

ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 605—624

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 493

■ 24. September 1932, Nr. 39

Angelo Knorr †

Angelo Knorr, geboren am 14. Februar 1882 in München, entstammte einer Familie, in der die Pflege von Wissenschaft und schönen Künsten zu Hause war. Er widmete sich, als er das Gymnasium absolviert hatte, dem Studium der Chemie in München und promovierte 1909 bei W. Schlenk, mit dem er sein ganzes Leben hindurch in Freundschaft verbunden blieb. Als Privatgelehrter veröffentlichte er eine Reihe von Arbeiten, die sich zuerst im Anschluß an seine Doktorarbeit mit der Darstellungsmöglichkeit und der Konstitution der Chinhydronen befaßten. Später beschäftigten ihn die Iminoester, deren eigentümliche Reaktionen erst durch Knorrs Arbeiten aufgeklärt wurden.

Inzwischen war Knorr nach Jena übergesiedelt, wo sein Onkel Ludwig Knorr als Ordinarius tätig war. Der Kriegsausbruch setzte den wissenschaftlichen Arbeiten ein Ziel. Nach kurzem Heeresdienste als Freiwilliger arbeitete er wissenschaftlich in der Deutschen Chemischen Gesellschaft und trat nach Kriegsschluß in das wissenschaftliche Laboratorium der Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin ein. Er wurde noch im gleichen Jahr zum Handlungsbevollmächtigten ernannt. Seine Tätigkeit erstreckte sich hier auf die Bearbeitung von Farbstoffen, Zwischenprodukten für die Farbstoffherstellung, hauptsächlich aber auf die Auffindung neuer Riechstoffe. Dabei hat er die Darstellung von Aldehyden mit besonderer Liebe verfolgt, und immer neue, teilweise überraschende Aldehydsynthesen sind ihm gelungen. Als dann nach einigen Jahren ein selbständiges wissenschaftliches Laboratorium für Riechstoffe gegründet wurde (1925), übernahm Knorr dessen Leitung. Hier konnte sich seine Arbeitskraft unter besonders günstigen Umständen aufs Beste entfalten, und eine Fülle prächtiger Arbeiten und wertvoller Patente zeugt von seinem Ideenreichtum. Besonders bekannt geworden ist er durch die aus dieser Zeit stammende technische Darstellung von Dioxan aus Glykol und durch den Hinweis auf die außerordentlich mannigfache Verwendbarkeit dieses cyclischen Äthers¹⁾.

Typisch für Knorrs Arbeitsweise ist sein stetes Bestreben nach systematischer Ordnung und Klarheit. Seine ungewöhnliche Gründlichkeit ist aber auch verhängnisvoll für ihn geworden; denn sobald neue Gebiete auftauchten, die er zu bearbeiten hatte, ruhte er nicht, bis er die gesamte, meist sehr umfangreiche Literatur ge-

wissenschaft durchstudiert hatte, mußte er dabei auch nächtelang über Büchern und Akten sitzen. Leider hat er auf diese Weise seiner Arbeitskraft doch gar zu viel zugemutet. Seine Gesundheit wurde untergraben, und so ist er viel zu früh, am 2. August 1932, aus dem Leben geschieden²⁾.

Angelo Knorr war ein prächtiger Mensch von großem Feingefühl und liebenswürdiger Offenheit. Die Klarheit und Gründlichkeit seiner wissenschaftlichen Arbeiten spiegelte sich auch in seinem Wesen wieder. Das Vertrauen seiner Kollegen wurde offenbar bei der Gründung des Bundes angestellter Akademiker technisch-naturwissenschaftlicher Berufe 1919. Bei den mannigfach durcheinander strebenden Meinungen dieser Zeit war es Knorr, der wieder nach seiner Art Ordnung und Klarheit in diese Ideen brachte, und so wurde er bei der Gründungsversammlung einstimmig zum ersten Vorsitzenden gewählt. In den zwei Jahren, die er dieses Amt bekleidete, war er erfolgreich bestrebt, den neugegründeten Bund durch inneren Ausbau zu befestigen. In dieser Richtung waren besonders wichtig seine Arbeiten über das Erfinderrecht und über den Reichstarifvertrag für die akademisch gebildeten Angestellten der chemischen Industrie. Diese Veröffentlichungen haben große Beachtung und Anerkennung gefunden, und dienen heute als Grundlage für jede Erörterung und Bearbeitung dieser Fragen. Knorr ist auch später ständig in Fühlung mit den Arbeitsproblemen des Bundes geblieben, und wie hoch man sein Urteil schätzt, geht wohl daraus hervor, daß er in den Jahren 1927 bis 1931 in Berlin als Landesarbeitsrichter berufen war.

Gleichzeitig mit Karl Goldschmidt erkannte Knorr 1926 die Notwendigkeit zur Gründung einer Einrichtung, die dann als „Karl Goldschmidt-Stelle“ ins Leben trat. Auch hierbei zeigte sich seine vielseitige kluge Voraussicht, indem er durch die Vereinigung von Interessen der Arbeitnehmer, Arbeitgeber und des Vereins deutscher Chemiker eine wertvolle Brücke schuf, die sich im Laufe der Jahre bestens bewährte. Auch in diesem Kreise hat sich Knorr hervorragende Achtung und ein bleibendes Andenken gesichert.

Durch seine vielseitige Tätigkeit und durch seine vornehme Gesinnung hat er viele seiner Vorgesetzten und seiner Kollegen zu seinen aufrichtigen Freunden gemacht. Sie alle werden dem Dahingeschiedenen stets ein ehrenvolles Andenken bewahren. *G. Reddelien. [A. 84.]*

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2844.

²⁾ Vgl. Angew. Chem. 45, 540 [1932].

Der Azeotropismus und seine Anwendung für ein neues Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols.

Von Geheimrat Dr. R. FRITZWEILER und Dr. K. R. DIETRICH,
Reichsmonopolverwaltung für Branntwein, Berlin.

(Eingeg. 29. Juli 1932.)

Durch das eingehende Studium der bei der Destillation sich vollziehenden physikalisch-chemischen Vorgänge hat die Spiritusindustrie in den letzten Jahren so wesentliche Bereicherungen erfahren, daß man heute von ihr als einer hochentwickelten Industrie sprechen kann, die anderen chemischen Betrieben an Bedeutung und Erkenntnis Höhe nicht nachsteht. Den Anstoß zu dieser Entwicklung gab die Notwendigkeit, Äthylalkohol großtechnisch zu entwässern, um ihn der Verwendung zu

motorischen Zwecken zuführen zu können. Es wurden hierfür die verschiedensten Verfahren durchgebildet, von denen die unter Atmosphärendruck arbeitenden azeotropischen Destillationsverfahren¹⁾ am meisten Eingang in die Praxis gefunden haben.

