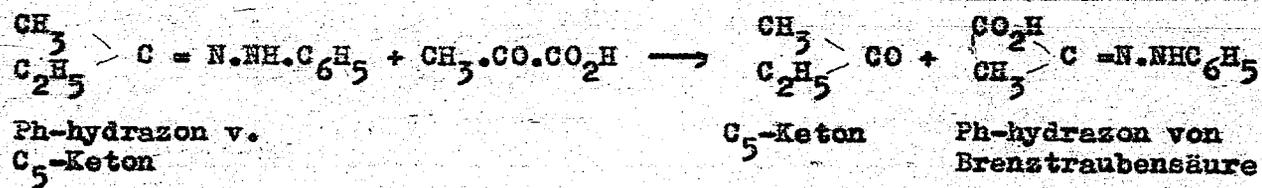


Zur Nacharbeitung wurde eine von 98 - 100° siedende Ketonfraktion mit 92 % C<sub>5</sub>-Keton aus Rückstandsöl der Hydrierung (Sumpf II) mit geringem Phenylhydrazin-Überschuss 1/2 Std. unter Rückfluss erhitzt, danach das durch die Umsetzung gebildete H<sub>2</sub>O abgetrennt u. durch Fraktionierung bis 95° die niedrigsiedenden Nichtketon-Bestandteile abgetrennt. Der Rückstand von Phenylhydrazon wurde mit etwa 10%ig.HCl verseift und Keton abgetrennt, wodurch 30-35% des eingesetzten Ketons wiedergewonnen wurden.

Wie durch eine Reihe von Versuchen festgestellt wurde, erfolgt die Reaktion der Ketonfraktion mit Phenylhydrazin sehr leicht und nahezu quantitativ, die Nichtketon-Bestandteile können bei niedriger Temperatur unter etwas vermindert. Druck leicht u. vollständig abgetrennt werden, sie enthalten praktisch kein Keton mehr, dagegen Alkohol u. Nitril, sowie Kohlenwasserstoffe. Übermäßiges Erwärmen, vor allem Überhitzung ist zu vermeiden, da sich sonst das Ph-hydrazon leicht zersetzt unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung. Dagegen verläuft die Spaltung des Phenylhydrazons mit Mineralsäuren sehr unbefriedigend; stets treten - auch bei i.Vak.dest. Ph-hydrazon - Nebenreaktionen auf (Indolbildung, Kondensationsreaktionen), u. die Ausbeute steigt kaum über 30% an Keton, das auch noch nicht rein ist.

Nach Fischer (Annal. 253, 57) werden diese vermieden bei Verwendung von Brentraubensäure zur Spaltung:



Nach dieser Weise wurden 3 Ketonfraktionen aufgearbeitet, die aus Deubener Rohöl stammten, bei der Bisulfitbehandlung kein Reaktionsprodukt gegeben hatten u. nur 25 - 35 % C<sub>5</sub> bzw. C<sub>7</sub>-Ketone enthielten. Umsetzung zum Ph-hydrazon durch kurzes Erwärmen mit 25%ig. Überschuss an Ph-hydrazin, H<sub>2</sub>O abgetrennt nach Absitzen, Nichtketone abdestilliert bei 200<sup>m</sup>/m, wobei sie z.T. verlustig gingen.

Ein- satz	Nicht- Ketone	Phenyl- hydrazon	nach Zerlegg. m.brentraubensäure	Gehalt der Keton- Fraktion	Ausbeute an Keton
Fr. 90-100°	40%	vom 105%	97 %	90 % C <sub>5</sub>	88 %
100-110°	35%	Ein- satz 104%	67 %	88 % C <sub>5</sub>	59 %
130-140°	81%	62% Keton	109 %	92 % C <sub>7</sub>	100 %

des eingesetzt. Ketons

Die Methode ergab in recht guter Ausbeute Ketonfraktionen mit etwa 90 % Ketongehalt; daraus wurden durch 1 malige Fraktionierung praktisch reine C<sub>5</sub>- bzw. isomere C<sub>7</sub>-Ketone erhalten.

4) Gewinnung der Ketone über die Semicarbazone.

Als letzte und mit vollem Erfolg verlaufende Reinigungsmethode wurde die Umsetzung der Ketone mit Semicarbazid-chlorhydrat bearbeitet. Zur Ausführung wurden schon stark angereicherte Ketonfraktionen mit gleichmolekular. Mengen Semicarbazid-chlorhydrat u. Kaliumacetat, beide in 5-10% Überschuss u. in 2-3fach. Menge Wasser gelöst, unter Eiskühlung geschüttelt bzw. bis zu 1 Tag stehen lassen, Das Semicarbazon Kristallisierte sehr gut aus, wurde abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet, aus wenig Methanol umkristallisiert wobei es schmelzpunktsrein erhalten wurde. Durch Erwärmen mit der berechneten Menge ca. 10%ig.HCl wurde daraus nahezu quantitativ reines Keton erhalten und aus dem Rückstand nach Einengen wieder reines Semicarbazidchlorhydrat, das also zu einem beträchtlichen Teil wiedergewonnen wird.

E i n s a t z		Ausbeute Semicarbazon			Ausbeute an Keton	
Fraktion	Keton- gehalt	roh Smp.	rein	Smp.	aus rein. Semicarbazon	vom Einsatz
95-98°	68% C <sub>5</sub>	88%	85-90°	52%	106/7°	- 50 %
98-100°	92% C <sub>5</sub>	-	90°	52%	107°	86% 53 %
100-103°	89% C <sub>5</sub>	120% <sup>x)</sup>	70-72°	60%	107/8°	92% 56 %
112-118° <sup>xx)</sup>	58% C <sub>6</sub>	-	86-91°	21% C <sub>6</sub>	103/4°	- { 7 % C <sub>6</sub> 37 % C <sub>7</sub>

x) enthielt noch erhebliche Menge anorg.Salz.

xx)

Berechnung infolge geringer Substanzmenge unsicher.

Die Versuche zeigen, dass die Semicarbazonbildung u.-zerlegung mit befriedigendem Ausbeuten erfolgen, dass bei der Umkristallisation jedoch erhebliche, nur auf Kosten der Reinheit des erhaltenen Ketons vermeidbare Verluste entstehen.

Über das Semicarbazon wurden in den Ketonfraktionen nachgewiesen:

i.d.Fraktion 95-103° nur Methyl-n-propylketon Sdp. 101°  
 " 112-120° ein C<sub>6</sub>-Keton Sdp. etwa 116° sowie  
 als C<sub>7</sub>-Keton wahrscheinlich Isobutyron Sdp. 120-125°.

Weitere Versuche mit Semicarbazon-Reinigung wurden mit Isobutyron aus K-Fraktion ausgeführt (vgl. Bericht: Untersuchungen über K-Fraktion).

5) Konstanten reiner Ketone.

Im Laufe der bisherigen Untersuchungen waren C<sub>4</sub>- u. C<sub>5</sub>-Ketone in reiner Form gewonnen worden, deren wichtigste Konstanten hier zus.gestellt seien:

K e t o n	Siedepkt. 760 m/m	Dichte $d_{20^{\circ}}$	Refraktion $n_D^{20^{\circ}}$	Semicar- bazon Fp.	Oxim
Aceton	56,2-56,5°	0,7910	1,3590	190-191°	Fp. 59-60°
Methyläthyl	79,0-79,2°	0,8040	1,3790	141-142°	Sdp. 150-151°
Methylpropyl	101,0°	0,8051	1,3902	107-108°	-
Methyliso- propyl	93,0-93,5°	0,8014	1,3883	113-114°	-

#### VI Keton-Rückstandsöl aus Hydrierung Leuna (Sumpf II).

Bei der Gewinnung von Aceton u. Methyläthylketon aus dem Wasserextrakt der Leichtbenzin-Fraktion bis 105° fällt in der Hydrierung ein Sumpf II an, der als Ausgangsmaterial für die Gewinnung mittlerer Ketone zur Verfügung steht.

##### 1) Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung dieses Rückstandsöls ist durch folgende Analyse gekennzeichnet:

Ketongehalt 58% (als C<sub>5</sub>-Keton ber.)

N = 3,5% entspr. 10,2% Acetonitril; S = 1,3 %

Alkoholgehalt 2% (als C<sub>4</sub>-Alkohol ber.)

Eine weitgehende Trennung des Produktes wurde durch Destillation an einer 2 m - Kolonne u. anschliessend durch anreichernde Destillation mit einer Glockenbodenkolonne (30 Böden) erreicht. Die dabei erhaltenen Fraktionen wurden einzeln auf Keton-N-, Alkohol- u. H<sub>2</sub>O-Gehalt untersucht, S nur im Gesamtdestillat u. Rückstand. Danach ergab sich folgender Gehalt an den meist interessierenden Körpern:

87,5 % Gesamtdestillat bis 120° mit 90 % alles N

11,3 % Dest.Rückstand > 120° mit 90 % alles S

10 % alles N

Das Destillat bis 120° besteht aus:

61,9 % C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> - Ketone

12,1 % C<sub>2</sub><sup>3</sup>-C<sub>4</sub> - Nitrile

4,3 % C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> - Alkohole

6,4 % H<sub>2</sub>O

15,3 % Rest (Kohlenwass., Ester u.a.)

Nach Keton-Homologen gegliedert, liegen vor (s.umseitig!)

F r a k t i o n	Menge	auf eingesetztes Öl berechnet			
		Keton	Nitril	Alkohol	H <sub>2</sub> O
63 - 70°	1,0 %	0,6 % C <sub>3</sub>	0,1 % C <sub>2</sub>	0,2 % C <sub>2</sub>	-
70 - 90°	11,7 %	9,1 % C <sub>4</sub>	1,2 % C <sub>2</sub>	0,8 % C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub>	0,3 %
90 - 106°	62,3 %	48,1 % C <sub>5</sub>	8,7 % C <sub>3</sub>	1,6 % C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub>	1,1 %
106 - 118°	8,7 %	4,1 % C <sub>6</sub>	2,2 % C <sub>4</sub>	0,7 % C <sub>5</sub>	-
H <sub>2</sub> O	4,6 %				4,6 %

Danach besteht das Rückstandsöl neben 10-12% C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>-Keton aus etwa 50 % C<sub>5</sub> (+wenig C<sub>6</sub>) Keton u. 10 % C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>-Nitril neben geringen Mengen Alkohol u. H<sub>2</sub>O; ausserdem haftet den bis 100° siedenden Fraktionen noch sehr übler Geruch nach organ.S-Verbindg. an.

2) Gewinnung von C<sub>5</sub>-Keton.

Bei der Fraktionierung des Ausgangsmaterials hatte sich bereits eine deutliche Anreicherung der Fraktionen am Siedepunkt des C<sub>5</sub>-Ketons ergeben, wie die Übersicht zeigt

F r a k t i o n	Menge	Keton- gehalt	Nitril- gehalt	Refrakt. n <sub>D</sub> 20°	G e r u c h
90 - 95°	12,7 %	55 % C <sub>5</sub>	31 % C <sub>3</sub>	1,3804	schlecht
95 - 100°	16,0 %	77 % C <sub>5</sub>	18 % C <sub>3</sub>	1,3843	"
100 - 101°	9,1 %	89 % C <sub>5</sub>	7 % C <sub>3</sub>	1,3903	gut
101 - 102°	18,0 %	88 % C <sub>5</sub>	4 % C <sub>3</sub>	1,3922	"

Danach würde der von 100 - 102° destillierende Anteil von 27 % bereits als technisch brauchbares C<sub>5</sub> (Methylpropylketon) anzusehen sein.

Die Abtrennung des Nitrils schien analog der Trennung der nitrilhaltigen C<sub>4</sub>-Keton-Fraktion möglich zu sein durch azeotrope Destillation mit geeigneter Mitnehmerflüssigkeit. Wider Erwarten verliefen entspr. Versuche mit Benzin, Benzin + H<sub>2</sub>O, C Cl<sub>4</sub> negativ, ebenso Versuche, Nitril mit H<sub>2</sub>O auszuschütteln. Daraus folgt, dass kein Aceto-, sondern mindestens Propionnitril vorliegt.

Die relativ beste Trennung wurde erreicht durch eine nochmalige gute Fraktionierung, wobei von den Frakt. 95-101° 76% alles Nitrils bis 100° abdestillierten. Das Gemisch Methylpropylketon + Propionnitril siedet azeotrop bei 95 - 98° mit der Zusammensetzung von etwa 65 : 30.

Die stark angereicherten Fraktionen 100 - 102° u. evtl. auch die stark nitrilhaltige 95 - 100° wurden an Dr.Kahr zur Kondensation mit Formaldehyd zu Methylolverbindungen weitergegeben.

Zusammenfassung

Die bei der Braunkohlenschwelerei in Deuben durch Wasser-Extraktion des Rohbensins u. Anreicherung des Extraktes erhaltenen Ketonöle wurden näher untersucht zu dem Zweck, Art und Menge der hauptsächlich enthaltenen Bestandteile zu ermitteln und das Überwiegend vorhandene Aceton u. Methyläthylketon in guter Ausbeute als verkaufsfähige Produkte zu gewinnen. In gleicher Weise wurde ein C<sub>4</sub>-Ketonöl aus der Hydrierung in Leuna untersucht, das bei der Wasser-Extraktion einer Leichtbenzin-Fraktion anfällt u. aus dem Aceton bereits weitgehend abgetrennt war.

Die analyt. Bestimmungsmethoden für Ketone, Alkohol, H<sub>2</sub>O sowie N u. S wurden nachgeprüft u. für den vorliegenden Zweck spezialisiert.

Die Aufarbeitung beider Rohprodukte geschah nach einer Vorreinigung durch Destillation aus saur. Medium oder Extraktion mit Wasser zunächst durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation, die als Hauptbestandteile

- a) eine noch ca 0,1% S enthaltende Aceton-Fraktion ergab,
- b) eine C<sub>4</sub>-Keton-Fraktion, die ein azeotrop bei etwa 74° siedendes Gemisch mit Acetonitril + H<sub>2</sub>O darstellte,
- c) über 80° siedende, N- u. S-reiche wasserunlösliche Bestandteile in geringer Menge.

Die Entfernung des S aus der Acetonfraktion durch Luftoxydation bei 100°, Absorption mit A-Kohle u. Fein-Destillation über K MnO<sub>4</sub> gabeinigermaßen reines Produkt, jedoch in schlechter Ausbeute; Überleiten des Dampfes über Schwermetalloxyde war nicht wirksam genug, Behandlung mit Chlor gab chloriertes Aceton.

Die Zerlegung der C<sub>4</sub>-Keton-Fraktion ließ sich befriedigend durchführen durch azeotrope Destillation mit Benzin, wobei Wasser vollständig, Nitril zu 2/3 mit Wasser zusammen, zu 1/3 mit Benzin überdestillierte u. C<sub>4</sub>-Keton mit etwa 70 % Ausbeute als praktisch reines Produkt gewonnen wurde.

Ein weiterer Weg zur Zerlegung der C<sub>4</sub>-Keton-Fraktion war Hydrierung mit geeigneten Kontakten. Dabei wurde Acetonitril zu einem Gemisch von Mono-, Di- u. Triäthylamin reduziert, die durch Einleiten von HCl-Gas als salzsaure Salze abgetrennt wurden, und C<sub>4</sub>-Keton zu sek. Butanol, aus dem durch Dehydrieren über ZnS-Kontakt nun ganz reines C<sub>4</sub>-Keton entstand. Zur Gewinnung reiner Ketone aus den durch Destillation angereicherten Ketonfraktionen wurden angewandt Abscheidung als Bisulfitverb. d. g., als Ketoxim, als Phenylhydrazon u. als Semicarbazon. Mit Phenylhydrazin wurde eine praktisch vollkommene Isolierung der Ketone erreicht, die nach weiterer Umsetzung mit Semicarbazidchlorhydrat völlig reine Ketone lieferten. Die wichtigsten Konstanten der C<sub>4</sub>- u. C<sub>5</sub>-Ketone wurden festgelegt.

Als Ausgangsmaterial für grössere Mengen an  $C_5$ - u. evtl. höheren Ketonen stand ein Rückstandsöl der Hydrierung zur Verfügung, das dort als Sumpf der  $C_3+C_4$ -Keton-Gewinnung anfällt. Durch gute Fraktionierung wurden etwa 55 % der vorhandenen Menge  $C_5$ -Keton als technisch reines Methylpropyl-Keton mit etwa 4% Propionitril, frei von S-Verbindungen gewonnen. Trennungsversuche des azeotrop siedenden Methylpropylketon-Propionitril-Gemisches wurden nicht mehr zu Ende geführt.

*v. Müller*

00002345

**Ammoniakwerk Merseburg**  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung  
**Haupt-Berichte-Sammlung**  
**Referate-Büro**

**Vertraulich!**

ANALYTICAL  
METHODS

30/4.02

Box #4

Bericht Nr.: 834 / II

Datum: 12.X.1942

Betrieb: Hydrierung

Überschrift: Untersuchungen über die Natur der oberhalb  
der Xylenole siedenden Bestandteile des  
M-Phenolöls.

Verfasser: Bemann

Leg Target

3043 30/4.02

Exemplar 1

**Zurück an Referate-Büro**  
**Me 24**

12. Oktober 1942.

*lein*

Untersuchungen über die Natur der oberhalb der Xylenole  
siedenden Bestandteile des  
M-Phenolöls.

(Vorläufiger Bericht).

- - - - -

Kurze Inhaltsangabe:

Es wird über eine erste Versuchsreihe berichtet, welche sich auf die gesamten höheren Phenole des A-Mittelöls der Hydrierung (d. i. das Ausgangsprodukt des sogenannten M-Phenolöls) erstreckt. Durch stufenweise Extraktion des Mittelöls mit unterschüssiger Natronlauge im Gegenstrom wurde eine Reihe Extrakte erhalten, die durch Vakuumdestillation in zahlreiche Einzelfraktionen zerlegt wurden. Die kurvenmäßige Auswertung einiger physikalischer Eigenschaften und der Elementarzusammensetzung der Einzelfraktionen ergab folgendes:

- 1.) Die höheren Phenole bestehen aus Stoffen mit verschieden stark saurem Charakter.
- 2.) Die sauersten Extrakte nähern sich in ihren Eigenschaften und ihrer Elementarzusammensetzung der Stoffklasse der Dioxybenzole bzw. Oxycumaronabkömmlinge, sodaß man annehmen kann, daß in ihnen ähnliche Verbindungen angereichert sind.
- 3.) Die schwach sauren Extrakte ähneln in ihren physikalischen Eigenschaften sowie in ihrem C- und O-Gehalt Alkylphenolen mit offenen Seitenketten. Dagegen liegt ihr H-Gehalt in den höhersiedenden Anteilen merklich tiefer, als solchen Alkylphenolen entsprechen würde. Man könnte demnach vermuten, daß hier Alkylphenole mit ungesättigten oder ringförmigen Seitenketten vorherrschen.
- 4.) Die unter 2.) und 3.) gezogenen Schlüsse sind nur als erste Annäherungen zu werten, da namentlich die höhersiedenden Extraktanteile einen erheblichen N- und S-Gehalt aufweisen, und zunächst nicht überblickt werden kann, inwieweit die demnach vorhandenen, nicht zu vernachlässigenden Mengen an N- und S-haltigen Verbindungen das C-H-O-Verhältnis in der Bruttoanalyse und auch die physikalischen Eigenschaften der Fraktionen beeinflussen.

Es ist beabsichtigt, in einer weiteren Versuchsreihe die stufenweise Extraktion mit Lauge auch zur Untersuchung der höheren Phenole des M-Phenolöls, das nur die sauersten Anteile des Mittelölphenols enthält, heranzuziehen.

Verteilung: Herrn Dir. Dr. v. Staden,  
" Dir. Dr. Herold ( 2x ),  
" Dir. Dr. Schunck,  
" Dr. Groger,  
" Dr. Havemann,  
" Dr. Schuberth,  
" Dr. Benmann,  
Hauptberichtesammlung ( 3x ).

12. Oktober 1942.

00002347

Das in der Hydrierung aus Sumpffphase-Mittelöl durch Natronlauge-Extraktion hergestellte Phenolöl (sogen. M-Phenolöl) wird in Destillat (MD-Öl) und Rückstand zerlegt. Das MD-Öl enthält Karbolsäure und deren Homologe einschließend Xylenole und wird als solches oder in Einzelfractionen zerlegt ohne weiteres verwendet. Im Gegensatz dazu stellt die Unterbringung des M-Phenolrückstandes ein ungelöstes Problem dar: Alle Bemühungen, den Rückstand selbst oder ein daraus gewinnbares Hochvakuumdestillat für einen seiner phenolischen Natur entsprechenden Verwendungszweck (wie z.B. für die Kunststoffherstellung) einzusetzen, wie es bei dem MD-Öl im großen Maßstab geschieht, sind bisher ohne nennenswerten Erfolg geblieben. Z.Zt. wird der Rückstand in die Treibstoffproduktion der Hydrierung zurückgeführt, was wegen der niedrigen Bewertung, mit welcher er seiner für diese Zwecke minderwertigen Beschaffenheit wegen eingesetzt werden muß, wirtschaftlich sehr unvorteilhaft ist.

Im Versuchslaboratorium (Dir. Dr. Herold) sind Versuche im Gange, die kurz als "höhere Phenole" bezeichneten Fractionen des M-Phenolöl-Rückstandes durch katalytische Entalkylierung in niedrigere Phenole überzuführen, deren Unterbringung ähnlich dem MD-Öl keine Schwierigkeiten machen würde. Diese Versuche haben jedoch bisher noch nicht zu einem technisch brauchbarem Verfahren geführt.

Die Untersuchungen, über welche im Folgenden berichtet wird, verfolgen den Zweck, durch genauere Kenntnis über die Natur der höheren Phenole evtl. Hinweise zu erhalten, für welchen Verwendungszweck sie in erster Linie in Betracht gezogen werden können. Bisher war über ihre Zusammensetzung und Konstitution so gut wie nichts bekannt. Man war sich nur bewußt, daß es sich hier um ein Gemisch äußerst zahlreicher Individuen handelt, die man als höher alkylierte Phenole auffaßte.

Jede Untersuchung stark komplexer Gemische wird damit zu beginnen haben, sie zunächst in möglichst einfach zusammengesetzte Teilgemische zu zerlegen, bei welchen dann erst die eigentliche Forschungsarbeit einzusetzen hat. Bei der vorliegenden Aufgabe wurde dementsprechend verfahren. Da bekannt war, daß die verschiedenen Phenole einen verschieden stark sauren Charakter bzw. verschieden starke Laugelöslichkeit besitzen, wurde neben einer destillativen Zerlegung in möglichst engsiedende Fractionen die Extraktion mit verdünnter, unterschüssiger Natronlauge angewandt, ein Verfahren, wie es ähnlich bereits von Kruber und Mitarbeitern (Berichte 72, 653-656; 1939 und 73, 1175-1177; 1940) zur Isolierung höhersiedender Steinkohlenteerphenole benutzt worden ist. Dieses Extraktionsverfahren lag um so näher, als es bei der Gewinnung des M-Phenolöls aus dem A-Mittelöl nach dem in Leuna ausgearbeiteten Verfahren in großtechnischem Maße benutzt wird, um die stärker sauren, niederen Phenole, insbesondere die Karbolsäure, bevorzugt vor den schwächer sauren und im A-Mittelöl in großen Mengen vorhandenen höheren Phenolen herauszulösen.

