wichtigsten Vorgang bei der Trockenbeizung entspricht, soll doch die alte Bezeichnung hier beibehalten werden, denn zweifellos spielen beim Haften der Trockenbeizmittel außer der Anreibfähigkeit noch weitere Faktoren eine wichtige Rolle. Auch bei den anderen im Pflanzenschutz angewendeten Stäubemitteln hat man es je nach der Art der Verstäubung mit verschiedenen Vorgängen zu tun, und trotzdem spricht man auch hier von der Haftfähigkeit der Mittel.

Die Haftfähigkeit eines Trockenbeizmittels bezeichnet man durch Angabe des nach bestimmten Erschütterungen am Korn verbleibenden Beizmittels in Prozenten der „Aufwandmenge“. Anzustreben wäre zweifellos auch für Trockenbeizmittel die Festlegung von Haftzahlen,

wie es von Görnitz²⁾ und Voelkel³⁾ für Stäubemittel erfolgt ist. Bei Trockenbeizmitteln stößt die Festlegung aber insofern schon auf Schwierigkeiten, als der für die Bestimmung der Haftzahlen von Stäubemitteln gebräuchliche Görnitzsche Apparat nach Hilgen-dorff⁴⁾ für die Prüfung von Trockenbeizmitteln nicht geeignet ist. Ebenso führten die Versuche von Hilgen-dorff „mit Standardkörpern“ nicht zu befriedigenden Ergebnissen, und andererseits würde auch noch die Auswahl eines Testmittels Schwierigkeit machen. Am einfachsten würde es zweifellos sein, ein Kupfercarbonat von bestimmter Mahlung zu nehmen. Wie aber aus später zu erläuternden Versuchen hervorgeht, verhalten sich die Kupfercarbonate in mancher Hinsicht anders als die untersuchten Trockenbeizpräparate. Bei anderen Präparaten aber ist die vollkommen gleichmäßige Lieferung sehr schwierig, wenn nicht ganz unmöglich.

Um ein möglichst gleichmäßiges Arbeiten zu gewährleisten, wurden in der Hauptsache Versuche mit kleinen Mengen im Glaskolben ausgeführt. Bei Roggen, Weizen und Gerste wurden je 100 g des Getreides in einem Stehkolben von 350 cm³, bei

²⁾ Anzeiger f. Schädlingkunde 3 [1927].

³⁾ Arb. Biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtschaft. 17, 253 [1920].

⁴⁾ Fortschr. d. Landwirtschaft. 1928, 725.

¹⁾ Schriften des Reichskuratoriums für Technik in der Landwirtschaft, Heft 15, 1930.