Unter Azeotropismus versteht man bekanntlich die bei Flüssigkeitsgemischen bestimmter Zusammensetzung auftretende Erscheinung, bei konstantem Siedepunkt,

¹⁾ Note 1 s. umstehend.

der entweder niedriger oder höher als der jeder Einzelkomponente der Flüssigkeitsmischung liegt, zu destillieren, und zwar in gleichbleibender Zusammensetzung für Lösung und Dampf (azeotropische Gemische mit Minimum- oder Maximum-Siedepunkt). Eines der bekanntesten Beispiele für ein azeotropisch siedendes Gemisch mit Minimum-Siedepunkt ist das ternäre System Benzol-Äthylalkohol-Wasser, das in der Zusammensetzung: 18,5 Gew.-% Äthylalkohol, 7,4 Gew.-% Wasser, 74,1 Gew.-% Benzol bei 64,85° und somit tiefer siedet als jeder der Einzelbestandteile und fernerhin tiefer als jede der drei binären Mischungen mit Minimum-Siedepunkt folgender Zusammensetzung: 1. 32,4 Gew.-% Äthylalkohol, 67,6 Gew.-% Benzol (Sdp. 68,25°); 2. 91,17 Gew.-% Benzol, 8,33 Gew.-% Wasser (Sdp. 69,25°); 3. 95,57 Gew.-% Äthylalkohol, 4,43 Gew.-% Wasser (Sdp. 78,15°).

Für die Alkoholentwässerung sind diese Vorgänge insofern von grundlegender Bedeutung, als beim Aufkochen des bei 78,15° azeotropisch siedenden binären Äthylalkohol-Wasser-Gemisches, das durch gewöhnliche Destillation bekanntlich nicht weiter entwässert werden kann, durch Zusatz geeigneter Mengen von Benzol ein ternäres Gemisch oben genannter Zusammensetzung entsteht, in dem das Verhältnis Wasser: Äthylalkohol (7,4 : 18,5) größer ist als in dem binär azeotropischen Äthylalkohol-Wasser-Gemisch (4,43 : 95,57), und damit die vollkommene Entwässerung des Äthylalkohols gelingt. Leitet man die Kolonnendestillation des 95,57 gew.-%igen Äthylalkohols unter Zusatz von Benzol in der Weise, daß am Kopfe der Kolonne das ternäre, bei 64,85° azeotropisch siedende Gemisch Äthylalkohol-Wasser-Benzol gebildet wird, so führt dieses das Wasser des Äthylalkohols restlos mit sich, und es verbleibt ein wasserfreier Äthylalkohol mit einem geringen Benzolüberschuß, der als binäres, bei 68,25° azeotropisch siedendes Äthylalkohol-Benzol-Gemisch von dem höher siedenden Äthylalkohol (78,3°) abdestilliert wird.

Die aus diesen Erkenntnissen heraus entstandenen azeotropischen Spiritusentwässerungsverfahren sind in

gewisser Weise an eine bestimmte Ausgestaltung der Apparatur gebunden. Man benutzt für die kontinuierliche Destillation zunächst eine mit etwa 50 Glocken- oder Tunnelböden ausgestattete Kolonne (A) (vgl. Abb. 1) und führt in ihren Kopf das Entziehungsmittel (in oben genanntem Beispiel das Benzol) und darunter

den zu entwässernden Spiritus ein. Es entsteht das azeotropisch siedende ternäre Gemisch, welches das Wasser des Spiritus als Bestandteil mit sich führt und das fortlaufend vom Kopf der Kolonne A in einen Kondensator

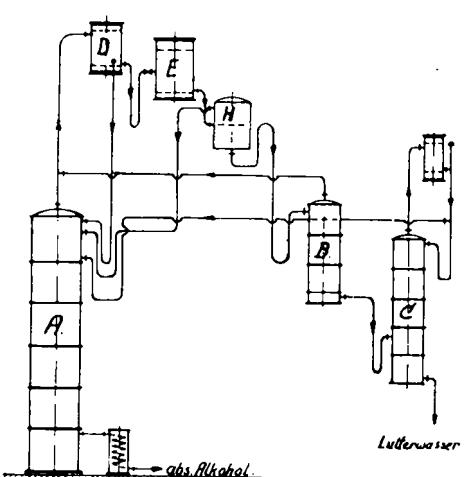


Abb. 1.

¹⁾ Ihre theoretischen Grundlagen und die Gründe für ihre Bevorzugung vor anderen Verfahren sind von einem von uns (K. R. Dietrich, Angew. Chem. 45, 233 [1932]) bereits beschrieben worden, so daß ein näheres Eingehen hierauf sich erübrigt. Zum besseren Verständnis der späteren Ausführungen sollen jedoch die wesentlichen Kennzeichen dieser azeotropischen Verfahren kurz umrissen werden.

D abgeführt wird, aus dem es teilweise wieder der Kolonne als Rückfluß zugeleitet und teilweise über einen Kühler E zur Aufarbeitung abgezogen wird. Der Spiritus tritt als absoluter Alkohol am Fuße der Kolonne wasserfrei aus, nachdem auf dem Wege dahin von Boden zu Boden abwärts das Wasser und das Entziehungsmittel ausgeschieden worden sind.

Der zur Aufarbeitung bestimmte Teil des ternären Gemisches läuft zunächst einem Scheidegefäß H zu, in dem es sich in eine wasserreiche und wasserarme Schicht trennt. Dieser Vorgang wird im nachfolgenden als Dekantation bezeichnet. Die

wasserarme, hauptsächlich aus Entziehungsmittel bestehende Schicht wird der Entwässerungskolonne A direkt zugeleitet, während die wasserreiche Schicht einer besonderen Verarbeitung unterzogen werden muß, um das in ihr enthaltene Wasser, das aus dem auf absoluten Alkohol verarbeiteten Spiritus herrührt, abzuscheiden und aus dem Apparat abführen zu können.

In Anbetracht dessen, daß bei Verwendung der bisher gebräuchlichsten Entziehungsmittel die wasserreiche Schicht nennenswerte Mengen an diesen enthält, ist zuvor die Abscheidung des Entziehungsmittels erforderlich, ehe das Wasser entfernt werden kann. Hierfür bestehen zwei Möglichkeiten. Man wäscht die wasserreiche Schicht in einem besonderen Waschgefäß (J) (vgl. Abb. 2) und führt hierdurch die Trennung des wasserunlöslichen Entziehungsmittels von dem wässrigen Äthylalkohol herbei²⁾ oder aber man destilliert in einer Hilfskolonne B (vgl. Abb. 1) das Entziehungsmittel von dem wässrigen Äthylalkohol ab³⁾. In beiden Fällen wird dann der wässrige Äthylalkohol in einer besonderen Hilfskolonne C auf etwa 94 Gew.-% verstärkt und das abgeschiedene Wasser aus der Apparatur abgezogen.

Als Entziehungsmittel werden bisher hauptsächlich Benzol oder Benzin oder ein Benzin-Benzol-Gemisch gemäß D. R. P. 501 832 verwendet. Es liegen hierüber eingehende Studien der Usines de Melle, Société Anonyme, in Melle (Frankreich⁴⁾) vor, da die Art des verwendeten Entziehungsmittels die Wirtschaftlichkeit der azeotropischen Entwässerungsverfahren ganz wesentlich beeinflußt. Die Hauptfaktoren, die die Eignung eines Entziehungsmittels bestimmen, sind die Zusammensetzung und die Art der Dekantation des azeotropischen Gemisches, das dieses Entziehungsmittel als Bestandteil enthält. Nach den bisherigen Anschauungen ist ein Entziehungsmittel um so brauchbarer, je mehr Wasser das ternäre Gemisch, und zwar als Bestandteil der wasserreichen Schicht, enthält, und ferner, je mehr diese Wassermenge von der Raummenge der wasserreichen Schicht einnimmt. Diese beiden Faktoren sind im fol-

²⁾ D. R. P. 540 443.