Es erscheint in diesem Zusammenhang zweckmäßig, die Verhältnisse bei der M-Phenolölgewinnung kurz darzulegen. Das Ausgangsmaterial, A-Mittelöl, enthält etwa 15 Gew.-% saure Öle, die wegen seines verhältnismäßig weiten Siedebereiches (Siedende nach Engler 325°C) aber nur zu etwa einem Drittel aus den niedrigsiedenden wertvollen Phenolen bestehen, während der Rest weniger wertvolle höhere Phenole darstellt. Der nächstliegende Weg, um nur die niedrigeren Phenole zu gewinnen, wäre zweifellos gewesen, das A-Mittelöl in zwei Fractionen zu zerlegen, wobei der Schnitt beispielsweise bei 210° hätte gelegt werden müssen; es wäre dann nur die Fraction unter 210° der Phenolgewinnung zugeführt worden. Dieser Weg schied aber aus, weil erstens die Destillationseinrichtungen nicht vorhanden waren, und weil zweitens die Belastung

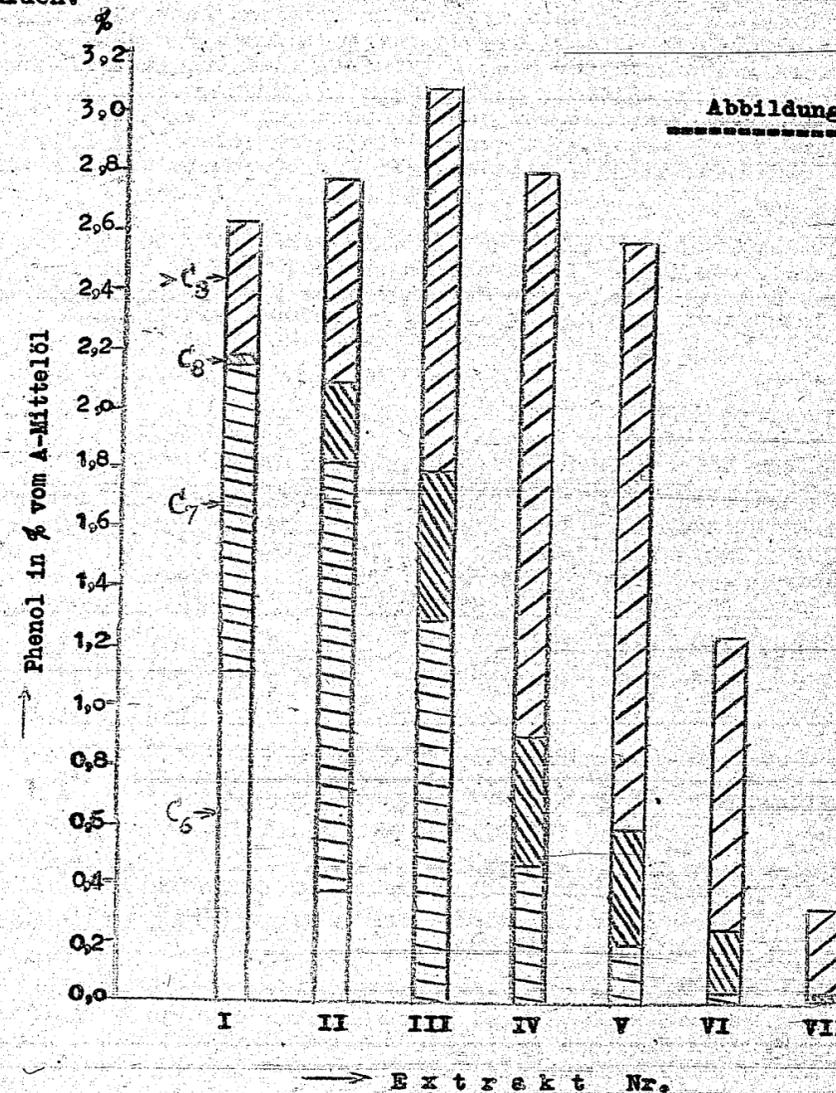
der verhältnismäßig kleinen Phenolmenge mit den Spesen der Destillation der großen A-Mittelöl-Menge zu einer untragbaren Verteuerung der Phenole geführt hätte. Statt dessen wurde ein anderer Weg gewählt und zwar, wie bereits oben erwähnt, die Extraktion des gesamten A-Mittelöls mit unterschüssiger Natronlauge im Gegenstrom. Der Erfolg ist der, daß wegen ihrer stärker sauren Natur die Karbolsäure fast restlos und die Kresole weitgehend extrahiert werden, während von den Xylenolen und den noch höher siedenden Phenolen der größte Teil im A-Mittelöl zurückbleibt. Die auswählende Wirkung der Natronlauge ist jedoch ähnlich wie bei selektiven Lösungsmitteln keine 100%ige, und so gelingt es auch bei extremen Bedingungen, d.h. bei Verwendung äußerst niedriger Laugemengen und weitgetriebenem Gegenstromprozeß, nicht, die niedrigen Glieder der Phenolreihe frei von höhersiedenden sauren Ölen zu erhalten. Im praktischen Betrieb der M-Phenolölgewinnung, bei welchem nicht mit extrem niedrigen Laugemengen gearbeitet wird, fallen deshalb stets erhebliche Mengen an Phenolrückständen an: Neben 800 - 1100 moto MD-Öl werden 300 - 400 moto Rückstand erzeugt.

Die Tatsache, daß es auch bei extrem niedrigem Laugeinsatz nicht gelingt, ein von höhersiedenden Phenolen freies Phenolöl zu erhalten, kann darin begründet sein, daß die höheren Phenole ihrerseits aus Körpern <sup>verschieden</sup> von <sup>stark</sup> saurer Natur bestehen, und daß die sauersten höheren Phenole sich in ihrem Säuregrad nicht wesentlich von den niedrigsiedenden Phenolen unterscheiden. Wenn dem so ist, so ist auch ihre Konstitution wahrscheinlich grundsätzlich anders als die von höher alkylierten Phenolen, unter denen in diesem Zusammenhang Monooxy-Benzole mit offenen Alkyl-Seitenketten verstanden sein soll.

Um die Frage zu prüfen, ob die höheren Phenole des A-Mittelöls aus Stoffen mit verschieden stark saurer Natur bzw. verschieden starker Löslichkeit in verdünnter Natronlauge bestehen, wurde eine erste Versuchsreihe durchgeführt, die sich auf die gesamten sauren Öle des A-Mittelöls erstreckte. Zu diesem Zwecke wurde zur Untersuchung nicht der im Betrieb anfallende Destillationsrückstand des M-Phenolöls herangezogen (der ja seinerseits nur die vermutlich sauersten Anteile der höheren Phenole enthält), sondern es wurden die gesamten sauren Öle aus einer größeren Menge A-Mittelöl im Labor im Gegenstrom gewonnen und untersucht. Die Gewinnung wurde in der Weise vorgenommen, daß das A-Mittelöl zunächst in einer ersten Stufe mit etwa 1/5 derjenigen Natronlauge extrahiert <sup>wurde</sup>, die zur vollständigen Extraktion der sauren Öle erforderlich gewesen wäre. Die erhaltene Phenolatlauge wurde erschöpfend klargedampft, dann mit verdünnter Mineralsäure angesäuert, das abgeschiedene Phenolöl im Scheidetrichter abgetrennt, mit dem Ätherextrakt der angesäuerten Mutterlauge vereinigt und der so erhaltene Phenolextrakt I zur späteren Untersuchung beiseitegestellt. Das nach dieser ersten Extraktion übrigbleibende und teilweise entphenolierte A-Mittelöl wurde erneut mit unterschüssiger Natronlauge extrahiert und dabei auf die oben beschriebene Weise ein Phenolextrakt II erhalten. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis das übrigbleibende A-Mittelöl praktisch phenolfrei war. Es wurden im ganzen die Phenolextrakte I bis VII erhalten, bei deren Aufarbeitung folgendermaßen verfahren wurde. Zunächst wurde bei gewöhnlichem Druck an einer 60 cm hohen, mit Raschigringen gefüllten Glaskolonne unter starkem Rücklauf Äther, Wasser und die Phenolfractionen 175-191°, 191-210° und 210-225° abdestilliert. In der ersten Phenolfraction wurde der Karbolsäuregehalt aus dem Erstarrungspunkt in bekannter Weise ermittelt; die übrigen bis 210° übergegangenen Phenole wurden als Kresole und die Fraktion 210-225° als Xylenole in Rechnung gestellt. Der Rückstand der ersten atmosphärischen Destillation wurde an einer ähnlichen Kolonne (Destillationskolben im Ölbad) unter einem Vakuum von wenigen Torr (Ölluftpumpe) in zahlreiche etwa gleich große Fraktionen zerlegt, von denen Dichte, Brechungsindex, Erstarrungspunkt, Molgewicht und Elementarzusammensetzung bestimmt wurde. Die Destillationen verliefen glatt ohne merkliche Zersetzung (Endtemperatur im Kolben maximal 280°C). Die Vakuumrückstände stellten pechartige Massen mit einem zwischen 60-280° liegenden Erstarrungspunkt dar und wurden nicht weiter untersucht.

### Auswertung der Ergebnisse von Versuchsreihe 1.

In Abbildung 1 sind die Mengen an  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$  und  $>C_8$ -Phenolen in Gewichts-% des A-Mittelöls dargestellt, welche bei den einzelnen Extraktionen erhalten wurden.



Es ergibt sich, daß die Karbolsäure schon nach der zweiten Extraktion restlos aus dem A-Mittelöl entfernt ist, daß sich die übrigen Phenole dagegen in sämtlichen Extrakten wiederfinden. Es ist aber deutlich erkennbar, daß die Kresole bevorzugt vor den Xylenolen und den höheren Phenolen extrahiert werden, daß aber auch im ersten Extrakt bereits erhebliche Mengen an höheren Phenolen enthalten sind. Es fällt ferner auf, dass die letzten beiden Extrakte mengenmäßig viel kleiner sind als die vorhergehenden, obgleich bei allen Extraktionen jeweils etwa gleiche Mengen Lauge angewandt wurden. Beim letzten Extrakt ist die Erklärung einfach die, dass eben nicht mehr Phenole in dem schon weitgehend entphenolierendem Mittelöl vorhanden waren und somit auch nicht extrahiert werden konnten. Bei dem vorletzten Extrakt spielt wahrscheinlich die Hydrolyse der Phenolatlauge eine Rolle, die durch das Lösungsvermögen des phenolarmen Mittelöls begünstigt wird. Ferner bestehen die letzten Extrakte vermutlich aus solchen Phenolen, die in verdünnter Lauge schwer löslich sind.

Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich ausschließlich auf die höheren Phenole, d.h. auf die Teile der Extrakte, die im Vakuum destilliert worden sind. Die Vakuumfraktionen stellen im frischen Zustande farblos bis gelb gefärbte Flüssigkeiten dar, die an der Luft rasch nachdunkeln. Insbesondere die höheren Fraktionen der ersten Extrakte sind bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich zähflüssig und honigartig. Trotz wochenlangen Stehlassens bei niedrigen Temperaturen schieden sich nur aus einigen Fraktionen des ersten Extraktes geringe Mengen Kristalle ab, deren Menge zur näheren Untersuchung nicht ausreichte. Alle anderen Fraktionen blieben flüssig.

a.) Siedeverhalten.

Die Vakuum-Siedekurven der einzelnen Extrakte sind nicht besonders charakteristisch, weshalb von ihrer Wiedergabe abgesehen wird. Es kann nur soviel gesagt werden, daß die ersten Extrakte mehr hochsiedende Anteile enthalten wie die letzten, wie aus der folgenden Übersicht hervorgeht.

4-

Tabelle 1.

Siedeverhalten der höheren Phenole von Versuchsreihe 1.

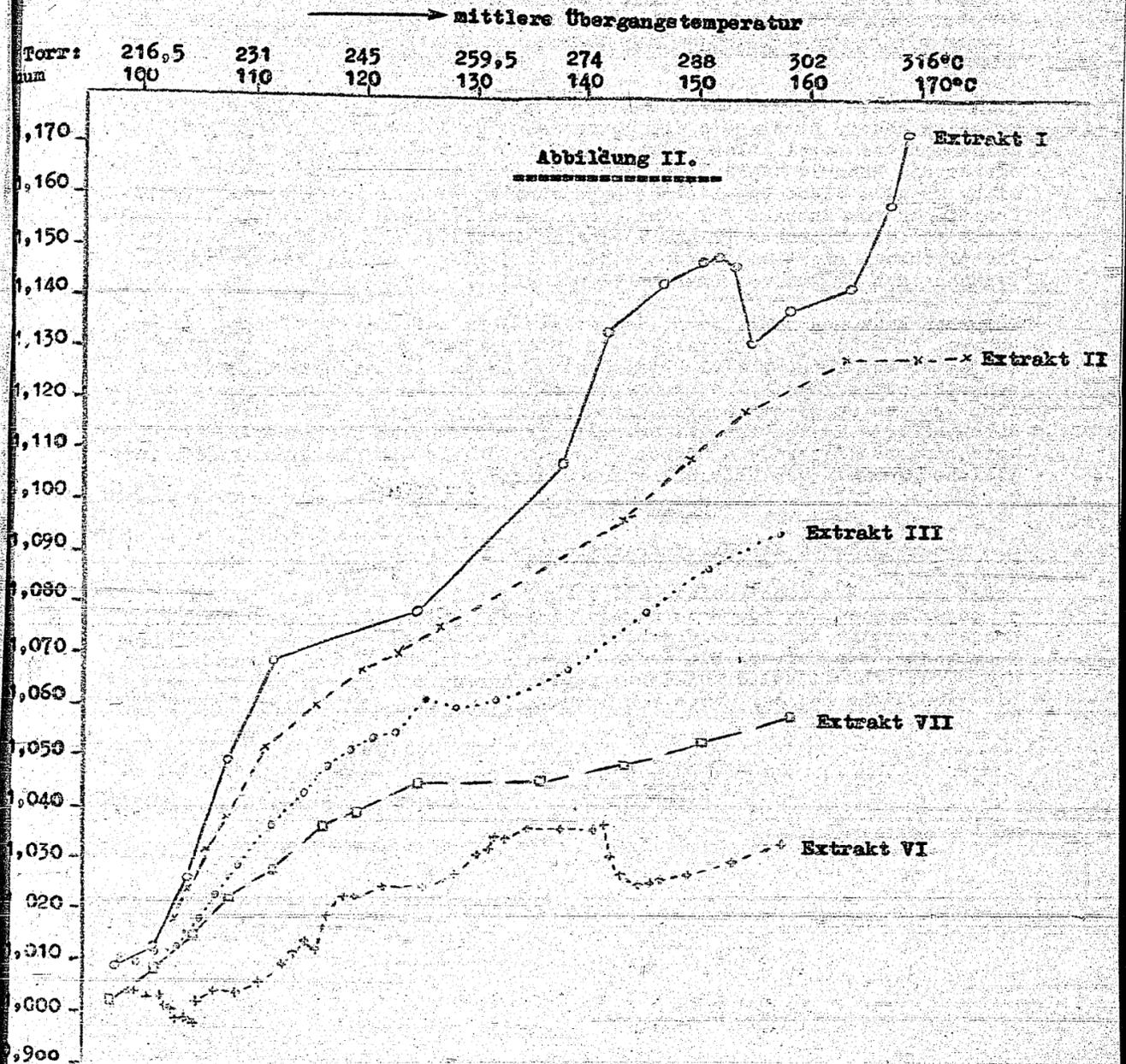
Extrakt Nr.	Vom Gesamteinsatz an höheren Phenolen sind übergegangen								Destill-Rückst. Gew. %	Erstarr. Punkt °C		
	10%		30%		50%		70%				80%	
	Vak. °C	760 Torr °C	Vak. °C	760 Torr °C	Vak. °C	760 Torr °C	Vak. °C	760 Torr °C	Vak. °C	760 Torr °C		
I	103,5	222	138	271	152	291	166	311	170	316	18,9	koksartig
II	101	218	108	228	128	256,5	158	299,5	174	321	17,1	99
III	101,5	219	108	228	121	246,5	124	251	157	298	13,3	277
IV	102	219,5	110	231	125,5	253	133,5	265	144	279,5	14,0	281
V	102	219,5	116	239,5	129,5	259	143	278	152,5	292	12,7	133
VI	103	221	112	233,5	130	259,5	143,5	279	152	291	16,5	61
VII	103	221	112	233,5	127	255	156	296,5	-	-	24,4 <sup>+) </sup>	72

+) Der Destillationseinsatz war niedriger als bei den anderen Extrakten.

In Tabelle 1 sind auch die auf 760 Torr umgerechneten Übergangstemperaturen angegeben. Die Umrechnung wurde anhand einer Eichkurve vorgenommen, die dadurch erhalten worden war, daß geeignete Vakuumfraktionen einer Englerdestillation unterworfen wurden, wonach die Temperatur des 50%-Punktes der Englerdestillation mit der mittleren Übergangstemperatur bei der Vakuumdestillation in Beziehung gesetzt wurde.

b.) Spez. Gewicht der Vakuumfraktionen.

In Abbildung 2 sind die Dichten der Einzelfraktionen (D<sub>20</sub>) gegen deren mittlere Übergangstemperatur aufgetragen.



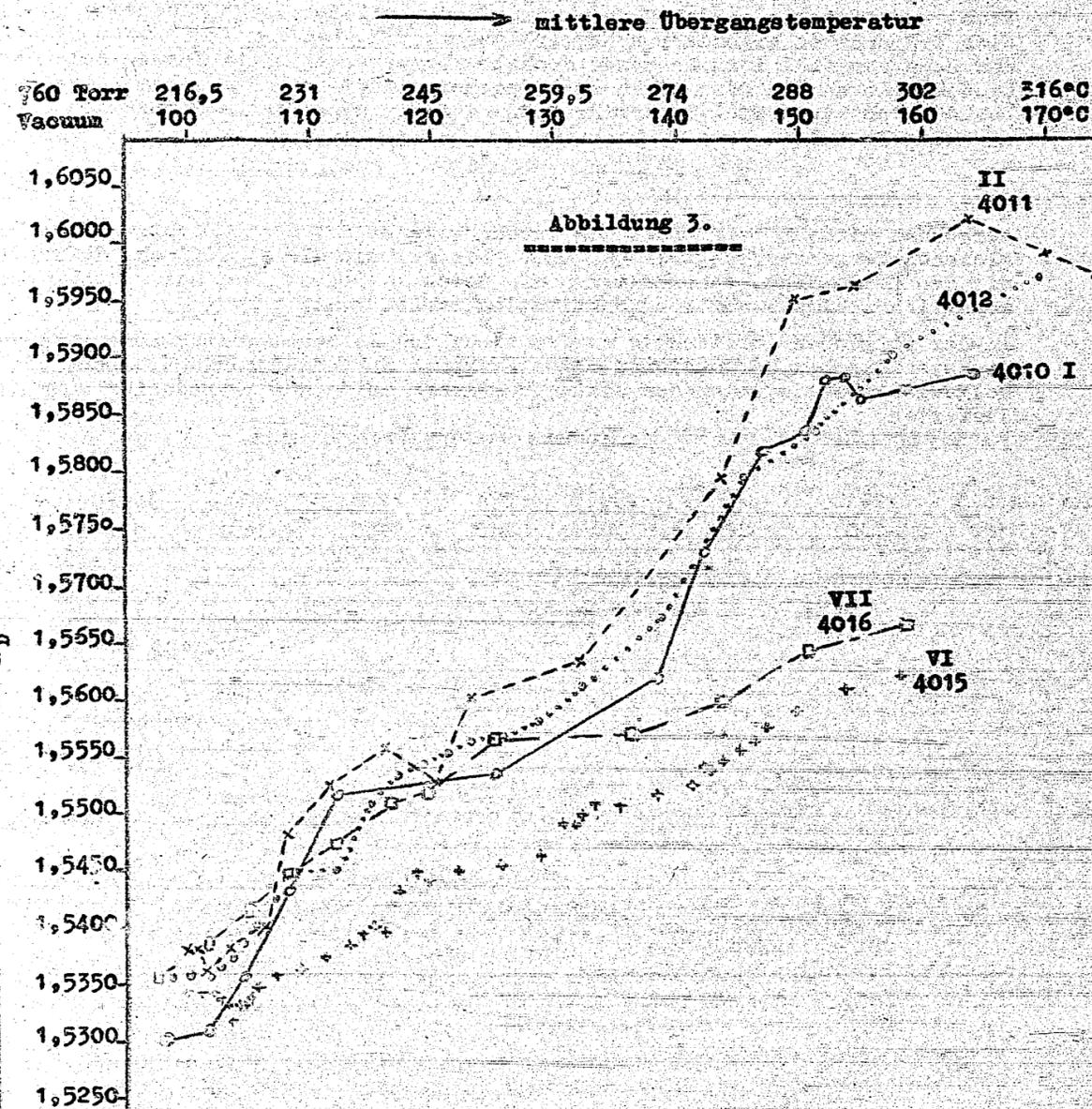
Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind einheitlich die Dichten bei 20°C (D<sub>20</sub>) benutzt worden, obgleich namentlich die höhersiedenden Fraktionen der ersten Extrakte so viskos waren, daß ihre Dichten bei 40° bzw. 60° bestimmt werden mußten. Zur Umrechnung auf D<sub>20</sub> wurde bei diesen Fraktionen ein empirisch ermittelter Faktor von 0,0009 je Temperaturgrad benutzt.

Aus Abbildung 2 ergibt sich, daß die Fraktionen der ersten Extrakte eine deutlich höhere Dichte als die entsprechenden der letzten Extrakte haben, sodaß man die Regel ableiten kann, daß die Dichten umso höher sind, je saurer die Phenole sind. Betrachtet man die letzten Extrakte jedoch für sich, so gilt diese Regel nicht mehr streng, denn die Dichten der Vakuumfraktionen von Extrakt VII sind höher als diejenigen von Extrakt VI. Die Werte für die Extrakte IV und V sind in Abbildung 2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit eingezeichnet, sie liegen ziemlich unregelmäßig zwischen den Kurven von Extrakt VI und VII.

Immerhin kann man schon jetzt die weiter oben aufgeworfene Frage, ob die höheren Phenole des A-Mittelöls aus Stoffen mit verschieden stark saurer Natur bestehen, positiv beantworten, da die ersten Extrakte sich in zunächst einer physikalischen Eigenschaft, nämlich der Dichte, sehr deutlich von den schwächer sauren Extrakten unterscheiden; die stufenweise durchgeführte Extraktion mit Natronlauge erfaßt also nacheinander ganz verschiedene Klassen von Körpern, da andernfalls die einzelnen Extrakte gleiche Dichtekurven hätten liefern müssen.

#### c.) Brechungsindex der Vakuumfraktionen.

Trägt man in ähnlicher Weise, wie es bei Abbildung 2 mit der Dichte durchgeführt wurde, die Brechungsindices  $n_D^{20}$  gegen die mittlere Übergangstemperatur der Einzelfraktionen auf, so erhält man die in Abbildung 3 dargestellten Kurven. Die Kurven für die Extrakte IV und V wurden der Übersichtlichkeit halber wiederum fortgelassen, sie liegen im übrigen ziemlich dicht bei der Kurve von Extrakt VI.



2  
0

16°C  
170°C

II  
4011

4012

4010 I

VI  
015

Reihenfolge der  
Eine Regelmäßigkeit in der Höhenlage der einzelnen Kurven ist hier im Gegensatz zu Abb. 2 nicht festzustellen. Es wird lediglich bestätigt, daß in den einzelnen Extrakten versch. Körperklassen vorherrschen müssen.

d) Spezifische Refraktion.

Es erscheint immerhin auffällig, daß bei den höheren Phenolen der Verlauf von Dichte- und Brechungsindex-Kurven kein streng analoges Verhalten zeigen, während dies bei anderen organischen Körperklassen, z.B. bei den Kohlenwasserstoffen durchaus der Fall ist. Es wurde deshalb versucht, ob nicht Kurven solcher Größen, die sowohl Dichte als auch Brechungsindex enthalten, besonders aufschlußreich sind. Eine derartige Größe ist die spezifische Refraktion  $R$ , die nach der Formel

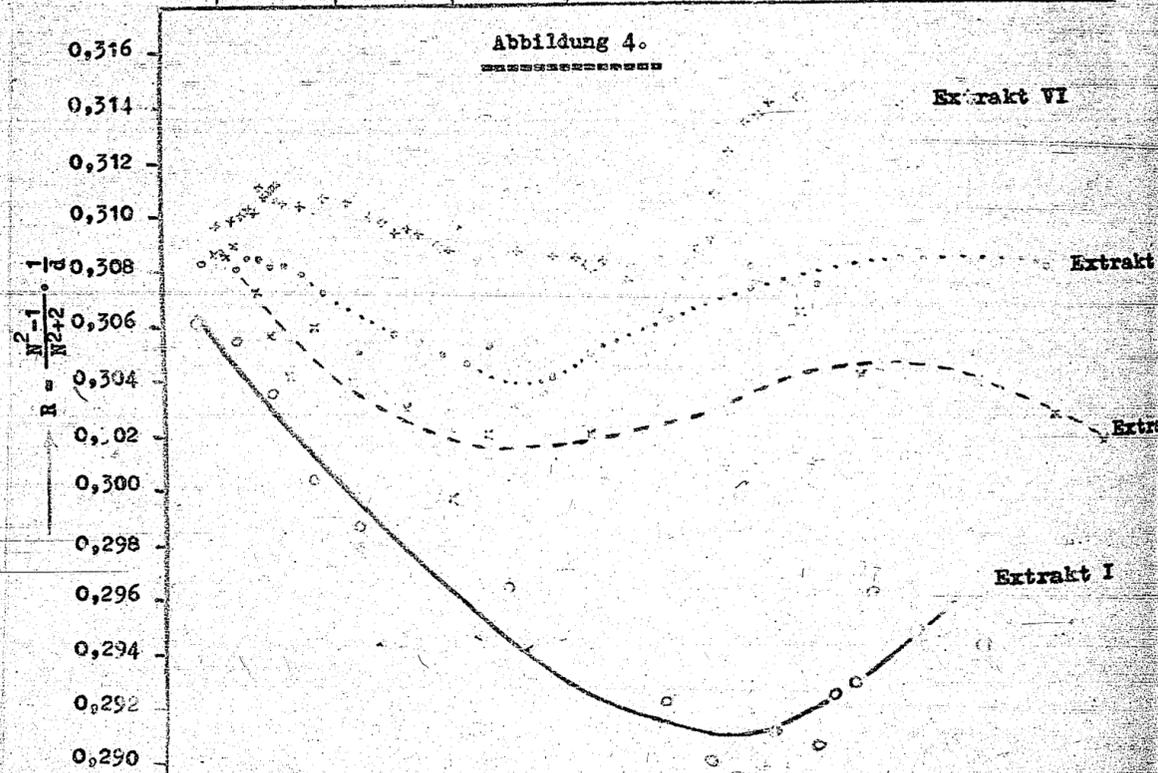
$$R = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

berechnet wird  $N$  bezeichnet den Brechungsindex und  $d$  die Dichte, beide bei gleichen Temperaturen gemessen. Multipliziert man die spezifische Refraktion mit dem Molekulargewicht, so erhält man die Molekularrefraktion, aus welcher man kanntlich Schlüsse auf die Konstitution ziehen kann.