³⁾ D. R. P. 489 720, 487 514, ausgelegte Pat.-Anm. K. 118 177, Kl. 6 b, 25, brit. Patentschr. 215 716, franz. Patentschr. 578 306.

⁴⁾ J. L. Gendre, Journ. prakt. Chem. 130, Nr. 1—3, S. 23/24 [1931].

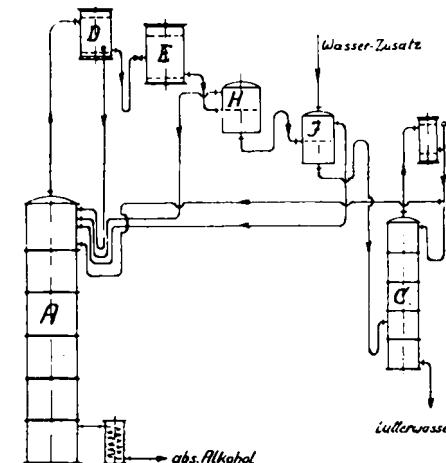


Abb. 2.

genden in den Begriffen: „wirtschaftliche Wasserentziehung“ und „wirtschaftliche Dekantation“ zusammengefaßt worden und lassen sich zahlenmäßig wie folgt definieren:

Wirtschaftliche Wasserentziehung =

$$\frac{\text{Wassergehalt der wasserreichen Schicht}}{\text{Raummenge des ternären Gemisches}} \cdot 100$$

Wirtschaftliche Dekantation =

$$\frac{\text{Raummenge der wasserreichen Schicht}}{\text{Wassergehalt der wasserreichen Schicht}}$$

Der Idealfall, der physikalisch aber nicht realisierbar ist, wäre eine wirtschaftliche Wasserentziehung von 100 und eine wirtschaftliche Dekantation von 1. Das gesamte ternäre Gemisch bestände dann nur aus Wasser, und die wasserreiche Schicht enthielte infolgedessen ebenfalls nur Wasser. Ein Entziehungsmittel, das diesem Idealfalle nahekäme, müßte gleichzeitig den Vorteil bieten, daß einerseits die aufzuarbeitende wasserreiche Schicht mengenmäßig sehr gering anfiele, da sie überwiegend aus Wasser besteht und nur Spuren an Entziehungsmittel und Äthylalkohol als unerwünschte Begleitstoffe enthielte, und das andererseits die vor der Verstärkung des wässrigen Alkohols bisher notwendige Abscheidung des Entziehungsmitels aus ihr durch besondere Destillation oder durch Auswaschen mit Wasser entfiel.

Außer den genannten Eigenschaften soll aber weiterhin ein Entziehungsmittel die haben, daß es sich indifferent gegenüber Äthylalkohol verhält, ferner soll es unzersetztlich bei höheren Temperaturen sein und eine möglichst geringe Verdampfungswärme haben. Allen diesen Erfordernissen werden die bisher verwendeten Entziehungsmitte wenig gerecht, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

	Wirtschaftlich. Wasserentziehung	Wirtschaftliche Dekantation	Spezifische Wärme	Verdampfungswärme/kg
Benzol	5,1	16 : 5,1 = 3,14	0,436	94 55
Benzin	6,6	37 : 6,6 = 5,5	0,578	76,7
Benzin-Benzol-Gemisch	5,4	18 : 5,4 = 3,33	0,483	88,6
Idealfall	100,—	100 : 100 = 1	0	0

Greift man als Beispiel das in der Praxis meistens als Entziehungsmitte verwendete Benzin-Benzol-Gemisch heraus, so wird aus der Zahlengröße für die wirtschaftliche Dekantation ersichtlich, daß in 18 Raumteilen der wasserreichen Schicht nur 5,4 Raumteile Wasser vorhanden sind; die Restmenge besteht aus 4 Raumteilen Entziehungsmitte und 8,6 Raumteilen Äthylalkohol. Hieraus ergibt sich eine prozentuale Zusammensetzung der wasserreichen Schicht von 30 Raum-% Wasser, 22 Raum-% Entziehungsmitte und 48 Raum-% Äthylalkohol. Dieser verhältnismäßig hohe Entziehungsmittegehalt der wasserreichen Schicht macht die eingangs erwähnte, vorherige Abscheidung des Entziehungsmitte durch Destillation oder Waschen mit Wasser erforderlich, ehe das Wasser vom Äthylalkohol abgeschieden werden kann, d. h. bevor der wässrige Äthylalkohol durch Destillation in einer Kolonne auf 94 Gew.-% verstärkt werden kann. Unterzöge man die wasserreiche Schicht ohne vorherige Abscheidung des Entziehungsmitte der Destillation in einer Kolonne, so würde die Abscheidung des Wassers nur schwerlich gelingen. Es würden sich nämlich zwei Vorgänge in der Kolonne abspielen, die sich im Prinzip entgegenwirken. Die Anwesenheit des

Entziehungsmittegemisches würde zunächst zur Bildung des bekannten ternären azeotropischen Gemisches führen, mit dem das im Spiritus enthaltene Wasser zum Kopfe der Kolonne gelangt, während bei dem einfachen Destillationsverfahren zur Verstärkung von Spiritus das Wasser mit seinem gegenüber dem Äthylalkohol (Sdp. 78,3°) höheren Siedepunkt von 100° am Fuße der gleichen Kolonne sich ansammelt und hier abgezogen wird. Die Wasserabscheidung wäre also zum mindesten sehr gehemmt, wenn nicht überhaupt unmöglich gemacht.

Wir stellten uns deshalb zunächst die Aufgabe, solche Entziehungsmitte zu finden, die eine günstigere wirtschaftliche Wasserentziehung und wirtschaftlichere Dekantation sowie niedrigere Werte der spezifischen Wärme und der Verdampfungswärme zeigen. Hierzu versprachen wir uns nicht nur eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens und der Apparate, z. B. durch Wegfall des Wäschers bzw. der Hilfskolonne zum Abscheiden des Entziehungsmitte aus der wasserreichen Schicht, sondern auch eine wesentliche Dampfersparnis. Es sollten nach Möglichkeit die letzten Schlüssefolgerungen bei der Auswertung des Azeotropismus für ein Verfahren zur Entwässerung des Äthylalkohols im großtechnischen Betrieb gezogen werden.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen³⁾ zeigt das Trichloräthylen wesentlich bessere Eigenschaften als Entziehungsmitte als das bisher meist verwendete Benzin-Benzol-Gemisch. Wenn auch diese Flüssigkeit in ihrer Eignung von dem vorher gekennzeichneten Idealfall noch weit entfernt ist, so schien uns dennoch mit dieser Flüssigkeit die Ausbildung eines vereinfachten und wirtschaftlicher arbeitenden azeotropischen Verfahrens möglich zu sein. Als Kennzahlen für das Trichloräthylen als Entziehungsmitte fanden wir:

	Wirtschaftlich. Wasserentziehung	Wirtschaftliche Dekantation	Spezifische Wärme	Verdampfungswärme/kg
Trichloräthylen	5	13 : 5 = 2,6	0,228	56,5

Der Wert der wirtschaftlichen Dekantation zeigt, daß in 13 Raumteilen der wasserreichen Schicht 5 Raumteile Wasser vorhanden sind; die Restmenge setzt sich aus 0,8 Raumteilen Trichloräthylen und 7,2 Raumteilen Äthylalkohol zusammen, wie aus der Tafel des experimentellen Teils hervorgeht. Die prozentuale Zusammensetzung der wasserreichen Schicht errechnet sich hieraus zu 38,5 Raum-% Wasser (Benzin-Benzol) (30 Raum-% Wasser), 6,15 Raum-% Trichloräthylen (22 Raum-% Benzin-Benzol) und 55,35 Raum-% Äthylalkohol ((48 Raum-% Äthylalkohol)). Die Vorteile des Trichloräthylen gegenüber dem Benzin-Benzol-Gemisch bestehen hiernach darin, daß die wasserreiche Schicht weit weniger Entziehungsmitte enthält und daß sie ferner mengenmäßig in geringerem Umfange anfällt, obwohl die Wasserentziehung der des Benzin-Benzol-Gemisches nicht nachsteht. Auch das Mengenverhältnis Äthylalkohol : Wasser in der wasserreichen Schicht ist beim Trichloräthylen günstiger als bei dem Benzin-Benzol-Gemisch. Die

³⁾ Um die nachfolgende Darstellung möglichst übersichtlich zu gestalten, soll über das durch die Versuche erhaltene Zahlenmaterial im einzelnen in einem in Kürze an anderer Stelle erscheinenden experimentellen Teile eingehend berichtet werden. Nur das Ergebnis unserer Untersuchungen und die darauf gegründete Durchbildung eines vereinfachten azeotropischen Alkoholentwässerungsverfahrens sei hier vorweggenommen.

Weingeiststärke des Alkohols beträgt im ersten Falle 59 Raum-%, im zweiten Falle 61,6 Raum-%. Die Destillationsversuche im Laboratorium mit Hilfe einer 3 m hohen Raschigkolonne mit 100 mm ø (Beschreibung der Kolonne im experimentellen Teil) ergaben sehr bald, daß die kontinuierliche Aufarbeitung dieser wasserreichen Schicht bzw. die Abscheidung des Wassers aus dem Äthylalkohol gelingt, ohne daß vorher die Abscheidung der geringen Mengen Entziehungsmittel notwendig wird. Am Kopfe der Kolonne konnte ein auf mindestens 94 Gew.-% verstärkter Äthylalkohol abgezogen werden, dessen Siedepunkt durch einen geringen Gehalt an Trichloräthylen auf 75° herabgedrückt war; am Fuße der Kolonne sammelte sich weingeist- und trichloräthylenfreies Wasser an.

Auch die kontinuierliche Entwässerung des Spiritus mit Hilfe des Trichloräthylen gelang ohne Schwierigkeiten, wobei aber darauf zu achten war, daß der absolute Alkohol vollkommen trichloräthylenfrei erhalten wurde, da selbst Spuren des spezifisch schweren Trichloräthylen (D. = 1,47) in dem absoluten Alkohol (D. = 0,79425) seine Weingeiststärke bei der Spindelung scheinbar herabsetzen. Am Kopfe der Kolonne wurde das bei 67,25°⁶⁾ siedende ternäre Gemisch in der Zusammensetzung: 69,4 Raum-% Trichloräthylen, 6,8 Raum-% Wasser, 23,8 Raum-% Äthylalkohol abgezogen, das nach seiner Kondensation bei etwa +15° in zwei Schichten von folgender Zusammensetzung dekantierte:

Wasserreiche (obere) Schicht:

0,8 Raum-%	Trichloräthylen
5,0 Raum-%	Wasser
7,2 Raum-%	Äthylalkohol
13,0 Raum-%	

Wasserarme (untere) Schicht:

68,6 Raum-%	Trichloräthylen
1,8 Raum-%	Wasser
16,6 Raum-%	Äthylalkohol
87,0 Raum-%	

Eine in gleichem Maße wirtschaftliche Dekantation wurde erzielt, wenn das kondensierte ternäre Gemisch nur bis auf +40° gekühlt wurde. Auch die Scheidung der Schichten voneinander erfolgte bei dieser Temperatur ebenso schnell wie bei einer Abkühlung des Kondensats auf +15°.

Beachtenswert bei diesen Laboratoriumsversuchen war ferner, daß die Kolonne verhältnismäßig wenig Rücklauf gebrauchte, um einwandfrei zu arbeiten. Während bei der gewöhnlichen Spiritusdestillation ein durchschnittliches Rücklaufverhältnis von 1:5 erforderlich ist — d. h. von 5 Teilen Kondensat werden 4 Teile der Kolonne als Rücklauf zugeführt und 1 Teil aus der Kolonne abgeführt — genügte bei der azeotropischen Destillation mit Trichloräthylen ein Rücklaufverhältnis von etwa 2:1. Nach den im großtechnischen Betrieb gemachten Beobachtungen scheint man auf den Rücklauf der Kolonne A ganz verzichten zu können; es genügt, die untere Schicht des im Abscheider dekantierten ternären Gemisches auf den obersten Boden der Kolonne A zu führen. Am Fuße der Kolonne erschien wasserfreier Alkohol, der praktisch als trichloräthylenfrei angesehen werden konnte (vgl. das im experimentellen Teil beschriebene Untersuchungsverfahren).

Sollte das Verfahren betriebssicher arbeiten, so mußte auch die Frage der Abscheidung des Methyl-

alkohols gelöst werden. Methylalkohol ist bekanntlich ein Nebenbestandteil der meisten Rohspiritusarten und beeinflußt die Dekantation des ternären Gemisches ungünstig, wenn er sich in größeren Mengen in der Apparatur anreichert. Eine solche Anreicherung muß stattfinden, weil der nach den azeotropischen Verfahren entwässerte Spiritus am Fuße der Entwässerungskolonne methylalkoholfrei abgezogen wird und weil der als Bestandteil des zu entwässernden Spiritus vorhandene Methylalkohol mit dem Entziehungsmittel als binär azeotropisch siedendes Gemisch mit Minimum-Siedepunkt am Kopfe der gleichen Kolonne zusammen mit dem ternären Gemisch entweicht und im Kreislauf über das Scheidegefäß und die Spiritusverstärkungskolonne in die Entwässerungskolonne zurückkehrt. Die fortlaufende Abscheidung des Methylalkohols ist daher eine unerlässliche Voraussetzung für einen störungsfreien Gang der azeotropischen Verfahren.

Aber nicht nur die Art der Abscheidung, sondern auch die Form, in der der Methylalkohol hierbei anfällt, ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit der azeotropischen Verfahren, da die täglich anfallenden Mengen nicht gering sind und eine Verwertungsmöglichkeit hierfür bestehen muß. Der eine von uns⁷⁾ hat früher schon darauf hingewiesen, daß bei der täglichen Verarbeitung von 30 000 l Laugenbranntwein auf absoluten Äthylalkohol etwa 500 l Methylalkohol anfallen und daß die anfallende Menge am besten mit dem wasserfreien Äthylalkohol zusammen zu motorischen Zwecken verwertet wird. In diesem Falle muß der Methylalkohol aber ebenso wie der Äthylalkohol wasserfrei destilliert werden. Dieses gelingt durch gewöhnliche Destillation, wenn Äthylalkohol nicht vorhanden ist.