In der folgenden Abbildung 4 wurden nicht die Molekularrefraktionen, sondern die spezifischen Refraktionen  $R$  der Extrakte kurvenmäßig eingetragen, da die Molekulargewichtsbestimmungen der Vakuumfraktionen keine gut reproduzierbaren Werte lieferten.

mittlere Übergangstemperatur.

760 Torr	216,5	231	245	259,5	274	288	302	316°C
Vakuum	100	110	120	130	140	150	160	170°C



Der Übersichtlichkeit halber sind wiederum einige Kurven weggelassen worden, und zwar die der Extrakte IV, V und VII, die zwischen denjenigen der Extrakte III und VI liegen.

Bei den ersten Extrakten ist auch in Abbildung 4 eine deutliche Gesetzmäßigkeit zu erkennen, insofern als die spezifischen Refraktionen umso tiefer liegen, je saurer die Extrakte sind.

Wenn man sich eine Vorstellung machen wollte, um welche Stoffe von verschiedenen sauren Charakter und offenbar verschiedener Konstitution es sich bei den verschiedenen Extrakten handeln kann, so könnte man vermuten, daß in den ersten Extrakten Karbonsäuren und Dioxybenzole oder deren Abkömmlinge, in den schwächer sauren Extrakten Monoxybenzole und Naphtole bzw. deren Abkömmlinge vorherrschen. Berechnet man die spezifischen Refraktionen von einigen Vertretern dieser Körperklassen, so erhält man folgende Zahlen:

Verbindung	Kp 760	$R_s$
Propionsäure	141 °C	0,239
Buttersäure	162 °C	0,253
Brenzcatechin	240,5 °C	0,266
Homobrenzcatechin	251 °C	0,279
Hydrochinon	286,2 °C	0,263
Methylpropylphenol (Thymol)	234 °C	0,314
p - Butylphenol	250 °C	0,368
$\alpha$ - Naphtol	278-280 °C	0,321

Es ergibt sich, daß mit zunehmendem Säuregrad die Werte für  $R_s$  abnehmen, was also in guter Übereinstimmung mit der bei den Extrakten beobachteten Regelmäßigkeit steht.

d.) Elementarzusammensetzung.

Die Elementaranalysen der Vakuumfraktionen wurde im Hauptlabor Me 24 bei Herrn Dr. Eckhardt angefertigt; es wurde der Gehalt an C, H, O, S und N bestimmt, wobei zu bemerken ist, daß der C-Gehalt nicht als Differenz von (C + H + S + N) gegen 100%, sondern direkt durch Hydrierung und Wägung des gebildeten Wassers ermittelt wurde, sodaß den Sauerstoffwerten eine verhältnismäßig große Genauigkeit zukommt.

In Fortsetzung der bisher gewählten Darstellungsmethode wurde in Abbildung 5 zunächst der C-Gehalt der Fraktionen gegen die mittlere Übergangstemperatur aufgetragen.

00002356

-10-

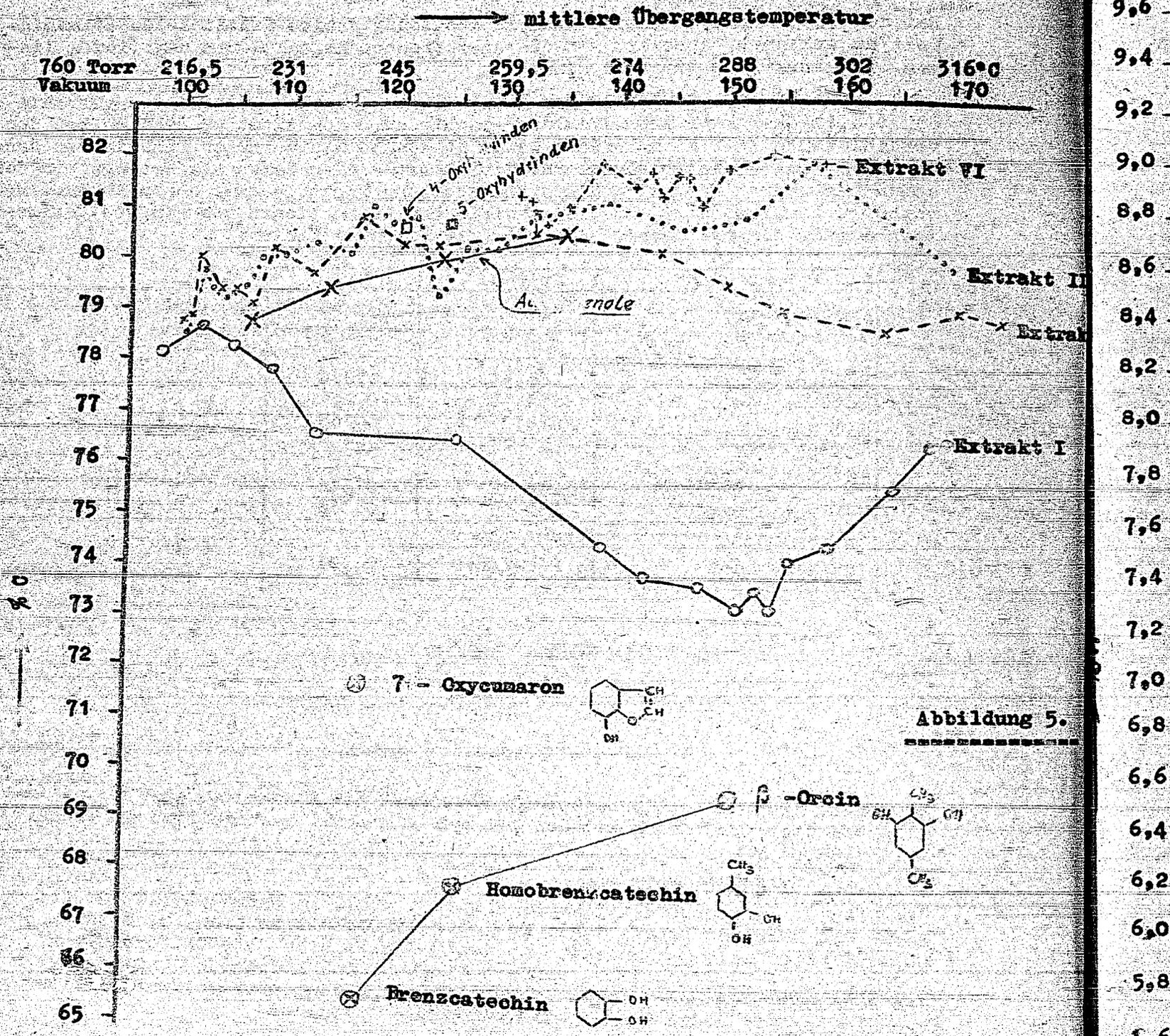
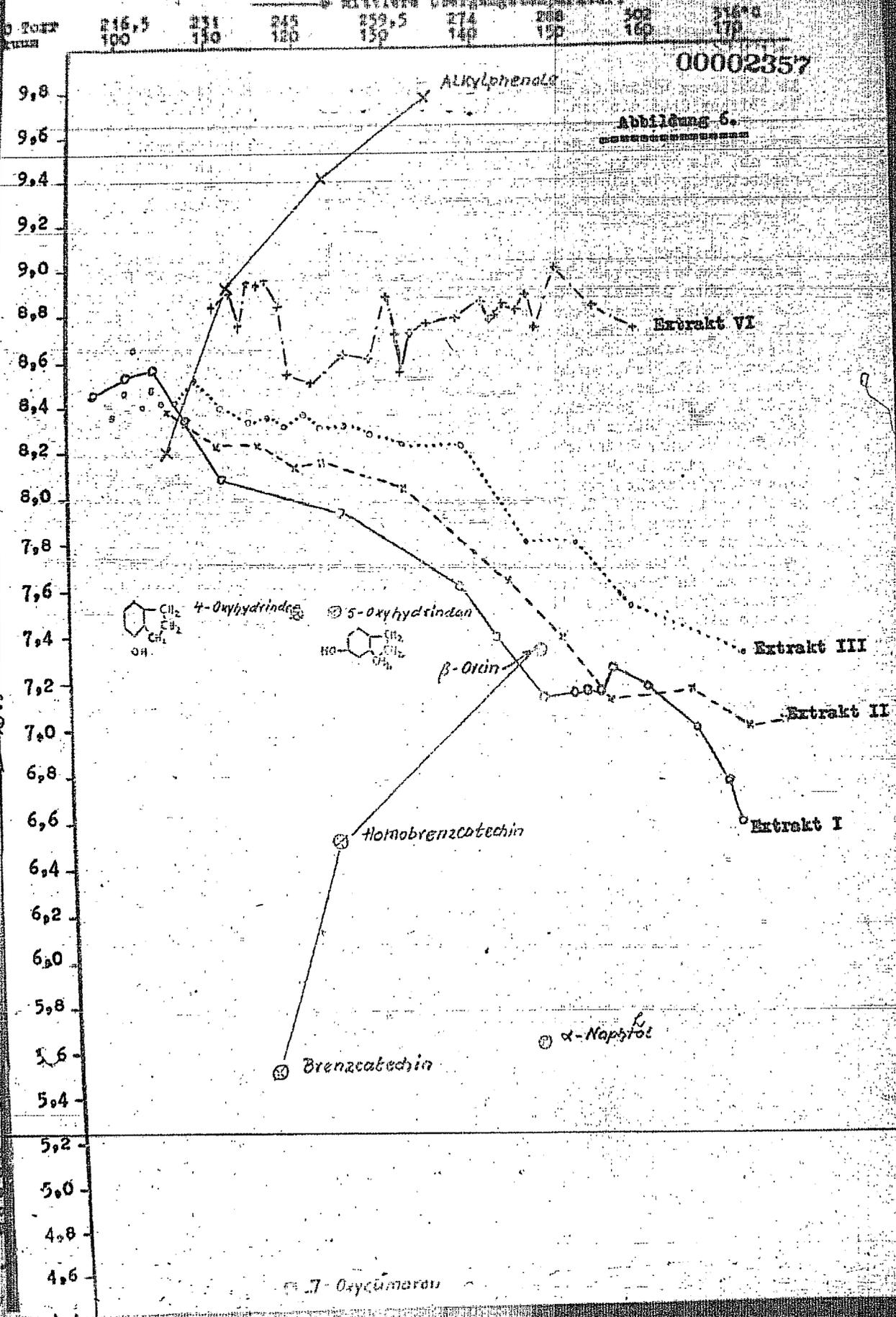


Abbildung 5.

Es sind nur die Kurven der ersten 3 Extrakte und der höchst siedenden Teile von Extrakt VI eingetragen. Die der Extrakte IV - VII liegen insbesondere im niedriger siedenden Gebiet dicht bei dem von Extrakt II und III. Zum Vergleich sind die Werte von einigen Monoxy- und Dioxybenzolen sowie von Alkylphenolen Verbindungen angedeutet. Man erkennt, daß Extrakt I eine von den anderen Extrakten deutlich abweichende Kurve aufweist und sich der Kurve der Dioxybenzole nähert, was mit den bisherigen Befunden gut übereinstimmt. Die Kurven der anderen Extrakte stimmen etwa mit der Kurve der Monoxybenzole überein, wenn Extrakt II in seinen höhersiedenden Bestandteilen merklich niedrigere Gehalte aufweist, als den Alkylphenolen zukommt.

mittlere Übergangstemperatur

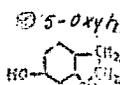


00002357

Abbildung 6.



4-Oxyhydrindon



5-Oxyhydrindon

beta-Otin

Brenzcatechin

Homobrenzcatechin

alpha-Naphthol

7-Oxycumarou

t II  
 Extrakt  
 I  
 5.  
 a Ter  
 onde  
 Zum  
 von  
 ark  
 ande  
 r Dic  
 Die  
 wenn  
 re C

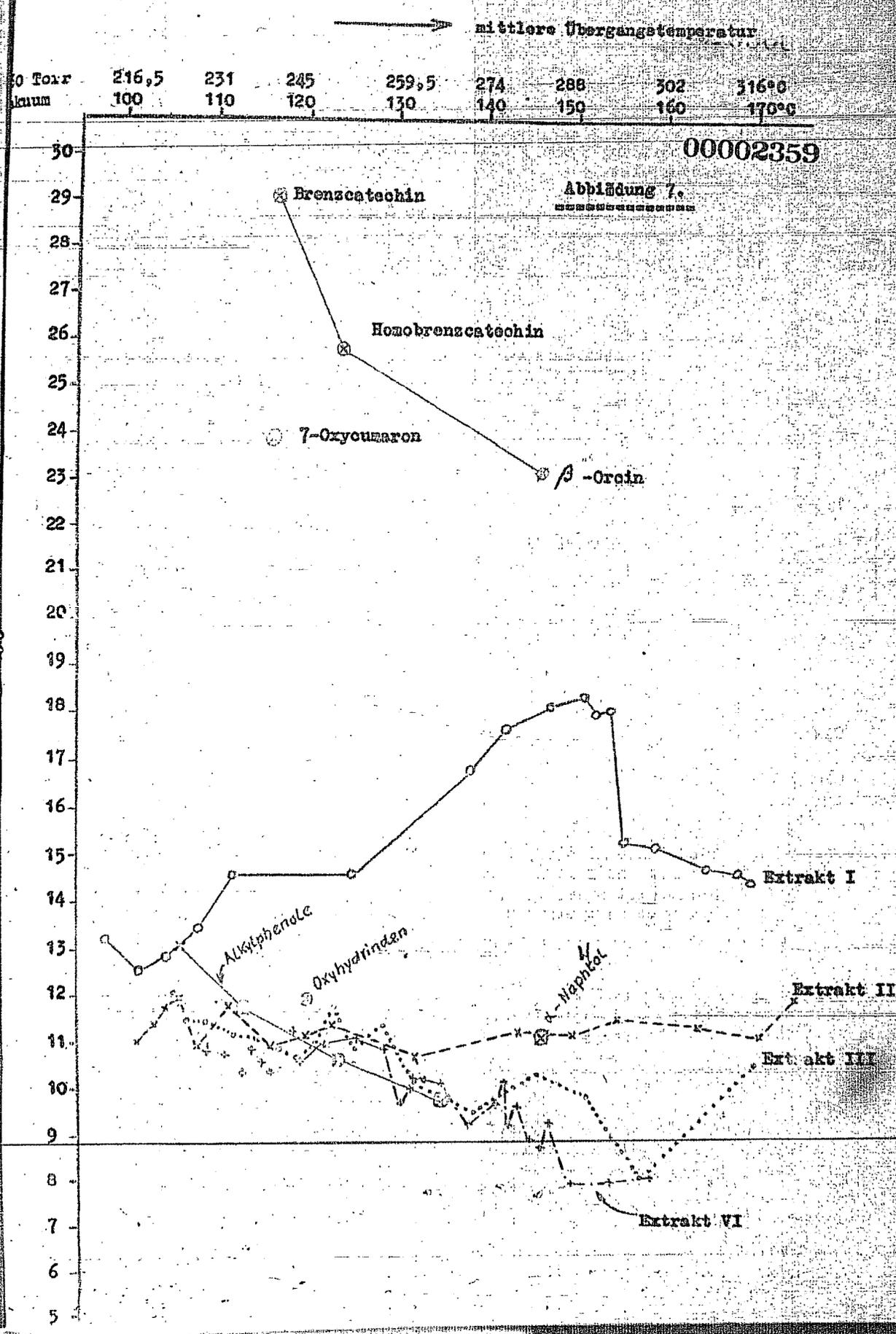
In Abbildung 6 sind in analoger Weise die Wasserstoff-Gehalte aufgetragen. Was bisher über die Annäherung der ersten Extrakte an die Kurven der Dioxybenzole gesagt ist, wird hier von neuem bestätigt. Die schwächer sauren Extrakte weichen im H-Gehalt von dem der Alkyphenole verhältnismäßig stärker ab, als es beim C-Gehalt der Fall war. Ganz außer Betracht scheinen nun naphtolartige Verbindungen zu kommen, da sie sich in den schwach sauren Extrakten finden müßten, von deren H-Gehalt aber weiter entfernt liegen als die Dioxybenzole.

Die in Abbildung 7 (siehe Seite 13) dargestellten Kurven der O-Gehalte zeigen nichts grundsätzlich Neues. Der sauerste Extrakt I nähert sich mit seinen hohen O-Gehalten den ebenfalls stark sauren Dioxybenzolen, während die schwächer sauren Extrakte mit der Kurve der Alkyphenole zusammenfallen. Die Frage, ob in den sauerstoffreichen Fraktionen von Extrakt I Stoffe vorliegen, die neben einer OH-Gruppe ein zweites Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung enthalten, wurde noch nicht näher geprüft; Methoxylbestimmungen wurden nicht durchgeführt. Die Anwesenheit von Stoffen, die den Äthersauerstoff in offener Seitenkette enthalten, wie z.B. Guajacol oder Kreosol (die Monomethyläther des Brenzcatechins bzw. des Homobrenzcatechins), ist indessen unwahrscheinlich, da derartige Körper vermutlich nur schwach saurer Natur sind. Dagegen ist die Anwesenheit von Verbindungen mit Äthersauerstoff in ringförmiger Bindung, etwa vom Typus des Oxyumarons, nicht ausgeschlossen, da z.B. das 7-Oxyumaron von Kruber und Mitarbeitern (a.a.O.) in den sauersten Auszügen des Steinkohlenteers gefunden wurde und somit verhältnismäßig stark saurer Natur sein muß. Seinem Sauerstoffgehalt nach (vgl. Abb. 7) könnten Oxyumaronabkömmlinge als Bestandteil von Extrakt I ebenso gut in Betracht kommen wie die der Dioxybenzole; jedoch ist ihr Wasserstoffgehalt (vgl. Abb. 6) noch niedriger als derjenige der Dioxybenzolabkömmlinge.

Abbildung 7 siehe Seite 13.

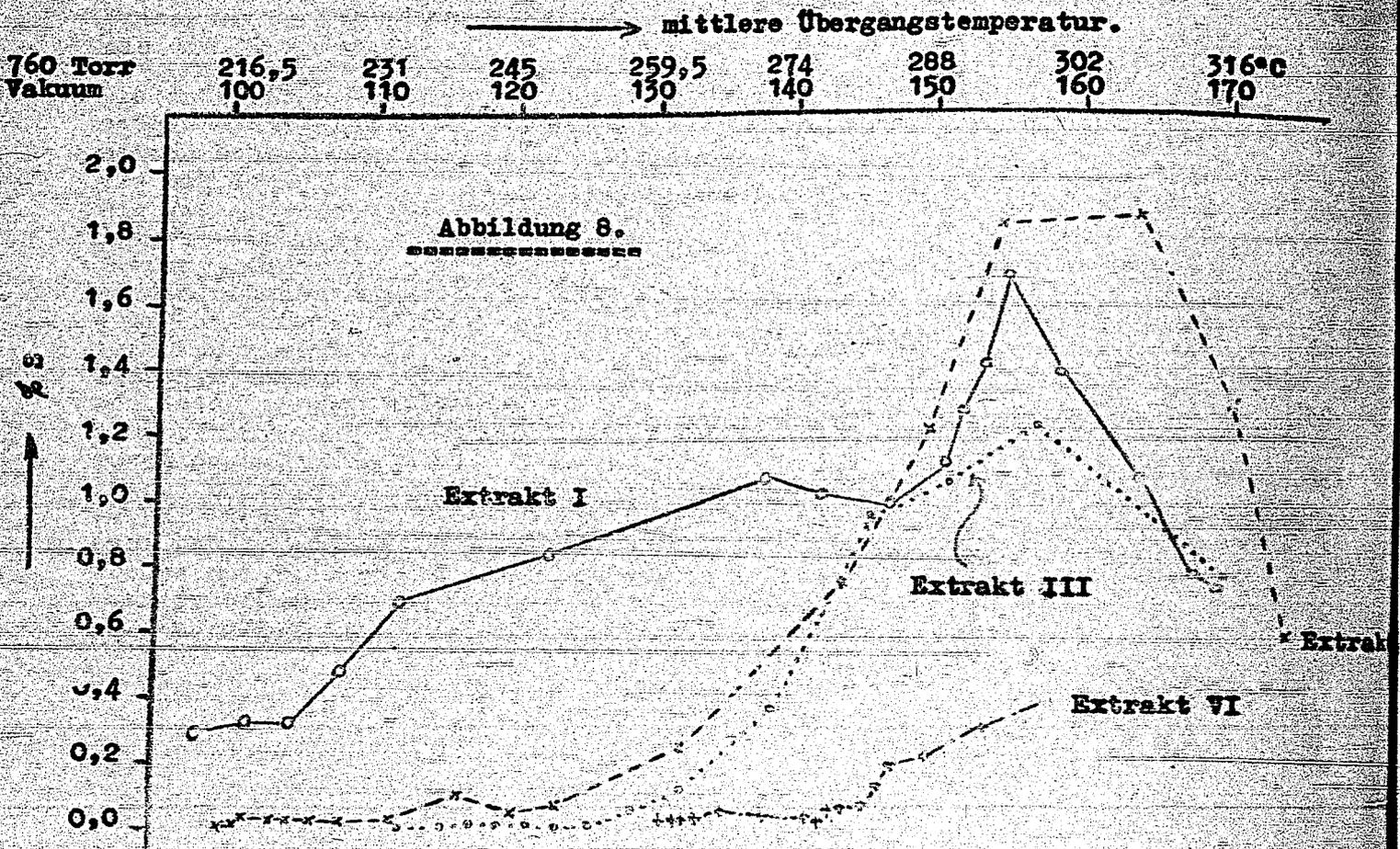
tragen.  
 r Diox-  
 uren  
 ig stür-  
 inen nap-  
 uren  
 egen

alte  
 n mit  
 ährend  
 nfallen.  
 ffe vor-  
 arartige  
 ungen  
 ersauer-  
 sol  
 , ist  
 h sau-  
 ersau-  
 ht aus-  
 .a.O.)  
 mit  
 nach  
 t I  
 hr  
 yben-



00002350

In Abbildung 8 und 9 sind schließlich noch die Kurven der S- und N-Gehalte dargestellt.



Aus Abbildung 8 ergibt sich, daß die sauersten Extrakte am schwefelreich sind (Thiophenole?); dagegen sind die letzten Extrakte verhältnismäßig schwefelarm. Schwefelarme höhere Phenole kann man demnach erhalten, wenn man A-Mittelöl zunächst mit wenig Lauge einer Vorextraktion unterzieht, da bei bevorzugt stark saure schwefelhaltige Verbindungen extrahiert werden.

Abbildung 9.  
siehe Seite 15

S- und N-Geh.

mittlere Übergangstemperatur.

Torr	216,5	231	245	259,5	274	288	302	316°C
mm	100	110	120	130	140	150	160	170

16°C  
70

Extrak  
I

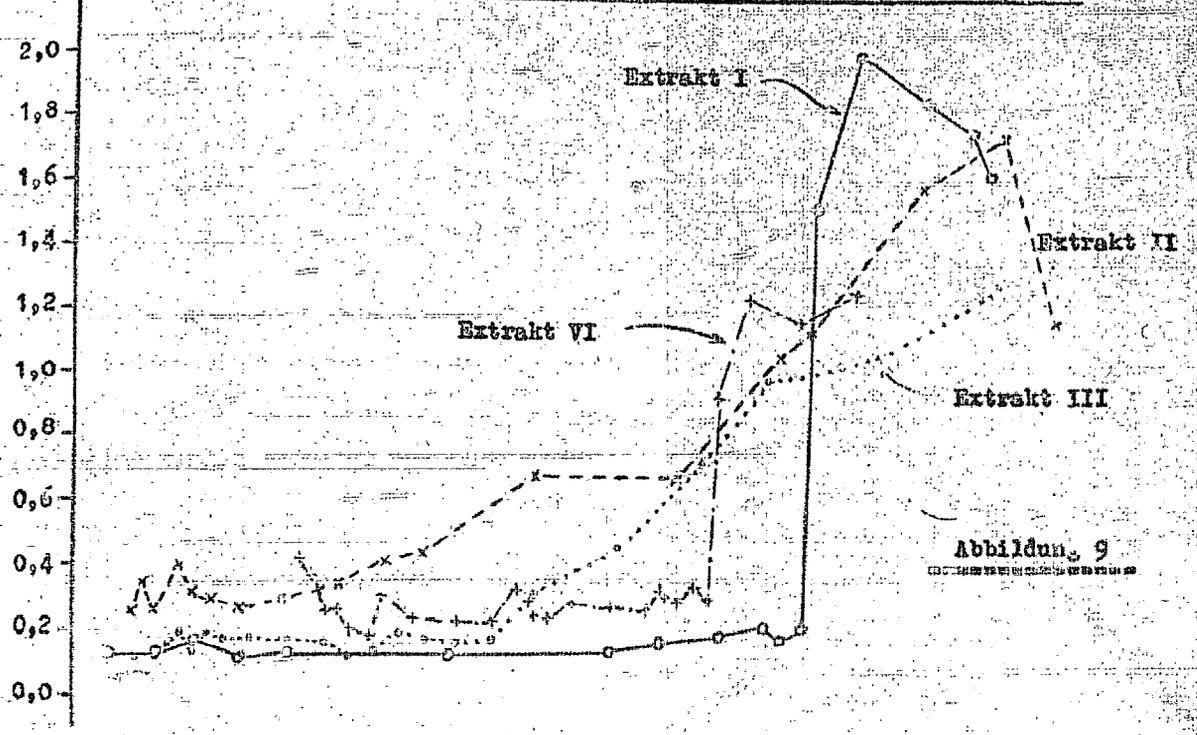


Abbildung 9

Dagegen ergibt sich aus Abbildung 9, daß hinsichtlich des N-Gehaltes keine Regel aufzustellen ist: Der sauerste Extrakt I ist im niedersiedenden Teil sehr stickstoffarm, der etwas schwächer saure Extrakt II dagegen stickstoffreich. Im höhersiedenden Gebiet kehrt sich dieses Verhalten jedoch teilweise um. Die schwächer sauren Extrakte, von denen nur die Extrakte III und VI eingetragen sind, liegen in ihren Stickstoffwerten größtenteils zwischen den Extrakten I und II.