Die Aufgabe, den Methylalkohol in äthylalkoholfreier Form abzuscheiden, haben wir in der Weise gelöst, daß wir die bei der Aufarbeitung der methylalkoholhaltigen, wasserreichen Schicht des ternären Gemisches in die Kolonne mit eingeführten geringen Mengen von Trichloräthylen zur Bildung eines bei dem Minimum-Siedepunkt 60,2° siedenden binären, azeotropischen Gemisches von 49 Raumteilen Methylalkohol und 51 Raumteilen Trichloräthylen verwenden.

Um einen derartigen Destillationsgang in ein und derselben Kolonne zu erzielen, war eine besondere Kolonnenkonstruktion erforderlich, durch die aber ein wesentlicher Mehrdampfaufwand nicht notwendig werden durfte. Die übliche Zahl der Böden der Spiritusverstärkungskolonne wurde von 36 auf etwa 55 erhöht und für den 36. und 55. Boden je ein Geistrohr vorgesehen. Jedes Geistrohr führt zu einem Kondensator, von denen der eine den 35. und der andere den 54. Boden mit dem erforderlichen Rückfluß speisen (vgl. Abb. 3).

Bei dieser Anordnung vollziehen sich folgende Destillationsvorgänge, die zunächst im Laboratorium mit der bereits erwähnten, 3 m hohen Raschig-Kolonne geklärt wurden. Die wasserreiche Schicht wird im unteren Drittel der Kolonne (15. Boden) eingeführt; bis zum zweiten Drittel (36. Boden) findet die Verstärkung des wässrigen Äthylalkohols der wasserreichen Schicht statt. Auf dem 36. Boden wird der mindestens 94 gew.-%ige Äthylalkohol als Dampf abgezogen, während am Fuße der Kolonne das Lutterwasser abgeführt wird. Der von der wasserreichen Schicht in die Kolonne eingeführte Methylalkohol und das Trichloräthylen steigen weiter aufwärts zum Kopfe der Kolonne, da der Siedepunkt ihres Ge-

⁶⁾ Young-Prahl, Theorie und Praxis der Destillation, Seite 66.

⁷⁾ K. R. Dietrich, Brennerei-Ztg. Nr. 2022 v. 13. 4. 32, Seite 58.

misches (Sdp. 60,2°) tiefer als der des ternären Gemisches Äthylalkohol-Wasser-Trichloräthylen (67,25°), des binären Gemisches Äthylalkohol-Trichloräthylen (70,9°) und des Äthylalkohols (78,3°) liegt. Am Kopf der Kolonne wird das binäre Gemisch in der genannten Zusammensetzung (49 Raum-% Methylalkohol, 51 Raum-% Trichloräthylen) abgezogen.

Diese kombinierte Wirkungsweise der Kolonne, in der die gewöhnliche Destillation (Verstärkung des wässerigen Äthylalkohols auf 94 Gew.-%) an die azeotropische Destillation (Abscheidung des Methylalkohols als binäres Gemisch Methylalkohol-Trichloräthylen) gekoppelt ist, ohne daß das thermodynamische System gestört wird, wird wesentlich dadurch unterstützt, daß der Kolonne ein Rücklauf von zweierlei Zusammensetzung zugeführt wird. Der 35. Boden wird mit mindestens 94 gew.-%igem Äthylalkohol, der etwas Trichloräthylen enthält, und der 54. Boden mit dem binären Gemisch Methylalkohol-Trichloräthylen gespeist.

Um auch den Methylalkohol zu erfassen, der in der wasserarmen Schicht des ternären Gemisches enthalten ist, wird sie ganz oder zum Teil der gleichen Kolonne im oberen Drittel zugeführt. Der Methylalkohol und die zur Bildung des azeotropisch siedenden, binären Gemisches erforderliche Menge Trichloräthylen steigen zum Kopfe der Kolonne und werden hier abgezogen, während das überschüssige Trichloräthylen und der Äthylalkohol am 36. Boden zusammen mit dem 94 gew.-%igen Äthylalkohol als Dampf abgeführt werden. Die Bedeutung der Abscheidung des Methylalkohols aus der wasserarmen Schicht erhellt daraus, daß der Methylalkoholgehalt der wasserarmen Schicht größer ist als der der wasserreichen Schicht, wenn man den Methylalkohol-

gehalt im Mengenverhältnis der Schichten zueinander in Rechnung setzt. Unter der Voraussetzung, daß die wasserreiche Schicht 7 Raum-% Methylalkohol und die wasserarme Schicht 2 Raum-% Methylalkohol enthalten, ergibt sich folgender tatsächlicher — nicht prozentualer — Methylalkoholgehalt für die beiden Schichten, deren obere 13 Raum-% und deren untere 87 Raum-% ausmachen: 100 l ternäres Gemisch dekantieren in 13 l wasserreicher Schicht mit einem Gehalt von rund 0,9 l Methylalkohol und 87 l wasserarmer Schicht mit einem Gehalt von rund 1,7 l Methylalkohol.

Das binäre Methylalkohol-Trichloräthylen-Gemisch wird zur Abscheidung des Methylalkohols mit Wasser gewaschen und der wässrige Methylalkohol durch gewöhnliche Destillation alsdann entwässert.

Dieses zunächst mit Hilfe von Laboratoriumskolonnen ausgearbeitete Verfahren setzten wir in den großtechnischen Betrieb um und wir konstruierten zunächst einen Apparat mit einer Stundenleistung von 1350 l absolutem Alkohol. An Hand von Abb. 3, die diesen Apparat darstellt, sei kurz der Kreisprozeß (vgl. auch Abb. 4) des Verfahrens beschrieben.

Der Rohspiritus wird durch die Rohrleitung 1 der Entwässerungskolonne A zugeführt, nachdem er den Vorwärmer J 1 durchströmt hat, in dem der aus der Kolonne A abgezogene heiße absolute Alkohol seine Wärme an den Rohspiritus abgibt. Am Kopfe der Kolonne A erscheint das ternäre Gemisch in der bereits angegebenen Zusammensetzung, das über die Rohrleitung 3 dem Kondensator D und dem Kühler E abgezogen wird und sich im Abscheider H in zwei Schichten trennt. Ein kleiner Teil des im Kondensator D kondensierten ternären Gemisches kann durch die Rohrleitung 3 a dem Kopfe der Kolonne A als Rückfluß zugeleitet werden. Ein Teil der unteren wasserarmen Schicht des im Abscheider dekantierten ternären Gemisches wird durch die