**Zusammenfassung der Ergebnisse von Versuchsreihe I.**

Durch stufenweise Behandlung mit unterschüssiger Natronlauge gelingt es, die höheren Phenole des A-Mittelöls in einzelne Extrakte mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften und verschiedener Elementarzusammensetzung zu zerlegen. Daraus folgt:

- 1.) Die höheren Phenole bestehen aus Stoffen mit verschieden stark saurem Charakter.
- 2.) Die sauersten Extrakte nähern sich in ihren Eigenschaften und ihrer Elementarzusammensetzung der Stoffklasse der Dioxybenzole, bzw. Oxy-cumaron-Abkömmlinge, so daß man annehmen kann, daß in ihnen ähnliche Verbindungen angereichert sind.

- 3.) Die schwach sauren Extrakte ähneln in ihren physikalischen Eigenschaften sowie in ihrem C- und O-Gehalt Alkylphenolen mit offenen Seitenketten. Dagegen liegt ihr H-Gehalt in den höhersiedenden Anteilen merklich tiefer, als solchen Alkylphenolen entsprechen würde. Man könnte demnach vermuten, daß hier Alkylphenole mit ungesättigten oder ringförmigen Seitenketten vorherrschen.
- 4.) Die unter 2.) und 3.) gezogenen Schlüsse sind nur als erste Annäherungen zu werten, da namentlich die höhersiedenden Extraktanteile einen erheblichen N- und S-Gehalt aufweisen, und zunächst nicht überblickt werden kann, inwieweit die demnach vorhandenen, nicht zu vernachlässigenden Mengen an N- und S-haltigen Verbindungen das C - H - O - Verhältnis in der Bruttoanalyse und auch die physikalischen Eigenschaften der Fraktionen beeinflussen.

#### Fortführung der Versuche.

Während die erste Versuchsreihe sich auf die gesamten höheren Phenole des A - Mittelöls erstreckte, interessiert vom technischen Standpunkt zunächst besonders die Zusammensetzung des Teiles der höheren Phenole, der in dem M-Phenolrückstand enthalten ist. Da das M-Phenolöl auf ähnlichem Wege im Großen gewonnen wird wie der Extrakt I der Versuchsreihe I im Labor, so von vornherein zu erwarten, daß der M-Phenolrückstand den höheren Phenolen des Extraktes I ähnelt. Da weiter die stufenweise Natronlaugebehandlung bei der Untersuchung der Gesamtphenole auf verhältnismäßig einfache Weise zu gewissen vorläufigen Erkenntnissen geführt hat, erscheint es naheliegend, die Extraktionsverfahren, gegebenenfalls auch unter Verwendung von schwächer alkalischen Lösungsmitteln (z.B. Sodalösung) oder von Wasser (wegen der hohen Wasserlöslichkeit der Dioxybenzole), auch auf die höheren Phenole des M-Phenolöl-Rückstandes anzuwenden. Einige in dieser Richtung vorgenommene Versuche haben bereits gezeigt, daß es auf diese Weise möglich ist, aus dem M-Phenolrückstand Extraktfraktionen zu gewinnen, die in ihren Eigenschaften und ihrer Elementarzusammensetzung sich noch mehr den Dioxybenzolen bzw. deren Abkömmlinge nähern als es bei dem Extrakt I der Versuchsreihe I der Fall war. Es ist deshalb beabsichtigt, soweit es das zur Verfügung stehende beschränkte Arbeitsvolumen zuläßt, eingehendere Versuche in dieser Richtung zu unternehmen, über deren Ergebnisse zu gegebener Zeit berichtet werden soll.

*Heumann*

*A. Franke*

*ANALYTICAL  
METHODS*

*30/4.02*

*Box #4*

Bericht Nr.: 856 / II

Datum: 23.2.1943

Betrieb: Organische Abteilung

Überschrift: Untersuchungen über K-Fraktion.

Verfasser: Müller

*Leg Target*

*3043 - 0/4.02*

**Bag Target**

**3043 30/4.02**

Exemplar 1

**Zurück an Referate-Büro  
Me 24**

U n t e r s u c h u n g e n   u b e r   K - F r a k t i o n

Zweck der Arbeiten

Gelegentlich der Herstellung von Semicarbazonen der C<sub>5</sub>-Ketone aus Ketonen gelang es, auch das in der K-Fraktion hauptsächlich enthaltene Isobutyron leicht u. rein abzuscheiden. In Zusammenarbeit mit Dr. Kahr, der für andere Zwecke ein möglichst reines Isobutyron benötigte, wurden Untersuchungen ausgeführt mit folgenden Zielen:

- a) Feststellung, ob die K-Fraktion nur Isobutyron oder noch andere Ketone enthält;
- b) Isolierung der evtl. noch vorhandenen Ketone und Identifizierung derselben;
- c) Gewinnung des Isobutyrons auf billigen Wege in möglichst grosser Reinheit u. guter Ausbeute.

Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

Die K-Fraktion ist eine bei 110-130<sup>bu</sup>° destillierende Fraktion des Roh-Isobutylöls. Sie enthält hauptsächlich Isotyron, daneben noch C<sub>5</sub> u. C<sub>6</sub>-Alkohole, ausserdem Aldehyde, Ester u. Kohlenwasserstoffe. Eine genaue Angabe über die wahre Zusammensetzung ist nach den üblichen Bestimmungen der einzelnen Kennzahlen kaum zu machen, da diese sich gegenseitig beeinflussen und verschiedene Bestimmungsmethoden unsicher sind.

Analytische Bestimmungen.

Um wenigstens den Hauptbestandteil, das Isobutyron, mit einer gewissen Sicherheit zu bestimmen, wurde die Ketonzahl-Bestimmung mit reinem Isobutyron nachgeprüft u. dabei gefunden, daß die übliche Ausführung viel zu niedrige Werte gibt.

Die Reaktion zwischen Isobutyron u. Hydroxylamin-Chlorhydrat verläuft sehr langsam, auch nach mehrtägigem Stehen noch nicht vollständig. Eine annähernd quantitative Bestimmung erfordert zur Erleichterung der HCl-Abspaltung aus dem NH<sub>2</sub>OH.HCl von vornherein Zusatz einer überschüssigen, gemessenen Menge <sup>n</sup>/2 NaOH, eine Reaktionszeit von 8 Std. und Ausführung von Blindversuchen mit verschiedenen NaOH-Zusätzen u. Titration gegen diesen Blindversuch als Vergleichslösung. Ergebnisse mit reinem Isobutyron:

- 1) bisherige Ausführung: 2 g Einwage, mehrfaches Nachtitrieren während 24 Std. .... 72 - 77 %
- 2) ebenso, Mischung 15-120 Min. in gelinden Sieden erhalten, danach titriert ..... 52 - 58 %
- 3) neue Ausführung: 1 g Einwage mit 25-40 cm<sup>3</sup> <sup>n</sup>/2 NaOH  
8 Std. gestanden, gefunden            96.9, 98.0; 98.6 %  
(mit 2 g Einwage ebenso                94.0; 94.8 %)

00002364

Genauere Ausführung ist in besonderer Vorschrift niedergelegt, nach der die Bestimmungen jetzt ausgeführt werden. Ebenso unsicher erwies sich die Aldehydbestimmung nach Ripper durch Umsetzen des Aldehyds mit überschüssiger Disulfidlösung u. Titration des Überschusses mit Jodlösung. Infolge Zeitmangel wurde sie mit rein. Aldehyd nicht nachgeprüft, sondern nur mehrfach u. unter verschiedenen Bedingungen wiederholt.

Für eine vorliegende rohe K-Fraktion wurden folgende Werte gefunden:

Ketonzahl (dabei Aldehyde s.T. mit erfasst)	29.75	
	darans	82.0 % C <sub>7</sub> -Keton
Aldehyd 36 m Mol/100 g	entspr.	3.6 % C <sub>6</sub> -Aldehyd
Säuresahl 11.4 cm <sup>3</sup> N/10 NaOH/10 g "		1.0 % C <sub>4</sub> -Säure
Verseifungszahl 3.9 cm <sup>3</sup> N/2 NaOH/2g "		14.0 % Ester als Hexylacetat
Acetylsahl 5.2 " " " " "		11.5 % C <sub>5</sub> -Alkohol
Bromzahl	0.3	% C <sub>6</sub> -Glycin

Aus der Summe der schematisch errechneten Einzelbestandteile von 112 % folgt, dass die Einzelbestimmungen sich gegenseitig stören u. deshalb kein zutreffendes Bild liefern.

Eine Fraktionierung der K-Fraktion gibt ebensowenig Klarheit über die Bestandteile: 66,5% destillierten in fast gleichmässiger Menge von 91-138°, der Rest blieb als Sumpf zurück. Eine grössere Fraktion war bei 117-119° sowie 124 - 125° zu erkennen.

Gewinnung von Hauptfraktionen nach Acetalisierung.

Zwecks Entfernung der Aldehyde waren diese von Dr. Kahr in einer grösseren Menge K-Fraktion durch Erhitzen mit Methanol bei Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die Acetale überführt worden. Der ganze Ansatz wurde dann fraktioniert, wobei bei bestimmten Siedegraden einige Fraktionen scheinbar hervortraten. Durch 2 mal wiederholte Fraktionierung, wobei die vorherigen Fraktionen nacheinander eingesetzt wurden, ergab sich eine klare Anreicherung innerhalb bestimmter Siedegrade (Siedetemp. stets auf 760 mm/m bezogen).

In der folgenden Zusammenstellung sind die zwischen diesen siedenden Anteile zusammengefasst, sodass nur die Hauptfraktionen hervortreten.

Ansatz:	10.26 kg	K-Fraktion roh
	2.57 "	Methanol
	0.044 "	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.

Resultat nach 3 maliger Fraktionierung:

Siedegrenze	% d. eingesetzt. K-Fraktion	Refraktion $n_D^{20}$	Keton- gehalt	Alkohol- gehalt
59° - 66°		= 75 % des eingesetzt. Methanols		
H <sub>2</sub> O	3,0	1,3440		
66 - 106°	4,7	1,384-1,398	24 % C <sub>6</sub>	43 % C <sub>4</sub>
106 - 107°	3,7	1,3988	23,5 "	76 % C <sub>5</sub>
107 - 112°	1,8	1,4025		21 % C <sub>5</sub>
112 - 114°	8,2	1,4035	71,7 "	5 % C <sub>5</sub>
114 - 121°	4,8	1,4025		
121°	4,7	1,4013	92,0 % C <sub>7</sub>	
121- 124°	18,9	1,4012	91,0 "	
124 - 124,5°	22,1	1,4017	92,0 "	
124,5-126°	2,7	1,4030		
126 - 135°	7,3	1,410	80-60 "	
Sumpf	9,1	-		
davon - 220°	5,7	1,416 - 1,432	= Acetale	

Aus den Ketonzahl-Bestimmungen der einzelnen, hier nicht aufgeführten Fraktionen ergibt sich, dass nur von etwa 118° ab, sicher erst von 120° ab und nur bis 125° ein technisch reines Isobutyron destillierte mit einem Gehalt von 90 - 92 % C<sub>7</sub>-Keton. Hiernach enthielt die K-Fraktion rund 50% Isobutyron, das etwa zur Hälfte bei 124,0 - 124,5° / 760 mm destilliert. Andere Hauptfraktionen lagen bei 106 - 107°, 112 - 114°, 121°, die wahrscheinlich azeotrop siedende Gemische darstellen, und über 125°.

Untersuchung der Hauptfraktionen.

Zur näheren Untersuchung dieser Hauptfraktionen wurden daraus die Semicarbazone hergestellt, diese bis zur Schmelzpunktreinheit umkristallisiert u. dann die Ketone abgeschieden. Aus der Fraktion 121° wurde durch Destillation mit geeigneter Mitnehmerflüssigkeiten (am besten Trichloräthylen geeignet) reines Isobutyron abzuscheiden versucht. Dabei destillierten

bis 120° hauptsächlich die Hilfsflüssigkeit  
 120 - 123° eine Zwischenfraktion mit ca. 50% } der eingesetzt.  
 123 - 124° reines Isobutyron mit 45% } Fraktion.

Zur Semicarbazon-Herstellung wurden von den einzelnen Fraktionen eine 20 g rein-C<sub>7</sub>-Keton entspr. Menge mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat, beide in geringer Überschuss in der 2 - 3 - fachen Menge Wasser gelöst, in Eis unter häufigen Schütteln 1-2 Tage stehen lassen. Das umkrist. Semicarbazon wurde abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet.

00002366

Danach erhalten

aus Fraktion	Semicarbazon Menge	Sep.	von eingesetzt. Isobutyron	als Semicarbazon erhalten
Reines Isobutyron	21.21 g	154-155°	71.0 %	
124.0-124.5°	22.03 g	140-150°	73.5 %	
122 - 123°	18.27 g	133-138°	60.9 %	
120 - 121°	17.06 g	125-131°	56.9 %	

Die Semicarbazon-Abscheidung war danach noch unvollständig, vor allen deshalb, weil beim Trocknen noch nicht umgesetztes Keton sich verflüchtigte.

Die Arbeitsweise wurde deshalb derart abgeändert, dass nach erfolgter Umsetzung etwa nicht reagiertes Keton mit Dampf abgeblasen u. danach erst das Semicarbazon abgetrennt u. gewogen wurde. Vor der Dampfdestillation wurde das Reaktionsgemisch auf  $p_H$  9-10 gebracht, da in saurer Lösung Semicarbazon gespalten wird. Mit Dampf wurden dann - neben nicht umgesetzten Ketonen - auch alle Nichtketone wie Alkohole u.a. abdestilliert u. konnten gewonnen werden.

Es wurden nach dieser verbesserten Methode erhalten für je 20 g 100 %ig-Keton

aus Fraktion	Semi-carbazon	S m p .	von eingesetzt. Keton entspr. K. Z.	in Destillat von eingesetzt. Keton
Rein. Isobutyron	20.35 g	156-157°	67.6 %	7.5 %
106 - 107°	12.60 g	90- 92°	40.4 % $C_6$	-
112 - 114°	22.41 g	83- 90°	74.7 % $C_6$	10.0 %
120 - 121°	22.15 g	147-150°	73.8 % $C_7$	12.8 %
128 - 132°	25.0 g	811g	83.5 % $C_7$	11.0 %

Die niedrige Semicarbazon-Ausbeute bei rein-Isobutyron ist auf Verluste bei der Aufarbeitung zurückzuführen, nicht umgesetzt waren nur 7.5 % des Isobutyrons.

Bei der Aufarbeitung der Semicarbazone durch Umkristallisieren sowie der nicht umgesetzten Anteile ergab sich im einzelnen folgendes:

Fraktion 106 - 107°

Smp. des unkrist. Semicarbazons 92 - 93° entspricht einem  $C_6$ -Keton (s. Frakt. 112-114°). Aus dem Nichtketon-Anteil abgeschieden 62 % der Fraktion als Isobutanol Sdp. 107/108°  $n_D^{20}$  1.3988.

Danach destilliert in der Fraktion 106 - 107° ein azeotropes Gemisch von Isobutanol (ca 65%) und einem  $C_6$ -Keton (ca 35 %) über.

Fraktion 112 - 114°

Smp. des unkrist. Semicarbazons 93-94°, daraus abgetrennt ein C<sub>6</sub>-Keton Sdp. 114,2-114,4°, n<sub>D</sub><sup>20°</sup> 1,3980, d<sub>4</sub><sup>20°</sup> 0,7995. Weitere Identifizierung wegen Substanzmangel nicht möglich; wahrscheinlich liegt Methylisobutyl- od. Äthylisopropylketon vor. Im Nichtketon-Anteil durch Acetylierung 3,3 % C<sub>5</sub>-Alkohol. Die Fraktion besteht zu 72% aus C<sub>6</sub>-Keton, 5% C<sub>5</sub>-Alkohol, Rest Kohlenwasserstoffe oder Äther.

Fraktion 120 - 121°

Smp. des unkrist. Semicarbazons 156-157°, danach Isobutyron. Im Nichtketon-Anteil durch Acetylierung 9,0% C<sub>5</sub>-Alkohol; Rest Kohlenwasserstoffe.

Fraktion >125°, insbesondere 128-132°

Durch mehrfaches Umkristallisieren im Semicarbazon vom Smp. 150-151° erhalten, also Isobutyron nachgewiesen. Aus den Abläufen wurde nach Zerlegung des flüchtigen Semicarbazons ein Keton vom Sdp. 132-135° erhalten, n<sub>D</sub><sup>20°</sup> 1,4041, das ein C<sub>7</sub>-Keton darstellt. Im Nichtketon-Anteil außer nicht umgesetzt. Keton 34% Alkohol (wahrscheinlich C<sub>6</sub>) und Acetale (n<sub>D</sub><sup>20°</sup> 1,413) vorhanden.

Isobutyron rein

Aus dem mehrfach unkrist., schmelzpunktreinem Semicarbazonen wurde durch Erwärmen mit der berechneten Menge 5-10%ig. HCl mit 96 % Ausbeute reines Isobutyron gewonnen. Dessen Konstanten sind:

Sdp. (760 mm)	124,0°	Semicarbazon Fp.	157-158°
Dichte d <sub>4</sub> <sup>20°</sup>	0,7994		
Refraktion n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1,4000		

Zusammenfassung

In Zusammenarbeit mit Dr. Kahr wurde die aus Roh-Isobutylöl anfallende, von 110-130° siedende K-Fraktion hinsichtlich Art und Menge der darin enthaltenen Ketone untersucht; die Arbeiten konnten wegen Zeitmangel nicht zu Ende geführt werden.

Die quantitative Bestimmung der Ketone nach der Hydroxylaminmethode erfordert für Isobutyron eine abgeänderte Arbeitsweise, nämlich Zusatz von überschüss. NaOH von vornherein u. Rücktitration nach 8 Std. gegen Vergleichslösung.

Bei mehrmaliger Fraktionierung einer K-Fraktion; nachdem die vorhandenen Aldehyde mit Methanol in Acetale übergeführt worden waren, wurden mehrere Hauptfraktionen erhalten, nämlich 106 - 107°, 112 - 114°, 121° u. als Isobutyronfraktion 124 - 124,5°. Aus diesen Fraktionen wurden durch Umsetzung mit Semicarbasid nach einer neu entwickelten Arbeitsweise die Semicarbasone abgeschieden u. daraus durch Zerlegung mit Salzsäure die reinen Ketone.

Es wurden neben dem Hauptbestandteil Isobutyron nachgewiesen ein C<sub>6</sub>-Keton vom Siedepunkt 114.2-114.4° und ein C<sub>7</sub>-Keton vom Siedepunkt 132-133°. Ersteres gibt mit Isobutanol ein bei 106-107°, mit Kohlenwasserstoffen oder Äther ein bei 112-114° azeotrop siedendes Gemisch.

Isobutyron siedet bei 124-124,5° mit 92%ig. Reinheit in einer Menge von 22 % der K-Fraktion, von 120-125° werden in derselben Reinheit 48% der K-Fraktion gewonnen.

In den >125° siedenden Anteilen ist neben Isobutyron eine mit steigender Temperatur steigende Menge eines anderen C<sub>7</sub>-Ketons vorhanden, ausserdem anlog. dazu schon niedrigsiedende Acetale, die trotz mehrfacher Fraktionierung nicht vollständig abzutrennen waren.

Zur Überführung der Aldehyde in höhersiedende Acetale ist also ein höhersiedender Alkohol, etwa Isobutanol zu verwenden.

Verteiler:  
Direktion 3x  
Dr. Hanisch 1x  
Dr. Laves 1x  
Dr. Kahr 1x  
Dr. E. Müller 1x  
Ref.-Büro 1x

*E. Müller*

ANALYTICAL  
METHODS  
30/4.02

Box #4

Bericht Nr.: 815 / II

Datum: 29.4.1942

Betrieb: Analyt. Labor. Me 24a

Überschrift: Die Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd.

Verfasser: Markus

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro  
Me 24

Amsonickwerk Herseburg G.m.b.H.  
Analytisches Laboratorium  
No 24a.

00002369

Leuna, den 29. April 1942.

Zur Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd.

Zusammenfassung.

Die Arbeitsweisen zur Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd werden geprüft und in Anlehnung an Liebhaftky und Sharkey eine neue mitgeteilt.

*Martin*

- 2 -

Verteilung:

Dir./Dr. Herold

4 H.B.S.

1 A.B.S.

Verfasser

B. Herold

Zur Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd.

An uns war die Aufgabe herangetragen worden, Peroxyde, insbesondere Benzoylperoxyd, neben Methallylchlorid und Dimethallylchlorid zu bestimmen. Bei dem Versuch, verschiedene Vorschläge an reinen Benzoylperoxydlösungen zu überprüfen, ergaben sich nicht übereinstimmende Werte. Vor Anstellung der Versuche mußten wir also zuerst die Methoden zur Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd überprüfen, da ohne die Kenntnis des wahren Benzoylperoxydgehalts die Herstellung genau definierter Festlösungen natürlicherweise nicht möglich war.

Präparatives.

Präparat I ist ein von Heyl feucht angeliefertes Produkt. II entstand aus I durch Auflösen in wenig heißem Chloroform und Ausfällung mit Methanol. Es war beabsichtigt, auf diesem Wege ein chemisch reines Produkt zu erhalten, da angenommen wurde, daß I als Verunreinigung nur Wasser enthalte. II zeigte jedoch nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator einen Schmelzpunkt von nur  $104^{\circ}$ . Es ergab sich, daß II noch 3,8 % wasserlösliche Bestandteile enthielt.

Es wurden daraufhin 10 g von I mit 1 l Wasser in der Kälte gerührt, einmal 12, das anderemal 48 Stunden. Es ergaben sich 3,4 bzw. 3,3 % lösliche Bestandteile. Auch eine 12-stündige Behandlung mit 5 l Wasser ergab 3,3 %. Man muß bei Zimmertemperatur arbeiten; mit heißem Wasser tritt Zersetzung zu öligen, benzaldehydähnlich riechenden Stoffen ein. Das bei der Wasserbehandlung zurückbleibende Produkt wurde aus wenig Chloroform umkristallisiert und ergab III; aus der Mutterlauge wurde durch Fällung mit Methanol IV erhalten. Beide zeigten einen Schmp. von  $106,5^{\circ}$  (Korr.), entsprechen also fast der höchsten Angabe des Schrifttums (man findet dort Werte von  $105$  bis  $107^{\circ}$ ). Man kann also annehmen, daß die gesamten Verunreinigungen auf diesem Wege entfernt wurden. Der Hauptbestandteil ist Benzoesäure; diese wurde durch Sublimation und die Benzoesäureäthylesterreaktion nachgewiesen.

Zur Reinigung ist auch von Vanino und Herzer (Arch. <sup>f. Chem. u. Pharm.</sup> 252 (1915), 426) neben Anderem die Umkristallisation aus Aethanol empfohlen worden. Dieser Weg ist abzulehnen, da in der Wärme eine starke Acetaldehydbildung eintritt und das Benzoylperoxyd durch Abbauprodukte stärker verunreinigt wird.

00002371

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden hinter Drahtglaschälben ausgeführt. Verpuffungen wurden nicht beobachtet.

#### Wasserbestimmungen.

In I war noch der Wassergehalt zu bestimmen. Die Methode von Fischer gibt nur ungefähre Werte, da gegen Ende der Titration durch das Peroxyd immer wieder Jod freigesetzt wird; als ungefähre Zahl ergaben sich 14 %. Als zweite Methode wurde die Trocknung über  $P_2O_5$  im Vakuumexsikkator gewählt; es ergaben sich 13,9 % Wasser.

Demnach enthält Präp. I 82,3 % Benzoylperoxyd ( $100 - (13,9 + 3,3)$ ).

#### Analytik.

Die zur Bestimmung von Peroxyden, insbesondere zur Bestimmung von Benzoylperoxyd gemachten Vorschläge sind recht zahlreich. Für den vorliegenden Zweck scheidet eine Reihe, insbesondere colorimetrische aus, die nur zur Ermittlung kleiner Mengen gedacht waren; bei anderen ergaben schon Vorversuche, daß sie für vorliegenden Zweck nicht in Betracht kamen. Die verbleibenden Methoden kann man in 3 Gruppen einteilen: A.) auf der Oxydation von Stannochlorid, B.) auf der Oxydation von Natriumsulfit, C.) auf der Abscheidung von Jod aus Jodidlösungen beruhende Arbeitsweisen.

#### A. Arbeitsweisen, beruhend auf der Oxydation von Stannochlorid.

##### 1. Methode von Vanino und Herzer.

Von obigen ist <sup>2. Chem. u. Pharm.</sup> (Arch. 253 (1915), 426) die Reduktion mit überschüssigem Zinnchlorür in saurer Lösung und Rücktitration des Überschusses mit Jod empfohlen worden.

2 g des Präp. I wurden in mit Kohlendioxyd ausgespülten Erlenmeyerkolben in 50 ccm Äthanol gelöst, mit 50 ccm salzsaurer, ungefähr 0,1 n-Zinnchlorürlösung versetzt und im Wasserbade 10 Minuten erhitzt. Das Zinnchlorür stand unter einer Kohlendioxydatmosphäre bei der Aufbewahrung, und während des ganzen Arbeitsganges wurde hier wie bei allen folgenden Versuchen mit Zinnchlorür eine strömende Atmosphäre von Kohlendioxyd anfrgehalten. Nach Erkalten wurde mit 0,1 n-Jodlösung zurücktitriert. Das Präp. I ist 82,3 %ig (vergl. „Wasserbestimmung“), die unter Berücksichtigung des Blindwertes erhaltenen Werte sind in der Tab. 1 verzeichnet.

Tabelle 1.

Einwaage g	gefunden g	Sollwert g	Fehler mg
0,05	0,0655	0,0414	+24,1
0,1	0,0955	0,0828	+12,7
0,2	0,1680	0,1660	+ 2,0
0,2	0,1680	0,1660	+ 2,0
0,2	0,1670	0,1660	+ 1,0

In Tabelle 2 sind die unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch in acetonischer Lösung erhaltenen Resultate verzeichnet.

Tabelle 2.

g	g	g	mg
0,05	0,0654	0,0414	+24,0
0,1	0,0954	0,0828	+12,6
0,2	0,1670	0,1660	+ 1,0

Während man für die Einwaage von 0,2 g ungefähr richtige Werte erhält, fallen sie bei den kleineren Einwägen viel zu hoch <sup>aus</sup>. Würde man statt der 0,2 g 80%igen Peroxyds 0,2 g eines 20%igen vorliegen haben, so wären die Plusfehler untragbar. Für eine Gehaltsbestimmung ist also diese Arbeitsweise nicht zu brauchen. Auffällig ist, daß die absolute Fehlergröße sowohl in alkoholischer wie in acetonischer Lösung jeweils gleich ist.

2. Methode von Hock und Schrader.

Von den genannten ist in Anlehnung an eine Zinnbestimmungsmethode von Schlüttig (Z. analyt. Ch. 70 (1927), 57) eine Arbeitsweise zur Peroxydbestimmung in Benzinen vorgeschlagen worden (Brennstoffch. 18 (1937), 7). Nach einem Referat des analytischen Labors Ludwigshafen hat sich diese Arbeitsweise dazu sehr gut geeignet. Überschüssiges Zinnchlorür wird in acetonischer Lösung von den Peroxyden oxydiert und in stark salzsaurer Lösung mit Ferrichlorid gegen Indigokarmin zurücktitriert.

In Vorversuchen wurden bei der Titration reiner Zinnchlorürlö-

sungen nach der Schlöttigschen Methode ausgezeichnete Werte erzielt. Bei der Übertragung auf die Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd zeigten sich jedoch folgende Erscheinungen, die eine Anwendung darauf verhinderten. Nimm man soviel Aceton, daß durch den nachherigen Zusatz der wässrigen Lösungen kein Benzoylperoxyd ausgefällt wird, so wurde der Umschlag bei der Ferrichloridtitration derart verzögert, daß ein Arbeiten nicht mehr möglich war. Schon Hock und Schrader haben darauf hingewiesen, daß das Verschwinden der Oxydationsstufe des Indigokarmins sehr verlangsamt wird, wenn nicht genügend Salzsäure zugegen ist; die Reaktion des Ferrichlorids mit dem Zinnchlorür ist nur bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen genügend rasch, und diese notwendigen Konzentrationen lassen sich im vorliegenden Falle, wenn man soviel Aceton nimmt, daß ein Ausfällen des Benzoylperoxyds beim Versetzen mit der Zinnchlorürlösung sicher vermieden werden soll, nicht erzielen. Nimm man andererseits weniger Aceton, so ließ sich bei der Titration der Umschlag gut erkennen. Jedoch schied sich beim Versetzen mit der Zinnchlorürlösung ein weißer Niederschlag ab. Er wurde als Benzoylperoxyd identifiziert, das sich also der Umsetzung entzog. Auch bei der Anwendung von Eisessig statt Aceton war kein brauchbarer Umschlag zu erzielen.

B. Arbeitsweisen, beruhend auf der Oxydation von Sulfid.

Von I. G. Höchst ist (Referat I. Quartal 1933) der Vorschlag gemacht worden, den in Waschmitteln enthaltenen aktiven Sauerstoff so zu ermitteln, daß man zu der Substanzlösung unter Ausschluß von Luft titrierte Natriumsulfidlösung zusetzt, nach 5 Minuten ansäuert und die überschüssige schweflige Säure im Inertgas in Jodlösung übertreibt und diese mit Thiosulfat zurücktitriert. Diese vielversprechende und in anderen Fällen wohlbewährte Methode wurde zur Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd versucht. Es wurden die verschiedensten Variationen angewandt; so wurde z. B. das Sulfid statt gelöst als festes Salz zugegeben, oder es wurde die Oxydation in alkalischer Lösung durchgeführt und erst nach längerem Stehen angesäuert. Meistens lagen aber die gefundenen Werte etwas zu niedrig, sodaß die im Folgenden beschriebene jodometrische Arbeitsweise vorteilhafter ist.

C. Arbeitsweisen, beruhend auf der Abscheidung von Jod.

1. Methode von Gelissen und Hermanns.

In einer Arbeit (Ber. 58 (1926), 63) in der Reihe ihrer umfangreicher

Peroxyduntersuchungen haben obige Autoren gezeigt, daß auch das nicht hydrolysierte Peroxyd mit Jodiden unter Jodabscheidung zu reagieren vermag, sofern es in gelöster Form vorliegt. In Übereinstimmung damit zeigte ein Versuch, daß festes Benzoylperoxyd mit wässriger Kaliumjodidlösung keinerlei Jodabscheidung gab, die augenblicklich eintrat, wenn man genügend Aceton zusetzte. Es ist zur quantitativen Bestimmung des Benzoylperoxyds unbedingt notwendig, es für die ganze Umsetzungsdauer in Lösung zu halten.

Nachdem schon Baeyer und Villigs (Ber. 34 (1901), 740) eine jodometrische Methode, die allerdings 24 Stunden benötigte, vorgeschlagen hatten, gaben Gelissen und Hermanns (l.c.) eine ebenso einfache und sehr schnelle Arbeitsweise und unterzogen frühere Methoden einer Kritik.

Nach ihnen löst man 0,2 g Benzoylperoxyd in 10 ccm Aceton, gibt 3 ccm konz. wässrige Kaliumjodidlösung dazu und titriert nach Versetzen mit 1 ccm Salzsäure (1:1) sofort mit Thiosulfat. Die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Werte sind in der Tabelle 3 verzeichnet. Das angewandte Aceton war durch Destillation über Permanganat, Schütteln mit Silicagel, Abdestillieren über frischem Silicagel und Auffangen unter Feuchtigkeitsabschluß gereinigt worden und siedete bei 56°; das Benzoylperoxyd ist I.

Tabelle 3.

Einwaage g	gefunden g	Sollwert g	Fehler mg
0,01	0,0170	0,0083	+ 8,7
0,05	0,0446	0,0414	+ 3,2
0,15	0,1250	0,1240	+ 1,0
0,20	0,1705	0,1660	+ 4,5
0,20	0,1705	0,1660	+ 4,5
0,20	0,1710	0,1660	+ 5,0
0,30	0,2520	0,2485	+ 3,5

Man erhält also zu hohe Werte, die wohl durch eine Deformationskatalyse verursacht werden.

## 2. Methode von Kokatnur und Jelling.

Danach wählt man als Lösungsmittel Isopropylalkohol. Nach ihnen (J. Am. Chem. Soc. 63 (1941), 1432) werden 0,1 g in 25 ccm 99%igem Isopropanol gelöst und nach Zusatz von 1 ccm ges. Kaliumjodidlösung und 1 ccm Eisessig 2 bis 5 Minuten bis fast zum Kochen erhitzt und, ohne

erkalten zu lassen, mit 0,1 Thiosulfatlösung ohne Zusatz von Stärke auf Verschwinden der Gelbfärbung titriert. Die unter Verwendung von I erhaltenen Werte sind in der Tabelle 4 verzeichnet. Der Isopropylalkohol war sorgfältig gereinigt und hatte einen Siedepunkt von 82°.

Tabelle 4.

Einwaage g	gefunden g	Sollwert g	Fehler mg
0,05	0,0411	0,0414	- 0,3
0,10	0,0800	0,0828	- 2,8
0,20	0,1645	0,1660	- 1,5
0,20	0,1645	0,1660	- 1,5
0,20	0,1645	0,1660	- 1,5
0,20	0,1620	0,1660	- 4,0
0,30	0,2400	0,2485	- 8,5

Während bei kleinen Einwagen annähernde Werte gefunden werden, wird mit steigender Einwaage der Minusbefund immer größer. Dies kann verschiedenartige Ursachen haben. Einerseits könnte das Präparat in seinen einzelnen Körnern vielleicht eine verschiedenartige Zusammensetzung haben (dies traf aber, wie weiter unten gezeigt wird, nicht zu), dann könnten auch beim Kochen Jodverluste eintreten oder vielleicht war der Jodüberschuß zu gering. Unter diesen Gesichtspunkten wurden die folgenden Arbeitsweisen versucht. 10 g I wurden in 1000 ccm Isopropanol gelöst, davon jeweils a ccm abpipettiert, mit Isopropanol auf ca. 50 ccm gebracht, mit 10 ccm ges. Kaliumjodidlösung und 1 ccm reinstem Eisessig versetzt und nach 1/2-stündigem Stehen im verschlossenen Kolben das abgeschiedene Jod titriert. Ergebnisse in Tabelle 5.

Tabelle 5.

a ccm	gefunden g	Sollwert g	Fehler mg
1	0,0084	0,0083	+ 0,1
2	0,0164	0,0165	- 0,1
3	0,0412	0,0414	- 0,2
10	0,0824	0,0828	- 0,4
25	0,2028	0,2070	- 4,2
50	0,4000	0,4140	- 14

Während also bei den niedrigen Werten eine ausgezeichnete Übereinstimmung festzustellen ist, werden bei den höheren die Minusfehler sehr groß. Das liegt wohl daran, daß in der Kälte die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist und bei den höheren Einwagen die Umsetzung noch nicht beendet ist. Daraufhin angestellte Versuche, bei denen zwecks Vermeidung von Jodverlusten am Rückflußkühler 5 Minuten gekocht wurde, ergaben auch ein Sinken des Minusbefundes bei 50 ccm auf 5 mg, aber dieses Ergebnis ist, obgleich diese Arbeitsweise den bisher besprochenen zweifelsohne vorzuziehen ist, noch nicht befriedigend.

### 3. Methode von Liebhafsky und Sharkey.

Im J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 190 ist von obigen Autoren das Arbeiten im Eisessigmedium empfohlen worden. Zur Vermeidung von durch Sauerstoff verursachten Fehlern setzen sie der Lösung Bicarbonat zu. Wasser verlangsamt, wie sie in ihrer sehr sorgfältigen Untersuchung festgestellt haben, die Reaktion Peroxyd-Jodid, ist aber für die Reaktion Bicarbonat-Eisessig notwendig. Liegt zu wenig Wasser vor, so reagiert das Jod mit dem Thiosulfat zu langsam. Stärke als Indikator sei ungeeignet.

In der folgenden Tabelle 6 sind die Ergebnisse verzeichnet, die beim Arbeiten im Eisessigmedium ohne die Beachtung der durch obige Untersuchung nahegelegten Vorsichtsmaßnahmen erzielt wurden.

a g Präp. I wurden in 50 ccm reiner Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 3 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung und 5 Minuten Stehen mit Thiosulfat titriert. Der verwendete Eisessig war aus Merck'schem Präparat durch Destillation über Permanganat, Trocknen mit Silicagel, Destillation, Ausfrieren, erneute Destillation über Silicagel und Auffangen unter Feuchtigkeitsabschluß bei Herausschneiden der mittleren Fraktion gewonnen worden. Der Siedepunkt war 118°.

Tabelle 6.

Einwaage g	gefunden g	Sollwert g	Fehler mg
0,05	0,0405	0,0414	- 0,9
0,05	0,0417	0,0414	+ 0,3
0,10	0,0829	0,0828	+ 0,1
0,10	0,0835	0,0828	+ 0,7
0,20	0,1675	0,1660	+ 1,5
0,20	0,1668	0,1660	+ 0,8
0,30	0,2475	0,2485	- 1,0

Auch nach dieser einfachen Arbeitsweise erhält man bereits wesentlich bessere Werte als nach den anderen Methoden. Während sonst die Fehler

in einer Richtung liegen, schwanken sie hier nach + und -, sodaß man durch Ziehen des Mittelwertes die Genauigkeit noch verbessern kann.

Die Arbeitsweise von Liebhafsky und Shackey wurde nun modifiziert, indem statt des Bicarbonatzusatzes  $\text{CO}_2$  durchgeleitet wurde. Hierdurch wird der Wasserzusatz mit seinen unangenehmen Folgen vermieden. Die in verschiedenen Ausführungsformen angestellten Versuche sind im Folgenden beschrieben und am Ende in der Tabelle 7 verzeichnet. Das Benzoylperoxyd war eine neue Charge und hatte einen Gehalt von 79,6 %.

Als Stammlösung wurden 10 g Benzoylperoxyd in 1000 ccm reinstem Eisessig gelöst und jeweils a ccm zur Analyse genommen. Diese wurden mit x ccm Eisessig auf ungefähr 50 ccm gebracht und durch die Lösung 5 Minuten  $\text{CO}_2$  geleitet.

In der Versuchsreihe I wurden dazu 3 ccm ges. Kaliumjodidlösung gegeben, 5 Minuten verschlossen stehen gelassen, danach mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , durch welches  $\text{CO}_2$  geleitet worden war, versetzt und mit Thio-sulfat titriert. Blindwert ist 0. In der Reihe II wurde wie bei I gearbeitet, jedoch Peroxyd mit Jodid unter Erwärmen umgesetzt. Blindwert ist 0. In der Reihe III wurde wie bei I gearbeitet, jedoch vor der Titration 5 ccm 20 %iger HCl zugesetzt, Es trat ein Blindwert auf.

In der Reihe IV wurde 15 Minuten mit 1 g festem Kaliumjodid im verschlossenen Kolben stehen gelassen und vor der Titration mit 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt. (s. Tab. 7.)

Wie man sieht, ist Reproduzierbarkeit und Übereinstimmung mit den geforderten Werten auch bei ziemlichen Änderungen der Arbeitsweise eine sehr gute.

Es wurde dann noch Präparat II nach der Arbeitsweise der Reihe IV analysiert; die Ergebnisse sind in Tabelle 8 verzeichnet.

Wie man sieht, erhält man richtige und reproduzierbare Werte, die auch durch ziemliche Änderungen in der Ausführung nur sehr wenig beeinflußt werden. Am zuverlässigsten scheint Arbeitsweise IV zu sein.

00002378

Tabelle 7.

Tabelle 8.

ccm	Sollwert g	Gefunden in Versuchsreihe				Sollwert g	gef. g
		I g	II g	III g	IV g		
1	0,0080	0,0078	0,0083	0,0084	0,0083	0,0096	0,0097
1	0,0080	0,0078	0,0083	0,0084	0,0083	0,0096	0,0097
2	0,0160	0,0162	0,0163	0,0168	0,0166	0,0194	0,0194
2	0,0160	0,0162	0,0174	0,0168	0,0166	0,0194	0,0194
5	0,0398	0,0404	0,0409	0,0404	0,0409	0,0480	0,0478
5	0,0398	0,0404	0,0415	0,0404	0,0409	0,0480	0,0478
10	0,0796	0,0805	0,0812	0,0806	0,0806	0,0960	0,0955
10	0,0796	0,0805	0,0812	0,0806	0,0806	0,0960	0,0955
25	0,1980	0,1985	0,2000	0,1985	0,1987	0,2397	0,2400
25	0,1980	0,1985	0,2000	0,1990	0,1987	0,2397	0,2400
50	0,3980	0,3980	0,3980	0,3980	0,3980	0,4800	0,4790
50	0,3980	0,3980	0,3980	0,3980	0,3978	0,4800	0,4790

Zur Gehaltsbestimmung von Benzoylperoxyd wird folgender Weg vorgeschlagen:

10 g der Probe werden in 1000 ccm reinstem wasserfreien Eisessig gelöst und 50 ccm abpipettiert. Man leitet hierauf 5 Minuten lang Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit, versetzt mit 1 g festem Kaliumjodid und läßt 15 Minuten im verschlossenen Kolben stehen. Hierauf gibt man 50 ccm Wasser dazu und titriert mit Thiosulfat ohne Stärkeindikator.

00002379

Dr. Friedrich Bengen  
Frankfurt am Main.

O.S. 12 438

B 190 197 I Vd/12 o, eingereicht am 18. März 1940

Verfahren zur Abtrennung von aliphatischen sauerstoffhaltigen Verbindungen, sowie von geradkettigen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen aus solchen enthaltenden Gemischen.

Das Verfahren beruht auf dem Erkenntnis, daß aliphatische sauerstoffhaltige Verbindungen, sowie Kohlenwasserstoffe mit gerader unverzweigter Kette sich mit Harnstoff leicht und schnell zu wohldefinierten, gut kristallisierenden Additionsverbindungen zusammenschließen, während Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette sich in dieser Beziehung indifferent verhalten. Vorbedingung ist eine gewisse Mindestlänge der Kohlenstoffkette. Bei 6 C-Atomen ist die untere Grenze.

Die so erhaltenen Additionsverbindungen lassen sich durch Erhitzen oder durch Zusatz von Harnstofflösern, wie z.B. Methanol und andere niedere aliphatische Alkohole, vor allem aber durch Wasser bzw. wäßrige Lösungen wieder in die Komponenten zerlegen. In allgem. erhält man bei der zuletzt genannten Methode ohne weiteres eine Schichtung in eine z.B. wäßrige Harnstofflösung und, darüber geschichtet, die reinen sauerstoffhaltigen Verbindungen bzw. Kohlenwasserstoffe.

Auf diesem Erkenntnis beruht nun die vorliegende Erfindung. Sie besteht darin, daß man aliphatische sauerstoffhaltige Verbindungen oder geradkettige Kohlenwasserstoffe aus solchen enthaltenden Gemischen abtrennen kann, indem man diesen Gemischen Harnstoff zugesetzt, die hierbei gebildeten Additionsverbindungen durch Dekantieren, Filtrieren oder dergl. abtrennt und sie dann durch Erhitzen oder Zugabe von Harnstofflösern in die Komponenten zerlegt.

Sauerstoffhaltige Verbindungen, welche sich erfindungsgemäß aus Gemischen abtrennen lassen, sind z.B.:

Oktanol primär u. sekundär	Capronsäure
Cetylalkohol	Caprylsäure
n-Decylalkohol	Undecylensäure
	Olensäure
Heptylaldehyd	Palmitinsäure
Nonylaldehyd	Stearinsäure
Decylaldehyd	
Undecylaldehyd	Paralargonsäureester
	Geranthesol
Methyl-Nonylketon	
Methyl-Undecylketon	

Zur Durchführung des vorliegenden Verfahrens kann man beispielsweise beliebige Gemische, welche die genannten Stoffe enthalten, mit einer konzentrierten Lösung von Harnstoff in Wasser, Methanol oder Äthanol u. dgl. zusammenbringen. Hierbei scheidet sich vorteilhaft nach gutem Durchmischen die feste kristallinische Additionsverbindung der genannten Stoffe mit Harnstoff ab. Sie wird abgetrennt und durch Zusatz von Wasser oder beliebigen wäßrigen Lösungen in die Komponenten zerlegt.

Auf diese Weise kann man z.B. höhere Alkohole wie sie bei katalytischen Herstellungsverfahren oder bei Gärprozessen als Rohgemisch anfallen, in reiner Form isolieren und gegebenenfalls noch durch Rektifikation weiter aufarbeiten.

Weiterhin ist das Verfahren geeignet zur Zerlegung von ätherischen Ölen. So kann aus Rosmarinöl das Methyl-nonylketon abgechieden werden.

Bei diesen nach vorliegenden Verfahren abgechiedenen Verbindungen aus Harnstoff mit höheren Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern handelt es sich vermutlich um Molekülverbindungen. Jedenfalls hat die Analyse in den meisten Fällen ergeben, daß die Zusammensetzung einem Komplex von 6 Harnstoffmolekülen und 1 Molekül der anderen Komponente entspricht.

Die Bildung dieser Verbindungen kann man in vielen Fällen bereits mit kleinsten Mengen unter dem Mikroskop kontrollieren. Bringt man z.B. auf einem hohlgeschliffenen Objektträger einen Tropfen Octanol und in diesen einige winzige Kristalle feinen Harnstoff, so sieht man schon nach wenigen Augenblicken zwischen den verhältnismäßig dicken Harnstoffkristallen lange feine Nadeln anschließen. Nach einigen Minuten haben sich die Harnstoffkristalle mit unzähligen feinen Nadelchen besetzt, sodaß sie den Anblick bieten, wie ein mit Eisenspänen bewachsener Magnetstab. Die Bildung dieser Additionsverbindungen geht bei den einzelnen Stoffen mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich. Bei den von mir untersuchten Substanzen ist die Geschwindigkeit so groß, daß man Mühe hat, das Präparat rasch genug unter das Mikroskop zu bringen, um die Harnstoffkristalle noch in unverändertem Zustand zu erkennen. Sie sind im Nu völlig bewachsen. Nicht minder reichlich ist es auch, eine konzentrierte alkoholische Harnstofflösung vorsichtig mit einer Spur der genannten Stoffe z.B. Fettersäureester zu überschießen und zu beobachten, wie an der Berührungsoberfläche augenblicklich lange feine Kristallnadeln des Additionsproduktes anschließen.

Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß man danach Kohlenwasserstoffgemische, welche Verbindungen mit geraden und mit verzweigter Kette enthalten, in diese beiden Verbindungsklassen unterteilt. Diese Zerlegung ist aus dem Grunde von besonderem technischen Interesse, weil die Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten vermöge ihrer Klopffestigkeit ideale Treibmittel für Vergasermotoren, wie z.B. Flugmotoren, darstellen. Andererseits sind die Kohlenwasserstoffe mit geraden Ketten wegen ihrer Zündwilligkeit für Dieselmotoren bevorzugt.

Auch für die Aufarbeitung von Schmierölen ist das Verfahren von Bedeutung, zumal die Komponenten mit geraden Ketten im allgemeinen besonders günstige schmieröleigenschaften besitzen. Erfindungsgemäß kann man Kohlenwasserstoffgemische aller Art oder deren Fraktionen in der erwähnten Weise aufarbeiten. Als Ausgangsstoffe seien beispielsweise genannt: Mineralöle oder deren Fraktionen, d.h. Benzin, Petroleum, Gasöl, Dieselöl, Paraffinöl, Wavelins. Ferner Kohlenwasserstoffgemische, wie sie bei der trockenen Destillation von Braun- oder Steinkohle anfallen. Außerdem Produkte der destruktiven Hydrierung von Braunkohle, Mineralölen, Teeren, ferner Polymerisationsbenzine, Crackbenzine, u. dgl.

Zur Aufarbeitung dieser Stoffe gemäß dem vorliegenden Verfahren kann man diese z.B. mit einer gesättigten Lösung von Harnstoff in Methanol zusammenbringen. Dabei fallen die Verbindungen mit geraden Ketten in Form ihrer Harnstoff-Additionsverbindungen aus und können daraus durch Zersetzung mit Hitze oder durch Zusammenbringen mit geringen Mengen Wasser in Freiheit gesetzt werden. Die vom Harnstoff unberührt gebliebenen, im wesentlichen aus Verbindungen mit verzweigten Ketten bestehenden Kohlenwasserstoffe können nach dem Abtrennen direkt als hochwertige Klopffeste Treibstoffe (Fliegerbenzin) verwendet werden.