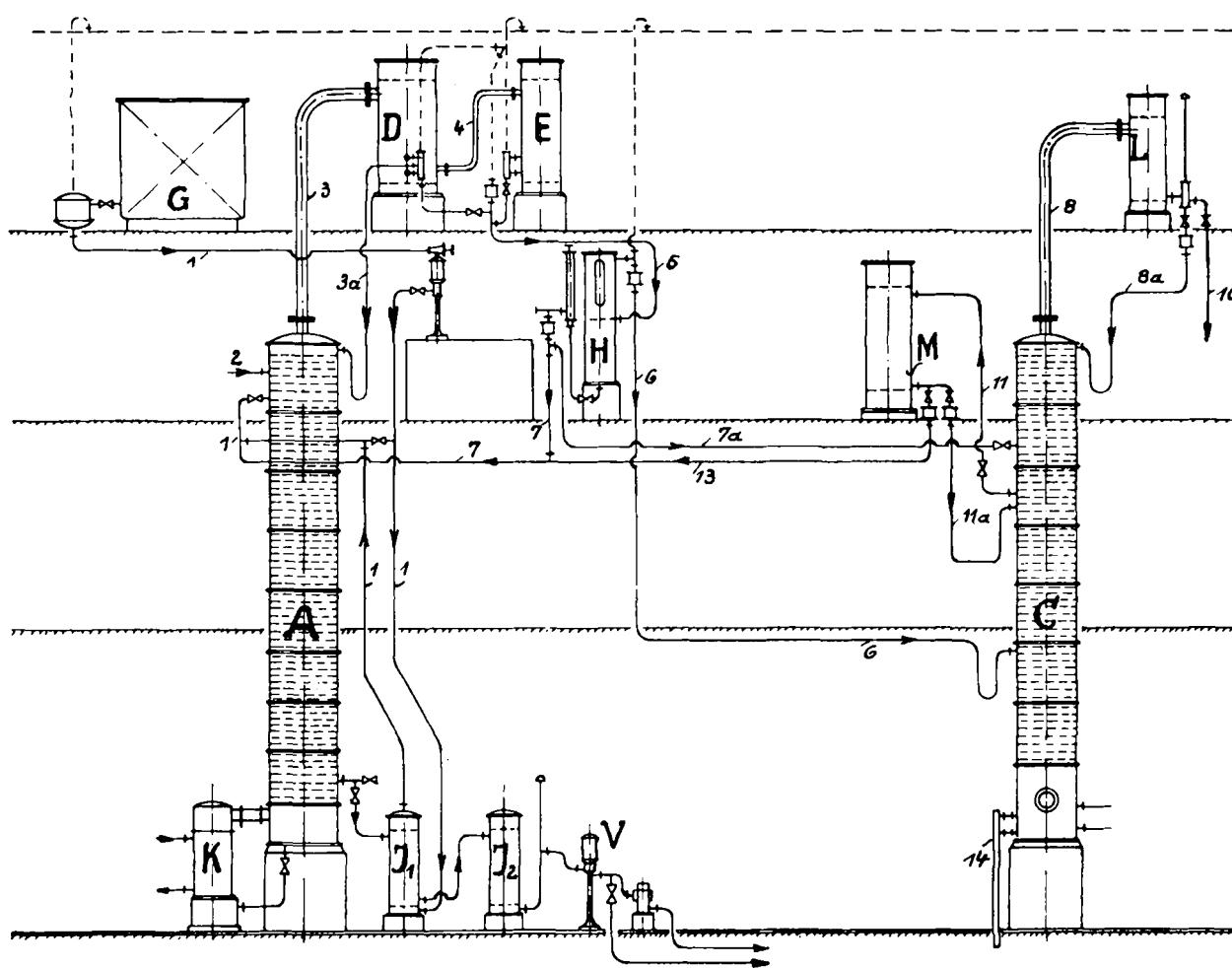


Abb. 3.

Rohrleitung 7 der Entwässerungskolonnen A wieder zugeführt. Ein anderer Teil wird durch die Rohrleitung 7a dem oberen Teil der Kolonne C zugeleitet. Die obere wasserreiche Schicht wird durch die Rohrleitung 6 der Kolonne C zugeführt. In dieser Kolonne wird der Äthylalkohol der oberen wasserreichen Schicht auf mindestens 94 Gew.-% verstärkt und zugleich an ihrem Kopfe der äthylalkoholfreie Methylalkohol mit geringen Mengen Entziehungsmittel abgeschieden. Der verstärkte Äthylalkohol wird zusammen mit geringen Mengen von Trichloräthylen durch die Rohrleitung 11 über den Kondensator M abgezogen und durch die Rohrleitung 13 der Entwässerungskolonnen A zugeführt. Im oberen Teil dieser Kolonne reichert sich der Methylalkohol an, der zusammen mit dem Trichloräthylen als azeotropisch siedendes binäres Gemisch mit dem Minimum-Siedepunkt von 60,2° über den Kondensator L durch die Rohrleitung 10 abgeführt wird. Aus der in den oberen Teil der Kolonne C durch die Rohrleitung 7a eingeführten wasserarmen Schicht des ternären Gemisches wird der Methylalkohol ebenfalls abgeschieden und in Form des genannten binären azeotropisch siedenden Gemisches durch die Rohrleitung 10 abgeführt. Das binäre Methylalkohol-Trichloräthylen-Gemisch, das sich aus 38 Gew.-% Methylalkohol und 62 Gew.-% Trichloräthylen zusammensetzt, wird einem nicht gezeichneten Waschgefäß zugeführt, in dem in bekannter Weise durch Wasserzusatz das Trichloräthylen kontinuierlich oder periodisch abgeschieden wird. Die obere Schicht in diesem Waschgefäß, die den wässrigen Methylalkohol enthält, wird schließlich einer gewöhnlichen, ebenfalls nicht gezeichneten Rektifizierkolonne zugeleitet, in der der Methylalkohol durch einfache Destillation entwässert wird.

Aus dem Kondensator M läuft ein Teil des Kondensats durch die Rohrleitung 11 a als Rückfluß in die Kolonne C, ein anderer Teil wird der Kolonne A durch die Rohrleitung 13 zugeleitet. Am Fuße der Kolonne C entweicht durch die Rohrleitung 14 das Lutterwasser, d. h. das bei der Entwässerung des Spiritus abgeschiedene Wasser. Der absolute Äthylalkohol wird am Fuße der Kolonne A über den Vorwärmer J 1 und den Kühler J 2 sowie die Vorlage V abgezogen. Die Entwässerungskolonne wird durch den Heizkörper K beheizt.

Beachtenswert bei diesem Verfahren ist, daß wasserfreier Äthylalkohol und wasserfreier Methylalkohol

gleichzeitig gewonnen werden können, und daß hierzu insgesamt nur drei Kolonnen erforderlich sind, wodurch eine bisher unerreichte Wirtschaftlichkeit erzielt wird.

Nach genauen Dampfmessungen im Großbetrieb sind zur Herstellung von 1 hl absoluten Alkohols nach dem vorliegenden Verfahren nur 98 kg Dampf erforderlich. Der Wasserverbrauch beträgt nur etwa 2,5 m³ je hl erzeugten Alkohols. Der absolute Alkohol fällt mit einer Weingeiststärke von 99,8 bis 100 Gew.-% an. Voraussetzung für die genannten Dampfverbrauchszyahlen ist, daß als Ausgangsmaterial ein 94 gew.-%iger Rohspiritus in flüssigem, also nicht dampfförmigem Zustand verwendet wird und daß die Kolonnen isoliert sind. Gelangt dampfförmiger Rohspiritus zur Verwendung, so erniedrigt sich der Dampfverbrauch entsprechend. Der Verbrauch an Trichloräthylen beträgt etwa 0,06 Liter je 100 Liter erzeugten absoluten Alkohol.