Weitere Versuche haben ergeben, daß man die Menge des Lösungsmittels erheblich herabsetzen kann. Man braucht nur soviel Lösungsmittel hinzuzusetzen, daß der Harnstoff davon gut durchtränkt ist. Der Prozeß verläuft dann so, daß jeweils ein kleiner Teil des Harnstoffes in Lösung geht und sofort in Form der Additionsverbindung ausgeschieden wird, sodaß wieder neuer Harnstoff sich lösen und in Reaktion treten kann. Das Lösungsmittel wirkt also gewissermaßen als Katalysator.

#### Beispiel I

50 g Benzol werden mit 500 ccm gesättigter wässriger oder alkoholischer Harnstofflösung kräftig geschüttelt. Der sich alsbald anscheidende Kristallbrei wird scharf abgesaugt und durch Schütteln mit 200 ccm Wasser zersetzt. Dabei scheidet sich das Methylnonylketon auf der wässrigen Harnstofflösung ab.

O.Z. 17 438

Beispiel 2

Eine kaltgesättigte Lösung von Harnstoff in Methanol oder Äthanol gibt mit einem Tropfen n-Oktan, nicht aber mit iso-Oktan beim Schütteln augenblicklich eine kristallinische Ausscheidung der Additionsverbindung. Verringert man darauf die Konzentration des Harnstoffes, so zerfällt die Verbindung wieder in ihre Bestandteile. Sie ist also, wie alle derartigen erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen gewissermaßen nur in einer "Harnstoffatmosphäre" beständig. Mit Wasser zerfällt sie spontan unter Abscheidung des unveränderten n-Oktans. Auch beim trockenen Erhitzen dissoziiert sie unter Abscheidung von n-Oktan.

Beispiel 3

Petroleum oder Benzin wird mit einem Überschuß von Harnstoff in methanolischer oder äthanolischer Lösung geschüttelt. Die ausgeschiedene Additionsverbindung wird abgesaugt und zur Abscheidung der normalen Kohlenwasserstoffe durch Erwärmen oder Zusatz von Alkohol oder Wasser zerlegt. Aus dem Filtrat werden die Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Kette, gegebenenfalls nach Entfernung des Hauptteils des Lösungsmittels, durch Zusatz von Wasser abgeschieden.

Beispiel 4

100 ccm Testbenzin (150-160°C) werden mit 40 g Harnstoff, der seinerseits mit etwa 35 ccm Methanol gut durchfeuchtet worden ist, kräftig verrührt. Nach kurzer Zeit ist die Ausscheidung der Additionsverbindung beendet. Diese wird, wie im Beispiel III angegeben, abgenutzt und zersetzt. Es werden dabei beispielsweise rd. 40% normale und rd. 60% iso-Kohlenwasserstoffe erhalten.

Beispiel 5

300 ccm Paraffinöl werden mit 150 ccm alkoholischer Harnstofflösung kräftig geschüttelt oder durch ein Rührwerk gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden mit einem Fettlösungsmittel gewaschen. Sie geben dann beim Zersetzen mit Wasser die normalen Kohlenwasserstoffe in Gestalt von Weichparaffin. Bei diesen Kristallen ist die Zersetzung durch Wasser besonders schön zu beobachten. Unter dem Mikroskop sieht man, wie die kleinen dicken Kristalle beim Benetzen mit einer Spur Wasser unter heftigster Bewegung auseinanderfliegen, gewissermaßen explodieren, und wie an ihrer Stelle unzählige winzigste Öltröpfchen auftreten.

Beispiel 6

Auch bei Roherdölen gelingt die Trennung der normalen von den iso-Kohlenwasserstoffen, hier ist das Verfahren besonders vorteilhaft. Schüttelt man Roherdöl mit alkoholischer Harnstofflösung, so erhält man 3 verschiedenartige Anteile. Die vorhandenen normalen Kohlenwasserstoffe scheiden sich als körnige Masse ab, indem sie dabei die teerartigen Anteile mit sich reißen. Man kann beide trennen, indem man scharf absaugt, wobei der Teer mit dem Lösungsmittel in das Filtrat geht und, da er darin unlöslich ist, abgehoben werden kann. Oder aber: Man saugt nur schwach, sodaß nur die alkoholische Lösung durchgeht, wechselt dann die Vorlage und saugt jetzt scharf auch den Teer ab. Die letzten Reste des Teers werden durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt. Aus dem ersten alkoholischen Filtrat werden die iso-Kohlenwasserstoffe auf die oben beschriebene Weise abgeschieden. Man hat so eine Zerlegung der Roherdöle in 3 verschiedenen Gruppen von Bestandteilen, nämlich

1.) n-Kohlenwasserstoffe, 2.) teerartige Bestandteile und 3.) iso-Kohlenwasserstoffe.

Dies Verfahren dürfte danach nicht nur bei der Reinigung, sondern auch bei der wissenschaftlichen Erforschung der Erdöle von Vorteil sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen von sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen aus solche enthaltenden Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Gemischen Harnstoff zusetzt, die hierbei gebildeten Verbindungen durch Dekantieren, Filtrieren oder dgl. abtrennt und aus ihnen schließlich durch Erhitzen oder durch Zugabe von Harnstofflösern die reinen Verbindungen abscheidet.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zum Abscheiden von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Estern oder Säuren der Fettreihe mit mindestens 6 C-Atomen, dadurch gekennzeichnet, daß man solche enthaltende Gemische, vorteilhaft in Gegenwart von beschränkten Mengen von Harnstofflösern, wie Wasser oder niedere aliphatische Alkohole mit Harnstoff in Reaktion bringt, die erhaltenen Additionsverbindungen von der Flüssigkeit abtrennt und aus ihnen schließlich durch weiteren Zusatz von Harnstofflösern die genannten sauerstoffhaltigen Verbindungen in Freiheit setzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische, welche geradkettige Kohlenwasserstoffe mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen enthalten, mit Harnstoff, vorteilhaft in Gegenwart von beschränkten Mengen von Harnstofflösern zur Reaktion bringt, die erhaltene feste Ausscheidung von den flüssig gebliebenen Anteilen abtrennt und schließlich daraus durch Erhitzen bzw. durch Zusatz weiterer Mengen eines Harnstofflösers die geradkettigen Kohlenwasserstoffe in Freiheit setzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlenwasserstoffhaltige Treibstoffe über die Harnstoffverbindung in einem an verzweigten Ketten reichen, d.h. Klopffesten, und einen an geradkettigen Kohlenwasserstoffen reichen, z.B. als Dieselmotor geeigneten Anteil zerlegt.

gez. Dr. Bengen  
Frankfurt am Main-Eschersheim  
Munstr. 7

00002383

Betriebskontrolle Ny.  
Ws./M.

Leuna-Werke, den 22. 10. 1943

Entwurf einer Patentanmeldung.Betr.: Vorrichtung zum Aufnehmen von Siedekurven.

Bei der Erzeugung und Veredelung von Treibstoff ist es üblich, die Güte der Produkte durch die Aufnahme von Siedekurven zu überwachen. Besonders die nach Engler benannte Meßmethode ist allgemein gebräuchlich. Daher sollen die näheren Einzelheiten dieses Meßverfahrens hier näher geschildert werden (s. Fig. 1). Ein bestimmtes Volumen Benzin wird in dem Destillierkolben 1 mittels einer Gasflamme 2 zum Verdampfen gebracht. Das verdampfte Benzin wird in einem Kühler 3 wieder niedergeschlagen und in dem Meßzylinder 4 aufgefangen. Zur Messung der Temperatur dient ein Quecksilberthermometer 5. Diese Temperatur sowie die angefallene Destillatmenge in dem Meßzylinder 4 werden in gewissen Zeitabständen von dem Bedienungsmann des Apparates abgelesen und in eine Tabelle eingetragen. An Hand dieser Tabelle kann dann die Siedekurve graphisch aufgetragen werden. Bei der Ausführung der Messung ist es besonders wichtig, auf eine gleichmäßige Verdampfung der Flüssigkeit im Kolben 1 zu achten. Zu diesem Zweck pflegt man die pro Zeiteinheit in den Meßzylinder 4 fallenden Tropfen zu zählen und dementsprechend die Gasflamme zu regulieren. Trotz dieser viel Übung erfordernden Maßnahme wird aber stets die Einschaltung des Kühlers eine unangenehme zeitliche Verzögerung zwischen Temperatur- und Destillatmengenmessung zur Folge haben, die sehr häufig zu Meßfehlern führen kann. Hinzu kommt, daß ein bestimmter Betrag des verdampften Benzins in dem mit Wasser betriebenen Kühler 3 nicht niedergeschlagen wird, so daß ein sogenannter Siedeverlust entsteht. Alle diese Nachteile vermeidet die im Folgenden geschilderte Erfindung, die es außerdem gestattet, nicht nur die einzelnen Meßwerte abzulesen, sondern auch selbsttätig auf einem Diagramm auftragen zu lassen.

Ein Hauptkennzeichen der Erfindung ist die gewichtsmäßige Erfassung der verdampften Flüssigkeit unmittelbar während des Siedevorganges. Zu diesem Zweck ist der Destillierkolben 1, der z.B. mit einer elektrischen Heizung 2 versehen ist, auf einer Waagschale 3 angeordnet. Der Waagebalken 4 ist an dem anderen Ende mit einem Auftriebskörper 5 (z.B. Aluminiumstab) beschwert. Dieser Auftriebskörper 5 taucht in eine pneumatisch gesteuerte Kompensationsflüssigkeit ein, welche sich in dem Standrohr 6 befindet. Der Stand der Flüssigkeit in dem Rohr 6 ist bedingt durch den Druck  $p$ , der in dem Oberteil des Flüssigkeitsbehälters 7 herrscht. Dieser Druck  $p$  wird erzeugt durch die Luft- oder Gasmenge  $Q$ , die über die Drossel 8 zufließt und deren Abfluß durch die Steuerdüse 9 und die Prallplatte 10 geregelt wird. Die Wirkungsweise ist folgende:

Durch die Einschaltung der elektrischen Heizung 2 des Destillierkolbens 1 beginnt die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit zu sieden. Die ver-

dampfte Flüssigkeitsmenge tritt durch ein offenes Rohr aus dem Kolben 1 frei aus und kann im Bedarfsfalle abgesaugt werden. Durch die Verdampfung der Flüssigkeit wird das Gewicht der in dem Kolben 1 befindlichen Flüssigkeit verringert und die Prallplatte 10 wirkt mit langsam ansteigender Kraft der aus der Düse 9 ausströmenden Luft entgegen. Hierdurch erhöht sich der Druck  $p$  im Gefäß 7 und die Kompensationsflüssigkeit im Rohr 6 beginnt zu steigen. Dieses Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels im Rohr 6 vergrößert den Auftrieb des Stabes 5 und hierdurch wird der Gleichgewichtszustand der Waage wieder hergestellt. Der Flüssigkeitsstand im Rohr 6 und somit der Druck  $p$  im Gefäß 7 sind also stets streng proportional dem verdampften Benzingewicht  $G$ . Es ist also leicht möglich, mittels eines normalen Druckmessers 11 das verdampfte Benzingewicht anzeigen oder, wie hier gezeichnet, registrieren zu lassen. Die letztere Anordnung bietet den Vorteil, daß die Siedekurve selbsttätig aufgezeichnet werden kann. Zu diesem Zweck muß der Schreibr Schlitten 12 mit großer Präzision der Temperatur des Thermometers 13 im Destillierkolben 1 nachgeführt werden.

Dies geschieht erfindungsgemäß durch Anwendung einer lichtelektrisch gesteuerten Kompensationsvorrichtung. Im gezeichneten Falle ist an dem Schreibr Schlitten 12 ein Induktionsferngeber 14 angebracht. Mittels eines Differentialtransformators 15 und der Trockengleichrichter 16 und 17 wird an den Widerständen 18 und 19 eine Differenzspannung  $e_g$  erzeugt, die genauestens der Stellung des Schlittens 12 linear proportional ist. Daß zur Erzeugung der Spannung  $e_g$  anstelle eines Induktionsferngebers auch ein Widerstandsferngeber etc. Anwendung finden könnte, ist selbstverständlich. Die Arbeitsweise der Kompensationsvorrichtung ist folgende:

Bei steigender Temperatur des Widerstandsthermometers 13 steigt die Spannung  $e$  an den Knotenpunkten der Meßbrücke 20. Infolgedessen ist die Steuerungspannung  $e$  größer als die Kompensationsspannung  $e_g$  und es fließt im Steuerstromkreis 21 ein Strom, der die Fahne 22 des Nullgalvanometers 23 aus dem Lichtstrom der Glühlampe 24 herausbewegt. Hierdurch wird die Photozelle 25 mehr und mehr belichtet und der Anodenstrom  $J$  der Röhre 26 nimmt ab. Dieser Anodenstrom  $J$  dient zur Steuerung z.B. eines Kollektormotors 27. Der Motor 27 treibt über ein Getriebe 28 das eine Sonnenrad eines Planetenradgetriebes an, während das andere Sonnenrad über ein Getriebe 29 von einem Synchronmotor 30 mit konstanter Drehzahl in entgegengesetzter Richtung angetrieben wird. Die Anordnung ist so getroffen, daß bei einem bestimmten Anodenstrom der Motor 27 gleiche Drehzahl wie der Motor 30 besitzt. In diesem Falle ist die Hauptachse 31 des Getriebes in Ruhe. Steigt aber der Anodenstrom  $J$  über diesen Normalwert hinaus an, so läuft der Motor 27 ~~ab~~ schneller, nimmt er aber, wie in dem besprochenen Falle ab, so läuft der Motor 27 langsamer und die Hauptachse 31 des Getriebes bewegt mittels des Schnurrades 32 und der Kette 33 den Schreibr Schlitten 12 im Sinne steigender Temperatur. Durch die Bewegung des Schlittens wird aber, wie schon beschrieben, die Spannung  $e_g$  so lange vergrößert, bis

wieder  $e_g$  gleich der Steuerspannung  $e$  ist. Damit ist der Kompensationsvorgang beendet.

Der Schlitten 12 wird also mit großer Präzision der Spannung  $e$  der Meßbrücke 20 und somit der Temperatur des Thermometers 13 nachgeführt. Das von dem Druckmesser 11 gemessene verdampfte Flüssigkeitsgewicht wird demnach auf dem Diagramm des Schlittens 12 unmittelbar in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Die Apparatur ist demnach in der Lage, selbsttätig die Siedekurve von Flüssigkeiten, z.B. Benzin oder verflüssigten Gasen, aufzuzeichnen. Dabei besitzt diese Anordnung den großen Vorteil gegenüber den bisher bekannten Methoden, daß die Aufzeichnung der Siedekurven weitgehendst unabhängig ist von der Geschwindigkeit, mit welcher die Verdampfung der Flüssigkeitsprobe vor sich geht. Lediglich eine gewisse Höchstgeschwindigkeit darf nicht überschritten werden. Daher kommt es, daß der Heizstrom der elektrischen Heizung 2 während des ganzen Verdampfungsvorganges konstant eingestellt bleiben kann. In dieser Ausführungsform gibt der Apparat die Möglichkeit, Siedekurven beliebiger Produkte mit großer Genauigkeit und guter Reproduzierbarkeit aufzuzeichnen.

Wird aber auf die Größe der Diagramme und ihre äußere Form kein allzu großer Wert gelegt, so kann erfindungsgemäß die Anordnung dahingehend vereinfacht werden, daß man den Papiertransport nicht durch die Temperatur, sondern durch das verdampfte Benzingewicht steuern läßt. Eine solche Ausführung des Erfindungsgedankens bringt den großen Vorteil, daß ein normaler Temperaturschreiber 1 (s. Fig. 3) zur Aufzeichnung der Temperatur des Thermometers 2 verwendet werden kann. Dabei ist die Aufgabe zu lösen, den Papierablauf des Schreibers durch die pneumatisch-hydraulische Waage 3 zu steuern. Dies kann z.B. in einfachster Weise dadurch geschehen, daß die Achse 4 des Papierantriebes aus dem Gehäuse des Schreibers 1 herausgeführt und mit einer Seilscheibe 5 versehen wird. An dieser Seilscheibe 5 ist ein Kontaktstift 6 befestigt, der in das Flüssigkeitsstandrohr 7 der pneumatisch-hydraulischen Waage 3 hineinragt. Die Steuerung des Motors für den Papierantrieb des Schreibers 1 geschieht auf die Weise, daß der Wechselstrom des Motors zerlegt wird in zwei Halbwellen über den Einwegtrockengleichrichter 8 und die Verstärkerröhre 9. Die Schaltung der Verstärkerröhre ist hierbei so angeordnet, daß bei Eintauchen des Kontaktstiftes 6 in die elektrisch leitende Flüssigkeit des Standrohres 7 die negative Spannung am Gitter der Röhre 9 abgeleitet wird und ein Anodenstrom  $J_1$  fließt. Dieser bildet mit dem Halbwellenstrom  $J_2$  des Trockengleichrichters 8 einen normalen Wechselstrom, der den Motor des Schreibgerätes 1 in Bewegung setzt. Hierdurch wird der Papierstreifen transportiert und gleichzeitig der Kontaktstift 6 aufwärts bewegt. Sobald der Kontaktstift 6 aus der Flüssigkeit herausragt, trifft die negative Spannung am Gitter der Röhre 9 wieder ein. Der Anodenstrom

setzt aus und durch den Halbwellengleichstrom  $J_2$  wird der Antriebsmotor des Schreibers 1 rasch und plötzlich abgebremst. Da das Öffnen und Schließen des Kontaktes in äußerst kleinen Stufen erfolgt (ca. 0,1 bis 0,2 mm bei 200 mm Gesamtweg), so wird praktisch ein vollkommen kontinuierlicher Papiertransport erreicht. Zur Rückstellung des Kontaktstiftes 6 nach beendigem Meßvorgang ist das Schnurrad 5 mit einer Friktionskupplung versehen.

Diese Art des Aufbaus des Apparates besitzt gegenüber der erst beschriebenen Ausführung erfindungsgemäß den großen Vorteil, daß die bei Siedebeginn erforderliche hohe Verstellgeschwindigkeit des Papiertransportes vermieden wird, da die Verdampfung der Flüssigkeit und somit der Anstieg der Kompensationsflüssigkeit mit einer zeitlich nur wenig sich ändernden Geschwindigkeit erfolgt.

Besonders bei der Überwachung von Destillationsanlagen etc. leistet der Apparat gute Dienste, da er es erlaubt, in kürzester Zeit einwandfreie Siedekurven ohne besonders geschultes Fachpersonal aufzeichnen zu lassen.

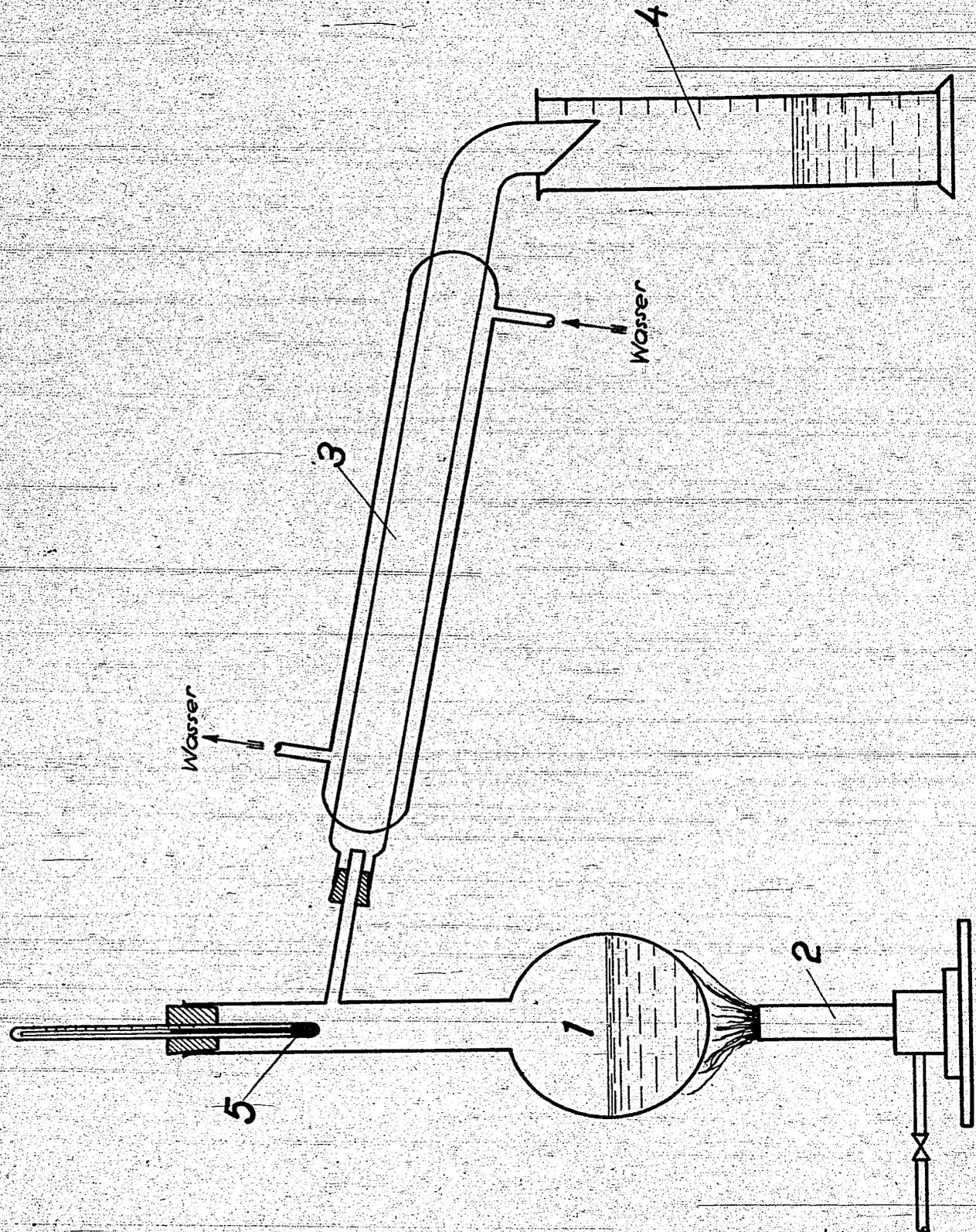
#### P a t e n t a n s p r ü c h e :

- 1.) Vorrichtung zum Aufnehmen der Siedekurven von Flüssigkeiten oder <sup>von</sup> verflüssigten Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewicht der verdampften Flüssigkeit fortlaufend gemessen bzw. registriert wird.
- 2.) Vorrichtung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß zur Messung des verdampften Flüssigkeitsgewichtes eine pneumatisch-hydraulische Waage verwendet wird.
- 3.) Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß zur Fortbewegung des Diagrammpapiers entsprechend der Siedetemperatur eine lichtelektrisch gesteuerte Kompensationseinrichtung verwendet wird.
- 4.) Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines normalen Temperaturschreibers der Papierantrieb dieses Schreibers von der pneumatisch-hydraulischen Waage gesteuert wird.

*Meis*

00002387

Fig. 1



9740 0640

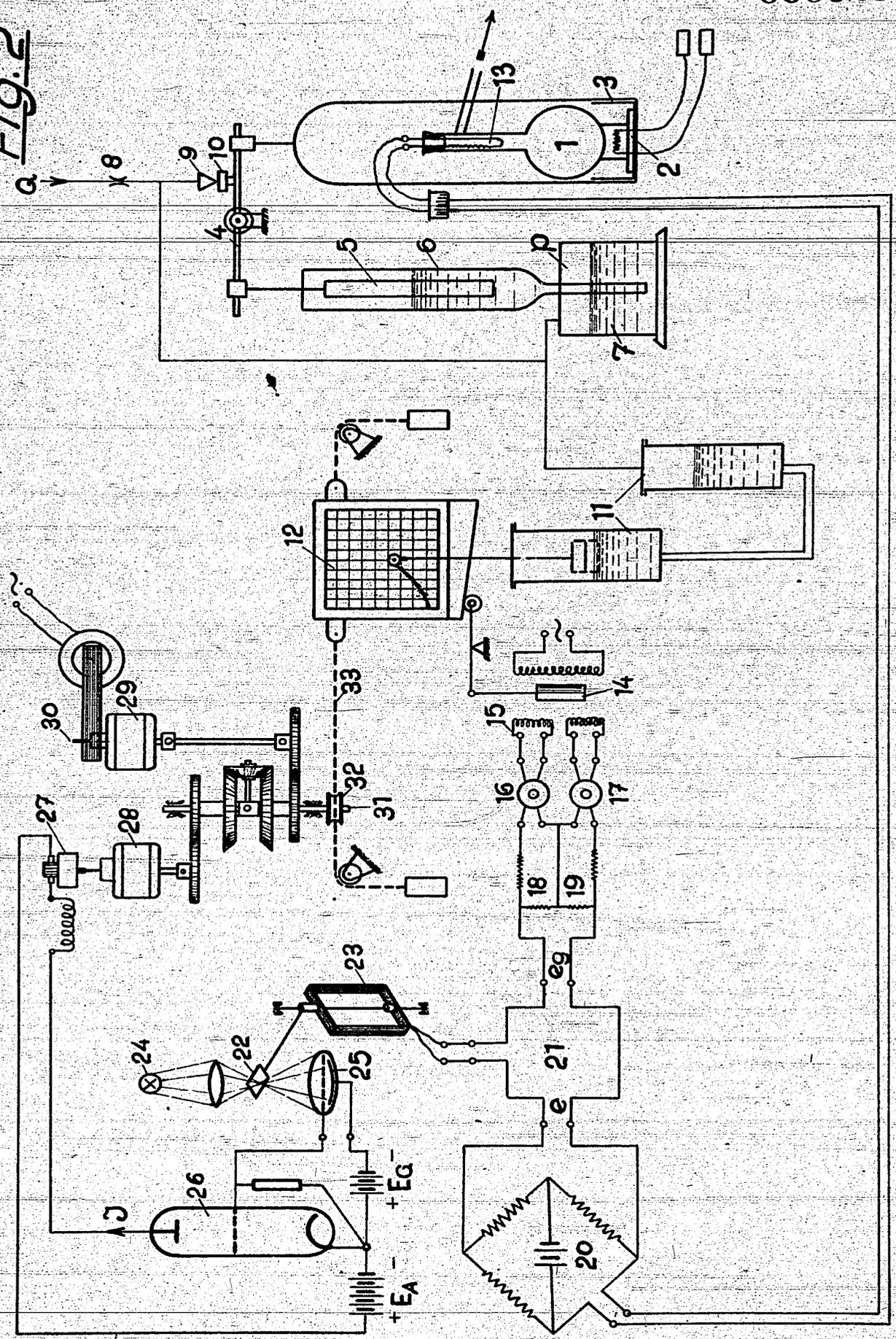
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.  
Betriebskontr. Hy. 22.10.1943 Pl.