Das neue Verfahren ist aber nicht nur zum Entwässern von 94 gew.-%igem Rohspiritus geeignet, sondern es kann mit gleichem Vorteil auch zum Herstellen von wasserfreiem Äthylalkohol und wasserfreiem Methylalkohol direkt aus vergorenen Maischen, Würzen oder Laugen Anwendung finden, ohne daß eine Vermehrung der Kolonnenzahl notwendig wird. Hierbei werden die vergorenen Maischen oder ähnliches weingeisthaltiges Material in der gleichen Kolonne entgeistet, in der auch gleichzeitig die Verstärkung des bei dem Entwässern des Äthylalkohols anfallenden wässerigen Branntweins und das Abscheiden des darin enthaltenen Methylalkohols als azeotropisch siedendes binäres Gemisch erfolgt. Infolge dieser Anordnung wird die Wärme der Dämpfe, die aus den Maischedämpfen entstehen, dazu benutzt, den beim Entwässern des Äthylalkohols anfallenden wässerigen Branntwein zu verstärken und den in dem ternären Gemisch enthaltenen Methylalkohol als Bestandteil des azeotropisch siedenden binären Methylalkohol-Trichloräthylen-Gemisches abzuscheiden.

Die in bekannter Weise vorgewärmte vergorene Maische, Würze oder Lauge fließt durch die Rohrleitung 1 der Maische-Kolonne M (vgl. Abb. 5) zu, in der sie entgeistet wird. Die

entgeistete Maische, Würze oder Lauge verläßt diese Kolonne durch die Rohrleitung 2 als verfütterbare Schlempe oder als Abwasser. Die Wärme der durch das Rohr 2 abgeführten Flüssigkeit kann zum Vorwärmen in der gleichen Apparatur dienen.

Die schwachen Geistdämpfe aus der Maische-Kolonne M steigen in die Rektifizier-Kolonne C, in welcher sie mit Hilfe des Rücklaufs, der vom Kondensator L durch die Rohrleitung 3 zufließt, auf eine Weingeiststärke von mindestens 94 Gew.-% verstärkt werden. Dieser hochprozentige Äthylalkohol, der in Dampfform in Form durch die Rohrleitung 4 dem Kondensator L zugeführt wird, wird als Kondensat durch die Rohrleitungen 3 und 5 der Entwässerungskolonne A zugeleitet. Hier

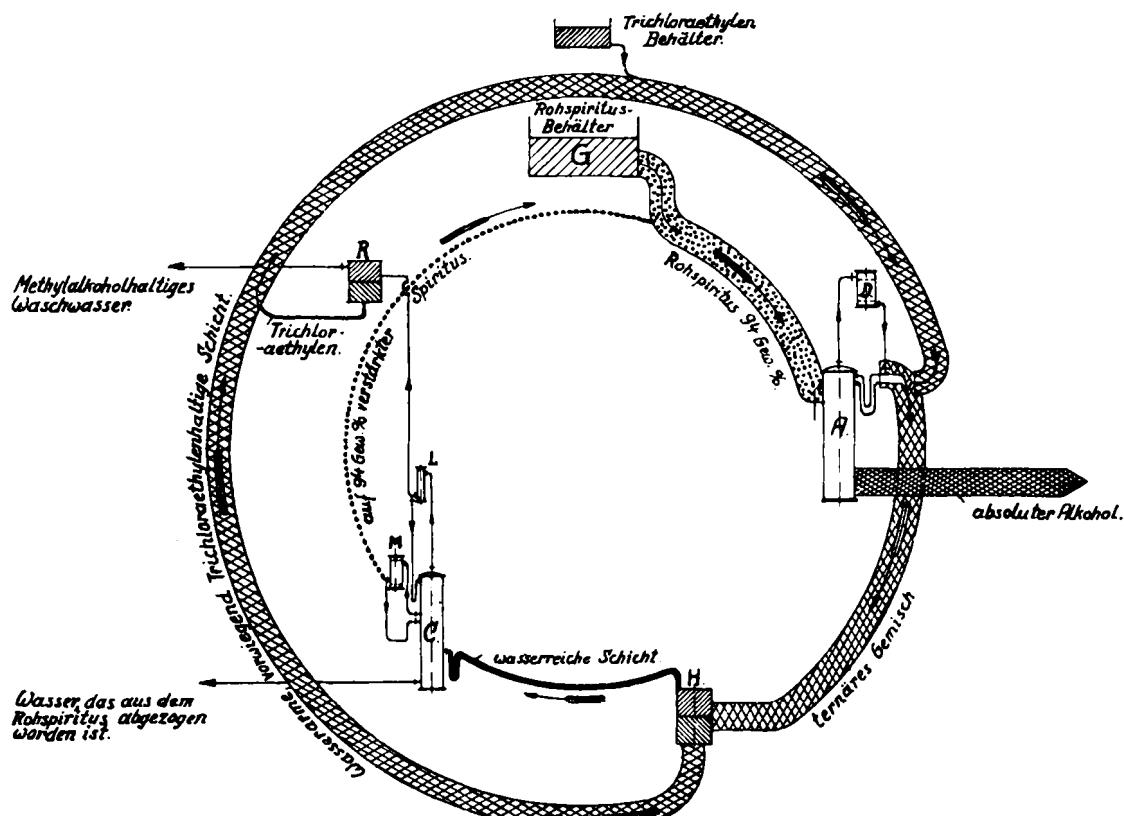


Abb. 4.

findet seine Entwässerung in der bereits vorher beschriebenen Weise statt. Es entweicht durch die Rohrleitung 9 über den Kondensator D und den Kühler E sowie über die Rohrleitung 11 ein azeotropisch siedendes ternäres Gemisch, das im Scheidegefäß H in zwei Schichten dekantiert. Der Rücklauf des ternären Gemisches, soweit er erforderlich ist, läuft der Kolonne A durch die Rohrleitung 10 zu. Die obere wasserreiche Schicht im

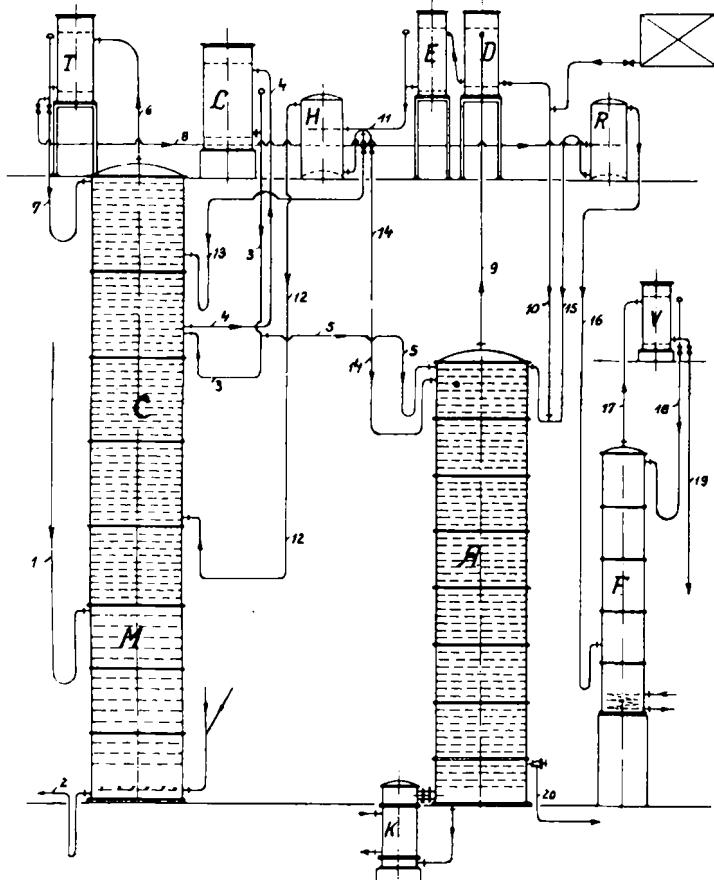


Abb. 5.