Br. Pk. 201/23 1774

DIN-Format

00002388

FIG. 2



9740/0640

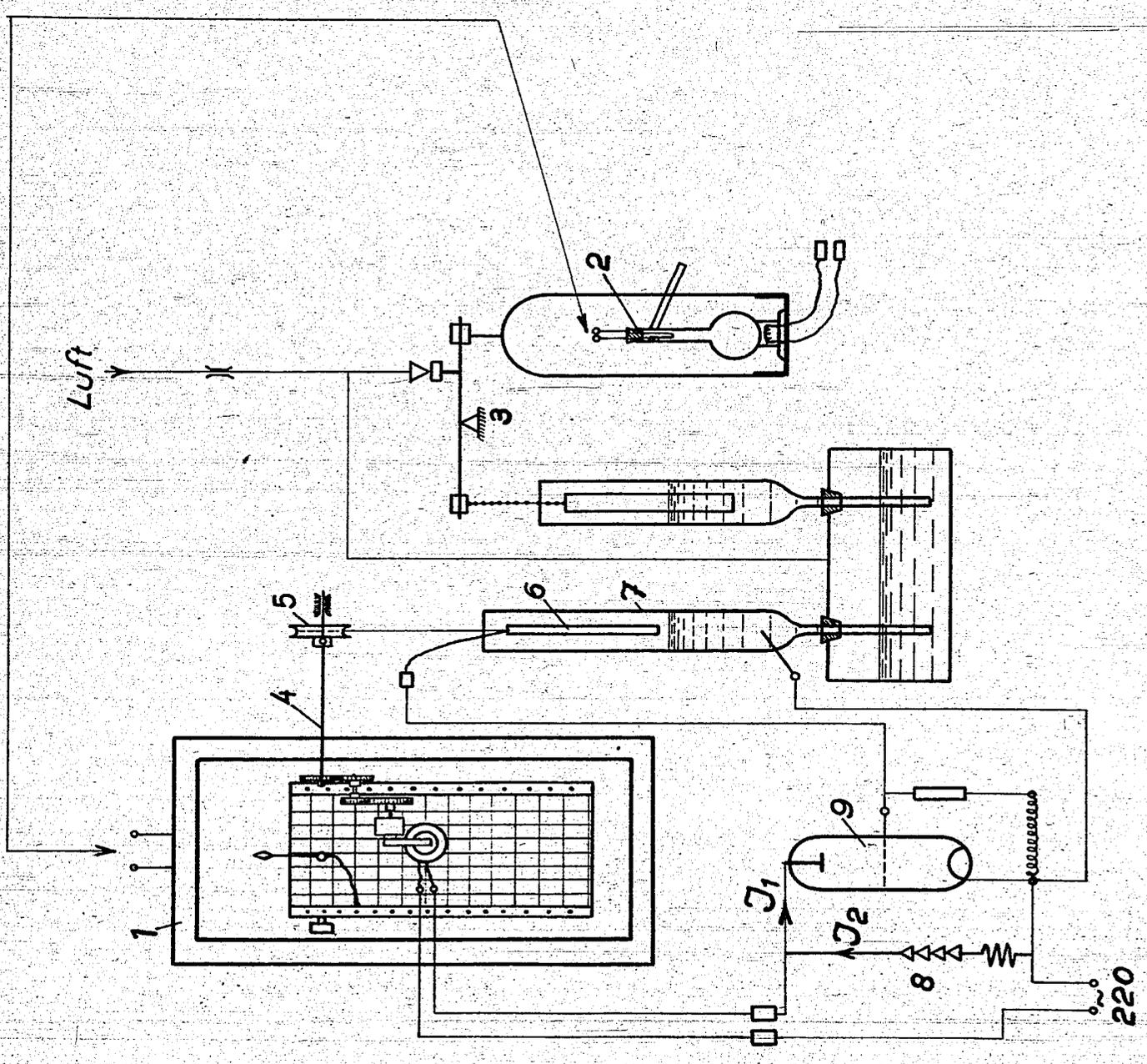
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.  
Betriebskontr. Hy. 26.10.1943 pl

BcJK. 201/23 1776

DIN-Format A-4

Fig. 3

00002389



9740 0240

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.  
Betr. Kontr. Hy, den 23.10.43 pl.

Brsk. 20/23 1775

DIN-Format A 4

00002390

~~00001759~~

Patent applications

Bag 3043 - 18

Target 30/4.02

11. Mai 1942

*Empfänger:*

*Prüfungsverfahren ausgesetzt*

*J. Ebel*

00002390

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. Smeykal  
 Dr. Asinger  
 Dr. Ebeneder  
 Dr. Eckoldt  
 Dr. Drechser  
 Dr. Rennhak  
 Dr. Naggat  
 Dr. Richter

*Herrn  
 Dr. H. W. Müller  
 7. 7. 1937 Waf. Ma.  
 Unser Zeichen: O.Z. 13 420 Lu/T  
 Ludwigshafen a/Rh., den 5. Mai 1942  
 f. Ebel  
 Wa*

Unser Zeichen: O.Z. 13 420 Lu/T  
 Ludwigshafen a/Rh., den 5. Mai 1942

## Verfahren zum Eindampfen schäumender Lösungen.

*Patent  
 G. B. D. O.  
 Neuer Text v. 6. 11. 43.*

Beim Eindampfen von Lösungen kapillarwirksamer Stoffe bewirken die entstehenden Dampfblasen an der Flüssigkeitsoberfläche ein unangenehmes Schäumen. Man hat vorgeschlagen, solche Schäume durch Rühren oder Einblasen von Gasen zu zerstören. Es ist auch bekannt, den Schaum durch Vorbeileiten an überhitzten Wänden, z.B. Rohrschlangen, die in dem Dampfraum des Verdampfers liegen, zu beseitigen. Derartige Verfahren bewähren sich jedoch nur, wenn es sich um verhältnismässig geringfügige Schaumbildung handelt. Seifenlösungen oder Lösungen anderer kapillarwirksamer Stoffe schäumen jedoch beim gewöhnlichen Eindampfen so stark, dass fast die gesamte Lösung in Schaum übergeht. Zum Eindampfen derartiger Lösungen wendet man daher bisher Walzentrockner oder ähnliche Vorrichtungen mit bewegten Heizflächen an.

Es wurde nun gefunden, dass man Lösungen der genannten Art sehr gut eindampfen kann, wenn man sie einmalig eine geheizte Strecke durchströmen lässt und dabei den Dampf auf eine über der Sättigungstemperatur liegende Temperatur erhitzt. Man kann z.B. eine Seifenlösung oder die Lösung eines anderen kapillarwirksamen Stoffes, z.B. ein Alkalisalz einer höhermolekularen aliphatischen Sulfonsäure, durch ein langes, enges Rohr leiten, das man auf Temperaturen erhitzt die über dem Siedepunkt der Lösung liegen. Am Ende des beispiels-

weise

Bag Target  
 3043 30/4.02

00002391

13 420

~~00001801~~

weise schräg oder senkrecht angeordneten Rohres entweicht der Dampf, während die geschmolzene Seife in ein Auffanggefäß fliesst, ohne dass lästiger Schaum auftritt. Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung in der Heizstrecke wählt man zweckmässig so hoch, dass die Lösung oder die sich abscheidenden gelösten Stoffe sich nicht absetzen. Auch ist es gut, dafür zu sorgen, dass der Dampf sich beim Entweichen nicht mehr mit dem abgeschiedenen Erzeugnis mischt.

Es wurde weiter gefunden, dass man bei dem Verfahren gleichzeitig Beimengungen aus den zu gewinnenden festen Stoffen abtrennen kann, indem man der einzudampfenden Lösung Lösemittel, z.B. Kohlenwasserstoffe, die bei der Arbeitstemperatur dampfförmig sind oder einen gewissen Dampfdruck haben, zufügt.

Die beigelegte Zeichnung zeigt eine Vorrichtung, die für das Verfahren dienen kann. Die Heizstrecke a ist von einem Heizmantel b umgeben, der mit Wasserdampf von etwa 1 bis 20 Atm. beschickt werden kann. Die einzudampfende Flüssigkeit wird aus dem Vorratsbehälter c über die Pumpe d der Heizschlange bei e zugeführt; das entstehende Gemisch aus Wasserdampf und Eindampfdruckstand wird bei f durch eine Verbindungsleitung in ein Abscheidegefäß g so eingeführt, dass die sich in dem Verdampferrohr bildenden Kolbenblasen des Dampfes, ohne durch den sich in dem Abscheider anreichernden Rückstand durchzutreten, entweichen können. Sie können nach Bedarf verflüssigt und aufgefangen oder unmittelbar ins Freie geblasen werden.

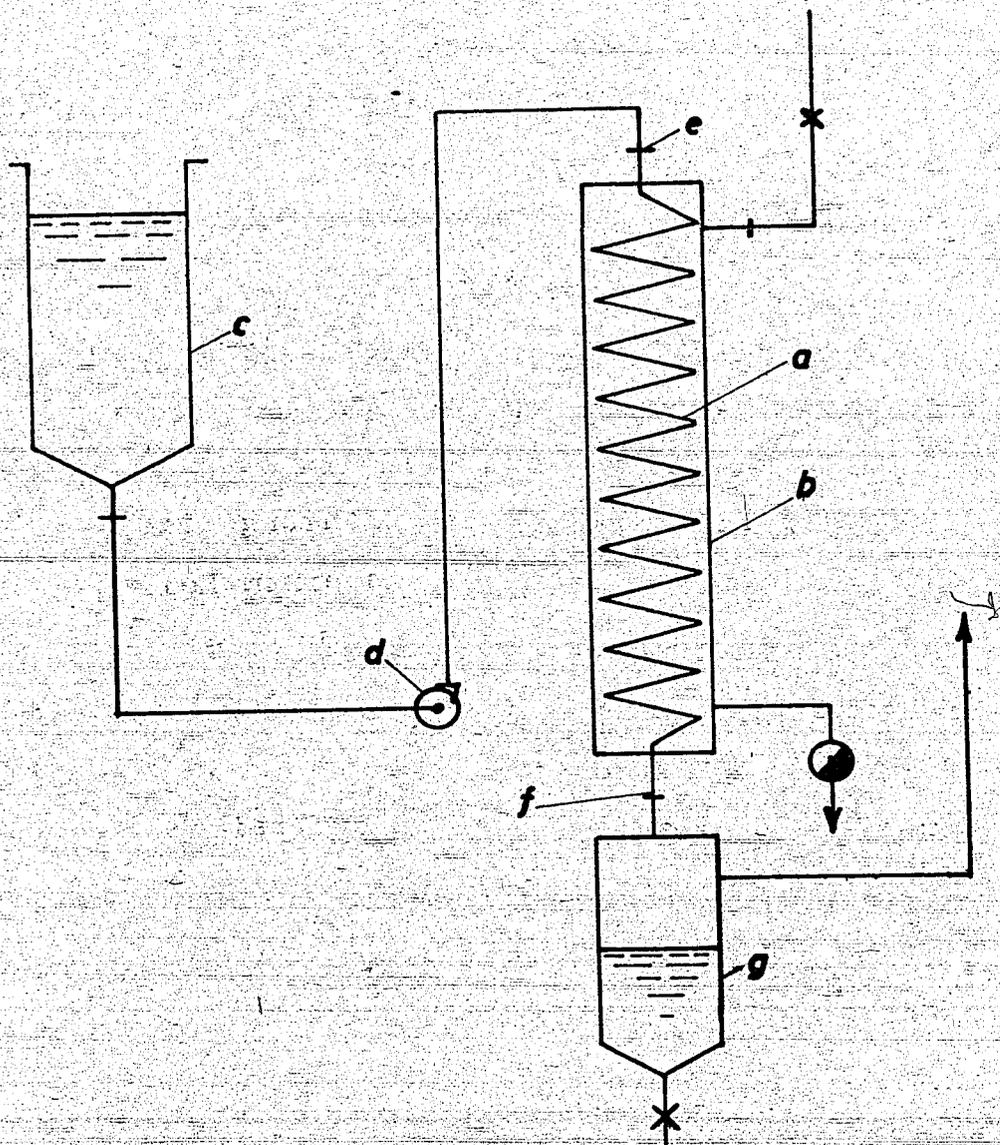
#### Patentanspruch.

Verfahren zum Eindampfen schäumender Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man sie einmalig eine geheizte Strecke durchströmen lässt und dabei den Dampf auf eine über der Sättigungstemperatur liegende Temperatur erhitzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

00002392

~~SECRET~~



Abteilung für  
Wirtschaftlichkeitsprüfung  
Dr. Ka/K.

00002393

Leuna-Werke, den 26.6.1942  
Akt. Notiz Nr.: 2118  
Ex. 7

**Streng vertraulich**

A k t e n n o t i z .

Betr. Verfahren zur Herstellung von n-Butylen.

Wir erhielten am 30.5.1942 Kenntnis von einer neuen Patentanmeldung von Oppau (O.Z.13381) betr. "Verfahren zur Herstellung von n-Butylen". Es handelt sich dabei ganz offensichtlich um dasjenige Verfahren (HCl-Abspaltung aus Butylchlorid unter Druck), das Herr Dr. Müller-Cunradi zur Herstellung von Butylen als Ersatz für die katalytische Hydrierung vorgeschlagen hat.

Bei der Verfahrens-Beschreibung ist bemerkenswert, dass uns für die HCl-Abspaltung für Normalbutylchlorid ein Temp.-Gebiet von 400-450 bis allerhöchstens 500° angegeben worden ist, während in der Beschreibung 500 und 570° genannt sind. Weiterhin ist mitgeteilt, dass auch Spaltgase- wie Methan und Wasserstoff - entstehen, wovon in den Besprechungen nichts erwähnt wurde.

Im Hinblick auf die bei den verschiedenen Besprechungen von Oppau genannten Zahlen ist es interessant, das in dem Patent angegebene Beispiel auf seine Ausbeute hin zu untersuchen. Danach werden aus

500 g n-Butylchlorid 270 g umgesetzt (Umsatz= 54%, bisher mitgeteilt 65%)

Theoretisch entstehen aus 270 g Chlorid 163,5 g Normal-Butylen,  
praktisch laut Beispiel 135,0 g " "

Ferner entstehen lt. Beispiel

110 g Chlorwasserstoff = 103 % Ausbeute,

d.h. dass auch Polychloride zersetzt worden sind.

In der Besprechung am 28.5.1942 in der Länderbank Berlin wurde uns mitgeteilt, dass aus

100 kg Normal-Butan 92 kg Normal-Butylen  
(Ausbeute 92 %)

entstehen. Wenn man annimmt, dass zur Bildung der umgesetzten Menge von

270 g Normal-Butylchlorid

nur die theoretisch mögliche Menge Butan ohne jede Verluste verwendet wurde, so ist hierzu eine Butan-Menge von

169,3 g Normal-Butan

erforderlich gewesen. Diese hat 135 g Normal-Butylen ergeben, d.h., dass bei der Chlorierung und HCl-Abspaltung eine

Gesamtausbeute von 79,8 %

erreicht worden ist. Da bei der Chlorierung von den Oppauer Herren nicht 100 % Ausbeute, sondern die an sich sehr hohe Ausbeute von 97 %

00000000

-2-

~~00001004~~

00002394

angegeben worden ist, sind für  
270 g Chlorid mindestens 174,7 g Normal-Butan

erforderlich gewesen, die nach der HCl-Abspaltung 135 g ergeben haben, was einer praktischen Ausbeute von 77,3 % entspricht, gegenüber 92 %, die uns in der oben erwähnten Besprechung angegeben worden sind.

Da die Anmeldung vom 15. April 1942 stammt, darf man annehmen, dass für die Anmeldung die neuesten Unterlagen verwendet worden sind.

Anlage (O.Z. Lu 13381).

Herrn Dr. Ringer, Sp. I, Bln

Herrn Dir. Dr. Schneider

" Dir. Dr. v. Staden

" Dir. Dr. Giessen

" Dir. Dr. Herold

" Dr. Sackmann

" Ol. Keinke

" Dr. Köhler/DI Palzer

AWP Bln

AWP Me

Abschrift / 30. Mai 1942 / AWP Bu.

00002395

Anlage zu A.N. 218.

I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges.

~~00002395~~  
Unser Zeichen: O.Z. 13381

Ludwigshafen a.Rhein, den 15. April 1942.  
Fr./Va.

### Verfahren zur Herstellung von n-Butylen.

Es ist bekannt, n-Butylen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dampfförmigen n-Butylchlorid bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Anwesenheit von Katalysatoren, herzustellen. Zur Abtrennung des n-Butylens aus dem dabei erhaltenen Gemisch hat man bereits vorgeschlagen, das chlorwasserstoffhaltige Umsetzungsgas mit verdünnter Salzsäure zu waschen, wobei sich der Chlorwasserstoff leicht löst. Dieses Aufbereitungsverfahren bietet die Schwierigkeit, dass man wegen der Gefahr der Korrosion in nicht metallischen säurefesten Werkstoffen arbeiten muss.

Es wurde nun gefunden, dass sich die Herstellung von n-Butylen aus n-Butylchlorid besonders vorteilhaft gestaltet, wenn man die Spaltung des dampfförmigen Butylchlorids bei erhöhter Temperatur unter erhöhtem Druck durchführt, das unter Druck stehende Umsetzungsgemisch durch Kühlen verflüssigt und den Chlorwasserstoff durch fraktionierte Destillation unter erhöhtem Druck vom n-Butylen abtrennt. Da auf diese Weise die Trennung des Butylens von Chlorwasserstoff in Abwesenheit von Wasser gelingt, kann das Verfahren vollständig ohne Korrosionsgefahr in Vorrichtungen aus metallischen Werkstoffen ausgeführt werden.

In der ersten Stufe des Verfahrens, der Spaltung des n-Butylchlorids, leitet man zweckmässig die Dämpfe des Ausgangsstoffs durch erhitzte Rohre aus gut wärmeleitendem Werkstoff, z.B. aus Eisen oder Stahlguss. Man kann die üblichen chlorwasserstoffabspaltenden Katalysatoren verwenden; das Arbeiten in leeren Rohren ist jedoch einfacher und führt ebenfalls zu guten Umsätzen. Die Temperatur richtet sich nach dem Durchsatz; im allgemeinen arbeitet man zwischen etwa 500 und 570° und mit einer solchen Strömungsgeschwindigkeit, dass die Hälfte bis zwei Drittel des eingesetzten Butylchlorids umgesetzt werden. Man kann bei entsprechend tieferen Temperaturen und langsamerem Durchsatz und höheren Temperaturen mit schnellerem Durchsatz arbeiten, doch macht sich beim Arbeiten bei höheren Temperaturen die Bildung unerwünschter Spaltprodukte bemerkbar. Da bei hohen Spalttemperaturen hohe Durchsätze angewandt werden und andererseits grosse Wärmemengen zugeführt werden müssen, arbeitet man zweckmässig in Rohren von kleinem Querschnitt, um bei kleinem Reaktionsraum eine grosse Oberfläche darzubieten.

00002396 ~~00001310~~

- 2 -

Den Druck wählt man zweckmässig so hoch, dass man durch Kühlen mit Wasser oder Sole von nicht zu tiefer Temperatur das Umsetzungsgemisch verflüssigen kann. Dies sind im allgemeinen Drucke zwischen etwa 8 und 20 Atmosphären. Überraschenderweise beeinträchtigt die Anwendung von erhöhtem Druck die Abspaltung des Chlorwasserstoffs nicht.

Das durch Kondensation unter Druck erhaltene flüssige Umsetzungsgemisch wird nun, gegebenenfalls nach dem Entspannen nicht kondensierter Beimengungen, die im wesentlichen aus Spaltgasen, wie Methan oder Wasserstoff, bestehen, fraktioniert unter Druck destilliert, wobei man zunächst den Chlorwasserstoff, dann das n-Butylen und zum Schluss das unveränderte Butylchlorid erhält. Man kann auch die Kondensation so leiten, dass zunächst nur das nicht umgesetzte Butylchlorid flüssig abgeschieden wird, worauf man durch tiefere Kühlung eine aus n-Butylen und Chlorwasserstoff bestehende Flüssigkeit für sich abscheidet. Die Destillation kann auch im fortlaufenden Betrieb ausgeführt werden.

#### Beispiel.

Durch ein 2 m langes, 13 mm weites, auf 550° elektrisch beheiztes Rohr aus Siliciumchromstahl leitet man stündlich unter 10 atü Druck den Dampf von 500 g n-Butylchlorid. Die das Rohr verlassenden Gase werden durch Kühlung auf -20° fast vollständig verflüssigt. Es entstehen nur geringe Mengen Krackgase, die von Zeit zu Zeit entspannt werden. Das flüssige Umsetzungsgemisch wird in einer unter 10 atü stehenden Kolonne fraktioniert. Man erhält dabei 110 g Chlorwasserstoff, 135 g n-Butylen, 230 g Butylchlorid und 20 g eines höhersiedenden Rückstandes.

#### Fatentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von n-Butylen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus n-Butylchlorid bei erhöhter Temperatur in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, dass man die Spaltung unter erhöhtem Druck durchführt, das unter Druck stehende Umsetzungsgemisch durch Kühlen verflüssigt und den Chlorwasserstoff durch fraktionierte Destillation unter erhöhtem Druck vom n-Butylen abtrennt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

DI. Dörr  
Dr. Morold  
Dr. Steudemann

*III eigene Anmeldung*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Dr. Wenzel  
Dr. Genassner  
Dr. Berg  
Dr. Meusel  
Dr. Ballaus  
Dr. Breywisch  
Dr. Reisinger  
Dr. Geiseler

*Erfinder:  
Dr. Wenzel  
Dr. Reisinger  
Dr. Meusel*

*7.75376 IVd/23b*

00002397

Unser Zeichen: O.Z. 14260.

Ludwigshafen/Rh., den 23. Juni 1943,

*Dr. Wenzel  
Dr. Reisinger  
Dr. Meusel*

## Verfahren zur Aufhellung von Erzeugnissen der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

*CD*

Führt man die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff in Gegenwart eisenhaltiger Katalysatoren durch, so erhält man leicht dunkel gefärbte Erzeugnisse, besonders wenn man bei mittleren Drucken arbeitet, und wenn edlere Metalle, wie Kupfer oder Silber, in dem Katalysator nicht vorhanden sind. Die bei der Destillation der Erzeugnisse übergehenden niedrigersiedenden Bestandteile sind zwar farblos oder nur leicht gefärbt; der hochsiedende, nicht mehr destillierbare Rückstand bleibt jedoch stark dunkel gefärbt. Die in ihrer Tiefe schwankende dunkle Farbe steht einer geeigneten Verwertung des Rückstandes, der in einer Menge bis zu 25 % des gesamten Erzeugnisses erhalten wird, im Wege.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Erzeugnisse oder deren gefärbte höhersiedende Fraktionen oder Rückstände aufhellen kann, wenn man sie in Verbindung mit Lösungsmitteln, die gesättigte oder nicht stark ungesättigte, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten, mit Adsorbentien behandelt. Während man bei der Behandlung der unverdünnten Erzeugnisse mit adsorbierend wirkenden Stoffen nur schlechte Ergebnisse erhält, führt das beschriebene Verfahren zu einer starken Aufhellung, die man je nach Menge des angewandten Adsorptionsmittels und der übrigen Bedingungen verschieden weit treiben kann. Ausserdem wird dabei das in den Erzeugnissen vorhandene Eisen sehr weitgehend entfernt. Dies ist sehr überraschend, weil ein grosser Teil des Eisens in Form organischer Verbindungen vor-

~~00002398~~

liegt, die sonst nur schwierig zu entfernen bzw. aufzuspalten sind.