Scheidegefäß wird durch die Rohrleitung 12 der Destillierkolonne C zugeleitet, und hier wird der in ihr enthaltene wasserhaltige Branntwein bei Gegenwart geringer Mengen von Trichloräthylen verstärkt. Die untere Schicht aus dem Scheidegefäß H wird ebenfalls der Kolonne C durch die Rohrleitung 13 ganz oder teilweise zugeführt, und in dieser wird der in dieser Schicht enthaltene Äthylalkohol abgeschieden. Der andere Teil der unteren, wasserarmen Schicht wird durch die Rohrleitung 14 der Entwässerungskolonne A zugeleitet, an deren Fuß durch die Rohrleitung 20 der absolute Alkohol abgezogen wird. Die Entwässerungskolonne wird durch den Heizkörper K beheizt.

Am Kopfe der Kolonne C wird das azeotropisch siedende binäre Methylalkohol-Trichloräthylen-Gemisch durch die Rohrleitung 6 über den Kondensator T abgezogen. Ein Teil dieses Gemisches wird als Rückfluß durch die Rohrleitung 7 der Kolonne C zugeführt, ein anderer Teil durch die Rohrleitung 8 dem Waschgefäß R zugeleitet, in dem der Methylalkohol von dem Entziehungsmittel durch Waschen mit Wasser getrennt wird. Das Trichloräthylen wird durch die Rohrleitung 15 der Entwässerungskolonne A wieder zugeführt, während der wasserhaltige Methylalkohol durch die Rohrleitung 16 der Methylalkohol-Entwässerungskolonne F zugeleitet wird. Der wasserfreie Methylalkohol wird durch die Rohrleitung 17 über den Kondensator V durch die Rohrleitung 19 abgezogen. Der Rücklauf für die Kolonne F fließt durch die Rohrleitung 18.

Durch die besondere Schaltung der Kolonnen gelingt es, aus Maische, Würze oder Lauge unmittelbar absoluten Alkohol zu erzeugen, ohne daß besondere Hilfskolonnen erforderlich werden. Die Kolonnen M und C können natürlich auch als ein zweiteiliges Gerät ausgebildet werden.

Bei der Verarbeitung von methylalkoholfreien Würzen (Hefe oder Melasse) auf wasserfreien Äthylalkohol fallen die

Geräte für das Abscheiden des Methylalkohols als azeotropisch siedendes binäres Gemisch am Kopfe der Kolonne C fort. Es entfallen ferner der Kondensator T, das Waschgefäß R und die Methylalkohol-Entwässerungskolonne F. Die Bödenzahl der Kolonne C wird in diesem Fall etwas verringert.

Abgesehen von der großen Wärmewirtschaftlichkeit des vorgeschriebenen Verfahrens, ist als weiterer Vorteil zu verzeichnen, daß der in der Maische, Würze oder Lauge vorhandene Methylalkohol schon in der Rektifizierkolonne C abgeschieden wird und infolgedessen nicht in die Entwässerungskolonne und in das an ihrem Kopf entweichende ternäre Gemisch gelangt, so daß der Methylalkohol die Dekantation des ternären Gemisches nicht stören kann.

Zum Herstellen eines vollkommen reinen wasserfreien Äthylalkohols und Methylalkohols werden die Vor- und Nachlaufverunreinigungen in bekannter Weise vor dem Entwässern des Äthylalkohols und Methylalkohols abgeschieden.

Die Wärmewirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens gestaltet sich noch günstiger, wenn Vorwärmer zwischen geschaltet werden, um die nutzbare Verdampfungswärme und die spezifische Wärme der von den Kolonnen abgezogenen und der zu kondensierenden Dampfgemische ganz oder teilweise den zu verdampfenden Flüssigkeiten zuzuführen. So kann z. B. der auf wasserfreien Äthylalkohol und wasserfreien Methylalkohol zu verarbeitende Rohspiritus durch das am Kopf der Entwässerungskolonne A abgezogene dampfförmige azeotropische ternäre Gemisch in einem Vorwärmer-Kondensator vorgewärmt werden, wobei dem entweichenden ternären Dampfgemisch die Verdampfungswärme ganz oder zum Teil entzogen und das hierbei anfallende Kondensat als Rückfluß für die Entwässerungskolonne A benutzt wird. Weiterhin kann die wasserreiche Schicht des ternären Gemisches im Scheidegefäß H durch das am Kopf der Kolonne C abgezogene binäre azeotropische Dampfgemisch in einem Vorwärmer-Kondensator vorgewärmt werden, wobei dem binären Dampfgemisch die Verdampfungswärme und gegebenenfalls auch die Flüssigkeitswärme ganz oder teilweise entzogen und das hierbei anfallende Kondensat als Rückfluß für die Kolonne C benutzt wird. Ferner kann die wasserarme Schicht durch den im Kopfdrittel der Kolonne C abgezogenen hochprozentigen, noch etwas Entziehungsmittel enthaltenden Alkoholdampf in einem Vorwärmer-Kondensator vorgewärmt werden, wobei sich die gleichen Vorgänge für den Wärmeaustausch abspielen. Die bereits vorgewärmte wasserarme Schicht des ternären Gemisches kann zudem durch den am Fuße der Kolonne A austretenden dampfförmigen oder flüssigen wasserfreien Äthylalkohol in einem weiteren Vorwärmer vorgewärmt werden, indem dem wasserfreien Äthylalkohol die Verdampfungs- und die Flüssigkeitswärme ganz oder teilweise entzogen wird.

Das vorbeschriebene Verfahren der Entwässerung von 94 gew.-%igem Rohspiritus ist z. Zt. der Abfassung dieser Abhandlung in sechs Betrieben der Reichsmonopolverwaltung in Anwendung, die eine tägliche Leistungsfähigkeit von 340 000 l absoluten Alkohols haben. Die Anwendung in weiteren Betrieben steht unmittelbar bevor, so daß das Verfahren^{a)} für die deutsche Monopolverwaltung eine große praktische Bedeutung erlangen wird. Für die Verwertung im Ausland sind Auslandspatente in den hauptsächlich in Betracht kommenden Ländern nachgesucht^{b)}.

[A. 76.]

^{a)} Zum deutschen Reichspatent angemeldet unter: R 83 788 IV b/6 b, R 84 397 IV b/6 b, R 84 603 IV b/6 b, R 84 886 IV b/6 b, R 85 050 IV b/6 b.

^{b)} Das in dieser Abhandlung öfter erwähnte Trichloräthylen ist ein von der Firma Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, für diesen Zweck besonders sorgfältig hergestelltes und stabilisiertes Präparat, das unter der Bezeichnung Drawinol in den Handel gelangt.