00002398

Als Verdünnungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe verschiedener Konstitution in Betracht, insbesondere aliphatische und alicyclische, von den letzten z.B. Methylcyclohexan, Isopropylcyclopentan, alkylsubstituierte Dekahydronaphthaline u.dgl.

Im allgemeinen sind völlig gesättigte Kohlenwasserstoffe solchen gleicher Konstitution, aber mit einer ungesättigten Doppelbindung, vorzuziehen. Beispielsweise ist ein Hexan geeigneter als ein Hexylen, ein Cyclohexan besser als ein Cyclohexen. Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel können einzelne Verbindungen oder Gemische verwendet werden, von den letzteren besonders bei grosstechnischen Verfahren hergestellte Erzeugnisse, insbesondere Benzine, die durch Druckhydrierung von Braunkohlenteer, Braunkohle, Steinkohle u.dgl. gewonnen wurden, oder auch die durch Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff erhaltenen Benzinfraktionen, beispielsweise das sogenannte Kogasin I, und auch andere technische Erzeugnisse, wie Schwelbenzin, entweder im rohen Zustand oder auch nach einer weiteren Behandlung, z.B. einer Hydrierung.

Als Adsorbentien können die verschiedensten grossoberflächigen Stoffe benutzt werden, beispielsweise natürlich oder künstlich hergestellte Bleicherden, wie Fullererde, Floridin, Terrana usw., ferner auch andere adsorbierende Stoffe, wie Aktivkohle, feste Gele von Kieselsäure, Aluminiumhydroxyd u.dgl. Auch Gemische dieser Adsorbentien sind verwendbar. Auch kann man beim Arbeiten in mehreren Stufen in den einzelnen Stufen verschiedene Adsorbentien benutzen, z.B. in einer ersten Stufe Aktivkohle und in einer darauffolgenden Bleicherde. Die für die Aufhellung angewandte Temperatur kann innerhalb weiter Grenzen liegen. Flüssige Erzeugnisse können bei gewöhnlicher Temperatur gereinigt werden. Andere, die zähflüssig oder fest sind und erst bei höheren Temperaturen eine genügende Löslichkeit in den oben genannten Kohlenwasserstoffen besitzen, werden bei diesen Temperaturen behandelt, z.B. bei 50°, 80°, 100° und höher.

Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird beschleunigt, wenn man die die reinigenden Erzeugnisse enthaltende Flüssigkeit in ständiger Bewegung hält. Bei Anwendung pulveriger Adsorbentien kann dies durch Rühren geschehen, bei stückigen Ad-

sorptionsmitteln durch ständiges Übergiessen mit der Flüssigkeit, beispielsweise, indem man das Mittel in einem Turm fest anordnet, und die Flüssigkeit umpumpt. Man kann aber auch durch einfaches Stehenlassen der mit dem Adsorptionsmittel versetzten Flüssigkeit während einer genügend langen Zeit zu einer brauchbaren Entfärbung kommen.

Die Menge des Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösungsmittels hängt von dessen Natur sowie der Beschaffenheit des gelösten Stoffes ab, ferner auch von der angewandten Temperatur. Im allgemeinen kann sie innerhalb weiter Grenzen liegen und z.B. kleiner, gleich oder auch erheblich grösser sein als die des aufzuhellenden Stoffs.

Die Menge des anzuwendenden Adsorptionsmittels richtet sich ebenfalls nach den übrigen Bedingungen und kann innerhalb sehr weiter Grenzen liegen. Sie beträgt im allgemeinen nur einen Bruchteil, z.B. 1 bis 30 %, des Gewichtes des aufzuhellenden Stoffes. Die Abtrennung des Adsorptionsmittels von der Flüssigkeit kann auf beliebige, an sich bekannte Weise geschehen, z.B. durch Abfiltrieren, Absitzenlassen, Schleudern und ähnliche Massnahmen. Von anhaftenden Anteilen der Flüssigkeit kann man das Adsorptionsmittel in bekannter Weise durch Auswaschen befreien.

Das beschriebene Verfahren ist besonders geeignet für die Aufarbeitung von solchen Syntheserzeugnissen oder ihren höhersiedenden Fraktionen, die neben Kohlenwasserstoffen erhebliche Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere Alkohole, enthalten und durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in Gegenwart von Eisenkatalysatoren, vorzugsweise bei mittleren Drucken zwischen etwa 8 und 25 at und bei solchen unter 250° liegenden Temperaturen erhalten werden, die erheblich tiefer sind als die, bei welchen im wesentlichen oder ausschliesslich Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Doch auch Syntheseprodukte, die hauptsächlich oder ganz aus Kohlenwasserstoffen bestehen, können in der beschriebenen Weise aufgehellt werden.

Es hat sich ferner gezeigt, dass die nach Gebrauch meist dunkelbraun bis tiefschwarz gefärbten und zur Aufhellung nicht weiter verwendbaren Adsorptionsmittel sich in einfacher Weise wiederbeleben lassen, wenn man sie mit organischen sauerstoffhaltigen,

halogenhaltigen oder cyclischen Lösungsmitteln behandelt, worauf man noch eine Nachbehandlung mit Säuren folgen lassen kann. Durch das Lösungsmittel wird eine sehr weitgehende Aufhellung des Adsorbens erzielt, falls dieses vor der Benutzung zur Adsorption hell gefärbt war. Durch die Säurebehandlung, die in wässriger, alkoholischer oder auch anderer Lösung stattfinden kann, wird die Wiederbelebung des Adsorptionsmittels noch erhöht. Man kann hierzu z.B. verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und ähnliche Säuren anwenden. Die mit Säure behandelten Adsorbentien werden dann abgeschleudert, mit Wasser ausgewaschen, zur Verdrängung des letzten mit einem organischen Lösungsmittel behandelt, worauf sie durch Trocknung oder Verdrängung des letztgenannten Lösungsmittels mit dem oben erwähnten, Kohlenwasserstoffe enthaltenden Lösungsmittel wiederverwendet werden können.

Als sauerstoffhaltige Lösungsmittel kommen niedrige Alkohole, wie Äthanol, Propanol, Ester, wie Essigsäureäthylester oder Butylacetat, Propylformiat oder andere Ameisensäureester der niedrigen molekularen Alkohole, Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon, Äther, wie Diäthyläther, Dipropyläther, Dibutyläther und andere, allein oder in Gemischen in Frage. Beispiele für die halogenhaltigen Lösungsmittel sind vor allem Chlorverbindungen, wie Trichloräthylen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, ferner auch Verbindungen anderer Halogene, wie Dibrompropan. Als cyclische Verbindungen kommen Dekahydronaphthalin, Tetrahydronaphthalin, vor allem aber stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol usw., in Betracht. Die Behandlung der Adsorbentien mit diesen Lösungsmitteln geschieht in der Regel bei deren Siedetemperaturen, die bei Anwendung erhöhter oder verminderter Drucke höher oder tiefer liegen. Am besten arbeitet man bei Temperaturen zwischen 50 und 150°. Die Behandlungszeit, die sich nach der Art der zu adsorbierenden Stoffe richtet, liegt meist bei 2 Stunden oder darüber; in manchen Fällen wird sie auf 8 bis 12 Stunden ausgedehnt. Sie kann jedoch auch weniger als 2 Stunden betragen.

Die in der beschriebenen Weise erzielten Aufhellungen genügen, um die genannten Erzeugnisse als Wachse zum Bestreichen von Linoleum, Möbel, Leder usw. oder für ähnliche Zwecke zu verwenden. Dagegen sind sie als Salbenzusatz meist nicht verwendbar, da der Aufhellungsgrad für pharmazeutische und kosmetische Zwecke noch

nicht genügt. Sie enthalten auch noch geringe Mengen unbekannter Geruchsstoffe, die mitunter störend wirken.

Es hat sich nun gezeigt, dass man in sehr vorteilhafter Weise eine weitere Aufhellung durch Hydrierung erreichen kann. Die Hydrierung verläuft nach Vornahme der adsorptiven Behandlung wesentlich günstiger als ohne sie. Im letzten Fall braucht man nämlich zur völligen Entfärbung wesentlich schärfere Hydrierungsbedingungen, wobei aber die hochmolekularen Verbindungen zum Teil in niedrigere gespalten und sogar gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Werden nicht vorgebleichte hochsiedende Rückstände hydriert, so bleibt ferner ein schwacher graugrüner Farbton zurück, während vorgebleichte Erzeugnisse durch die Hydrierung weiss werden. Sind in den Erzeugnissen Alkohole, Ester und ähnliche Verbindungen enthalten, so werden diese bei einer Hydrierung ohne vorhergehende adsorptive Behandlung ganz oder weitgehend in Kohlenwasserstoffe übergeführt, was den Wert der Erzeugnisse ausserordentlich vermindert. Hydriert man jedoch nach der beschriebenen adsorptiven Behandlung, so kommt man mit wesentlich milderem Bedingungen aus. Man kann dabei die Alkohole praktisch völlig erhalten, falls gewünscht, die in dem Erzeugnis vorhandenen Ester zu Alkoholen aufspalten und damit das Erzeugnis ausser in seiner Farbe auch in seiner chemischen Zusammensetzung wesentlich verbessern. Durch die adsorptive Vorbehandlung des Syntheserzeugnisses wird ferner die Lebensdauer des Hydrierungskatalysators wesentlich verlängert.

Die Hydrierung wird je nach der Wirksamkeit des angewandten Katalysators bei Temperaturen zwischen 200 und 400° ausgeführt; im allgemeinen liegen diese deutlich tiefer, z.B. um etwa 30°, als die bei der Hydrierung ohne vorhergehende adsorptive Behandlung der Erzeugnisse erforderlichen. Zweckmässig arbeitet man dabei unter erhöhtem Druck, vorteilhaft bei 50 at oder darüber, besonders günstig sind Drucke von etwa 200 at. Die Behandlung kann in einem Ansatz oder in einzelnen Ansätzen in einem Autoklaven erfolgen oder auch fortlaufend in einem Hochdruckofen mit beheizbaren Zu- und Ableitungen, durch den die der Hydrierung unterworfenen Produkte herabrieseln. Die Verweilzeit der Produkte im Hydrierofen bzw. die Hydrierdauer beim diskontinuierlichen Arbeiten beträgt etwa 1/2 bis 2 Stunden, der stündliche Durchsatz 0,5 bis 2 Raumeinheiten Produkt je Raumeinheit Katalysator.

Als Katalysatoren für die Hydrierung können die verschiedensten als wirksam bekannten Stoffe verwendet werden, z.B. Kupferchromit, Kupferbariumchromit, Kobalt, Nickel, Kupfer und ähnliche Metalle, ferner schwefelhaltige Stoffe, wie Molybdänsulfid, Wolframsulfid, Zinksulfid, Eisensulfid und deren Gemische, die noch mit beliebigen Aktivatoren, wie Alkalien, Alkalisulfid u.dgl., versetzt sein können.

#### Beispiel 1.

Ein sorgfältig gereinigtes Wassergas wird bei 25 at und <sup>150°</sup> 195° in Gegenwart eines sogenannten Eisenschmelzkatalysators (erhalten durch Schmelzen von Eisen, gegebenenfalls mit aktivierenden Zusätzen, im Sauerstoffstrom und Reduktion des dabei gebildeten Eisenoxyduloxys) umgesetzt. Das dabei gebildete Erzeugnis, das praktisch vollständig aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, wird durch Kühlen aus dem Restgas abgeschieden, worauf man die ölige von der wässrigen Schicht abtrennt. Die ölige Schicht erstarrt durch weiteres Abkühlen zu einer schmutzigen, pastenartigen Masse, die nun einer Destillation unterworfen wird. Der über 350° siedende Rückstand ist eine tiefdunkelbraune, fast schwarze Masse, die etwa die Konsistenz eines rohen Bienenwachses hat. 20 kg dieses Rückstandes werden nun in 35 Liter Triisobutan gelöst und die Lösung wird bei 105° mit 4 kg Tonsil 3 Stunden lang lebhaft verrührt. Hierauf filtriert man das Tonsil in der Hitze (es lässt sich sehr leicht von der Flüssigkeit abtrennen) und befreit das Filtrat im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel. Die zurückbleibende hochsiedende Masse zeigt sich gegenüber dem oben erwähnten Destillationsrückstand sehr weitgehend aufgehellt (bis auf ein helles Weisslichgelb). Der Gehalt an Eisen ist um 0,12 % auf 0,01 % zurückgegangen.

Arbeitet man statt mit Triisobutan mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln, und zwar mit Triisobutylen, Dekahydronaphthalin und Xylol, so erhält man die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Farbtöne und Aufhellungsgrade (wobei für den mit Triisobutan erreichten Aufhellungsgrad die Zahl 10 gesetzt ist).

Lösungsmittel	Farbton	Aufhellungsgrad
Triisobutylen	gelb	7
Dekahydronaphthalin	hellgelb	8
Xylol	braun	2 bis 3

00002403

- 7 -

~~00001949~~  
14260

Die Aufhellung ist sonach umso stärker, je mehr sich das Lösungsmittel dem Charakter eines gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffs nähert.

Arbeitet man ohne Lösungsmittel bei derselben Temperatur und mit der gleichen Menge Tonsil, so erhält die Masse einen Aufhellungsgrad, der in der oben angeführten Skala dem Wert 6 entsprechen würde. Dabei trennt sich aber der hochsiedende Rückstand sehr schlecht von dem Adsorbens ab, so dass die Filtration nur ausserordentlich langsam vor sich geht und das Adsorbens hiernach noch grosse Mengen des hochsiedenden Rückstandes aufgesaugt enthält.

Das verbrauchte Tonsil wird nacheinander jeweils 24 Stunden lang mit den folgenden Lösungsmitteln extrahiert: 1) Dekahydronaphthalin, wobei 1,18 kg, 2) Aceton, wobei 0,3 kg einer tief-schwarzen Masse aus dem Tonsil entfernt werden können. Das so behandelte Tonsil kann dann erneut zur Aufhellung von Syntheserzeugnissen verwendet werden; es besitzt etwa noch 40 % seines ursprünglichen Aufhellungsvermögens.

Wird das Adsorbens anschliessend noch mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann mit Wasser und Methanol nachgewaschen, so erreicht es wieder 80 % seiner ursprünglichen Wirksamkeit.

#### Beispiel 2.

Die in Beispiel 1 beschriebene Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff wird bei etwa 195° durchgeführt, wobei ein Erzeugnis mit durchschnittlich 50 % Alkoholen entsteht. Es wird ebenfalls destilliert, worauf der Rückstand (über 400° siedend) nach Lösen in Dekahydronaphthalin mit Tonsil gebleicht und dann bei 280° in Gegenwart von 10 Gew.% eines Kupfer-Barium-Chromit enthaltenden Katalysators bei 200 at Wasserstoffdruck 2 Stunden lang hydriert wird. Hierbei geht die Farbe in ein reines Weiss über. Der Alkoholgehalt (OH-Zahl = 16) wird erhöht, offenbar durch eine hydrierende Spaltung der Ester (Esterzahl = 38). Auch bei 5 mal wiederholter Verwendung des Katalysators zeigt sich keine Beeinträchtigung seiner Wirksamkeit.

Unterwirft man dagegen das gleiche Syntheserzeugnis ohne vorherige adsorptive Behandlung der Hydrierung, so muss man unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur bei 310° halten und erhält dann ein nur bis auf einen graugrünen Farbton aufgehelltes

14260

- 8 -

Produkt, das praktisch keine Alkohole oder anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen mehr enthält. Schon nach einmaliger Durchführung der Umsetzung hat die Wirksamkeit des Katalysators so stark abgenommen, dass er erneuert werden muss.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Aufhellung gefärbter, hochsiedende Anteile enthaltender Erzeugnisse der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsetzung, dadurch gekennzeichnet, dass man sie in Verdünnung mit Lösungsmitteln, die vorwiegend aus gesättigten oder nicht stark ungesättigten aliphatischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffen bestehen, mit Adsorbentien behandelt.

2. Verfahren zur weiteren Aufhellung der nach Anspruch 1 behandelten Erzeugnisse durch Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren.

3. Verfahren zur Aufhellung von Syntheserzeugnissen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die gebrauchten Adsorbentien durch Behandlung mit organischen sauerstoffhaltigen, halogenhaltigen oder cyclischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls anschließende Behandlung mit Säuren wiederbelebt und dann wieder für den gleichen Zweck verwendet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ludwigshafen,  
Patent-Abteilung.

*Sehr eilig!*  
*Dr. H. H. H. H. H.*  
*H. H. H. H. H.*

Hd./Br. 29. Juli 1942. S.

O.Z. 13 274 - I. 71 657 IVb/12 g - "Verfahren zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen."

Bescheid vom 30. April 1942.

Der mit dem Anmeldungsgegenstand verbundene Fortschritt gegenüber dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren ist bereits in der Beschreibung, Seite 2, Absatz 2, bis Seite 3, Absatz 1, ausführlich auseinandergesetzt.

Bei dem Verfahren des Hauptpatents hat es sich als nachteilig herausgestellt, daß der bei F ausgeschleuste und bei A wieder eingeführte Katalysator infolge der Abkühlung auf dem Transport nicht mehr genügend Wärme für die Durchführung der Spaltreaktion besaß. Man versuchte nun, die erforderliche Temperatur durch Anwendung einer zusätzlichen Heizung zu erzielen, wobei man die bei der Reaktion entstandenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe in dem Spaltraum umwälzte. Hierdurch traten aber Verkohlungen auf, die den Katalysator inaktivierten.

Es gelingt nun nach vorliegendem Verfahren, diese Mißstände dadurch zu beheben, daß man umgekehrt arbeitet, d.h. in dem oberen Teil die Wiederbelebung und in dem unteren Teil die katalytische Reaktion vornimmt. Der Vorteil hierbei ist, daß die bei der Wiederbelebung entstehende Temperatur unmittelbar in die anschließende Reaktionszone eingebracht wird. Es wird somit vermieden, daß der Katalysator auf seinem Weg außerhalb des Reaktionsgefäßes vor der Spaltung abgekühlt wird. Gleichzeitig fällt bei dieser Anordnung die oben geschilderte Verunreinigung des Katalysators durch Kohlenstoffabscheidungen weg, weil nun in dem ersten Teil des Reaktionsgefäßes, der jetzt der Wiederbelebung dient, keine kohlenwasserstoffhaltigen Gase mehr umgewälzt werden, so daß der Katalysator ohne Verunreinigung in den Spaltteil gelangt. Hieraus ergibt sich auch, wie der Prüfer richtig annimmt, die höhere Ausbeute bei vorliegendem Verfahren.

Das neue Verfahren hat gegenüber dem alten außer der den eigentlichen Anmeldungsgegenstand bildenden Änderung noch verschiedene Durchführungsabwandlungen technischer Art erfahren, die zwar im Rahmen der

Durchschlaß

neuen Arbeitsweise besonders zweckmäßig, aber nicht unbedingt charakteristisch sind; vor allem ist das Aufheizen des Katalysators dadurch verbessert worden, daß man eine bei der Einreichung des Hauptpatents noch nicht vorhandene besondere Heizzone vorgesehen hat. Hieraus erklärt sich das Auftreten der neuen Bezugszeichen f, H, K, L.

Es hat sich ferner vom wärmetechnischen Standpunkt aus mitunter als zweckmäßig erwiesen, das Wiederbelegungs gas in entgegengesetzter Richtung zu bewegen, wodurch sich der Unterschied in der Zeichnung gegenüber der des Hauptpatents ergibt. Doch kann man das Wiederbelegungs gas auch im Gleichstrom zu dem Katalysator führen.

Da bei dem neuen Anmeldegegenstand die wärmetechnischen Gesichtspunkte eine größere Rolle spielen, war es erforderlich, bei der vorliegenden Zeichnung etwas mehr ins einzelne zu gehen als bei der Zeichnung des Hauptpatents. Im übrigen ist es für den Erfindungsgedanken gänzlich unwesentlich, daß im vorliegenden Fall die verhältnismäßig sehr geringe Menge Sperrgas nicht unmittelbar wieder aus dem Gefäß, z.B. bei a, abgeführt wird wie bei dem Hauptpatent, sondern erst bei d, da eine Beimischung dieses für gewöhnlich aus Stickstoff bestehenden Sperrgases zu dem Wiederbelegungs gas in keiner Weise schädlich ist.

Zu der Frage der Prüfungsstelle über die Temperaturverteilung in den Reaktionsgefäßen bei dem Vergleichsbeispiel geben wir Ihnen die nachstehende Übersicht:

	Altes Verfahren		Neues Verfahren	
	Temp. °C	Vorgang	Temp. °C	Vorgang
Temperatur des Katalysators beim Einfüllen	300		300	
Temperaturen im 1. Teil des Reaktionsgefäßes:				
Anfang	430	Spaltung	420	Wiederbelegung
Mitte	420		560	
Ende	410		430	
Temperaturen im 2. Teil des Reaktionsgefäßes:				
Anfang	410	Wiederbelegung	430	Spaltung
Mitte	560		420	
Ende	420		410	
Art der Heizung im 1. Teil des Reaktionsgefäßes	elektr. Außenbeheizg.	Spaltung	gasbeheizte Rohre (innen)	Wiederbelegung
Art der Heizung im 2. Teil des Reaktionsgefäßes	keine	Wiederbelegung	keine	Spaltung

Durchschlag für:

Durchschla-

AMMONIAKWERK MERSEBURG  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung  
LEUNA WERKE (Kreis Merseburg)

00002407

~~00001517~~

Lu., Patent-Abteilung.  
O.Z. 13 274 usw.

Hd./Br. 29.7.1942 3

Außer den vorgenannten Heizquellen kann man die Temperaturen bei der Spaltung noch durch die Temperatur des eingeführten Öls und bei der Wiederbelebung durch die Temperatur und Menge des Wiederbelegungsgases abstimmen.

Da die entgegengehaltenen E.P. 518 944 und F.P. 858 557 identisch sind mit dem Hauptpatent DRP. 715 066, so gilt für sie das gleiche wie das für DRP. 715 066 Gesagte.

Wir sind bei etwa noch bestehenden Unklarheiten bereit, das Verfahren in einer mündlichen Besprechung vor der Prüfungsstelle näher zu erklären.

AMMONIAKWERK MERSEBURG  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

*geg. Schätzung geg. Walfrum*



bei f. Die Wiederbelebungs-gase treten bei c in den Wiederbelebungsraum D und verlassen ihn bei b. Das Sperrgas, z.B. Stickstoff, tritt in die Sperrzone C bei e unter etwas höherem Druck als bei a und b ein; es strömt infolge seines Überdruckes einerseits nach unten durch b, andererseits nach oben in den Reaktionsraum B ab. Es verhindert so ein Übertreten des Wiederbelebungs-gases in das Reaktionsgas und umgekehrt. Um mit möglichst geringen Sperrgas-mengen auszukommen, hält man zweckmässig durch eine selbsttätige Druckregelung den Druck des Reaktionsgases bei a auf derselben Höhe wie den des Wiederbelebungs-gases bei b; ausserdem sieht man zur Verminderung des Sperrgasverbrauches die Sperrzone C zweckmässig nicht zu kurz vor. Auch fängt eine längere Sperrzone etwa doch auftretende Gasstösse auf und verhindert, dass Reaktions- und Wiederbelebungs-gas sich mischen. Die bei f austretenden dampfförmigen Erzeugnisse werden durch Kühlung in Flüssigkeit und Gas getrennt (hier nicht abgebildet).

Es hat sich nun gezeigt, dass der Katalysator, der nach seiner Wiederbelebung aus dem Wiederbelebungsraum D über den Vorratsbehälter A in den Reaktionsraum B zurückgeführt wird, dort im allgemeinen nicht mehr die für die Reaktion erforderliche Temperatur besitzt. Daher ist es gewöhnlich notwendig, ihn in einer besonderen Aufheizzone H auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Zwecks besserer Wärmeübertragung hat es sich dabei als vorteilhaft erwiesen, diesen zur Aufheizung verwendeten Teil des Gefässes als gasbeheizten Röhrenofen auszugestalten. Um hierbei einen geeigneten Wärmeträger für den Katalysator in dieser Aufheizzone zur Verfügung zu haben, kann man z.B. die von den flüssigen Erzeugnissen

~~00002410~~

abgetrennten kohlenwasserstoffhaltigen Gase über die Leitung K bei d in die Aufheizzone einführen und von dort über f und L umwälzen. Diese Arbeitsweise hat aber den Nachteil, dass sich ein mehr oder weniger erheblicher Teil des kohlenwasserstoffhaltigen Wälzgases unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt, wodurch einerseits die Wirksamkeit des Katalysators vorzeitig geschädigt wird, andererseits in der Aufheizzone Verstopfungen entstehen.

Es wurde nun gefunden, dass man diesen Mißstand in einfacher Weise beseitigen und die Ergebnisse des Verfahrens des Hauptpatents noch verbessern kann, wenn man das Verfahren so durchführt, dass man in dem oberen Teil B des länglichen Gefäßes die Wiederbelebung und in dem unteren Teil D die katalytische Reaktion vornimmt. Es ist zwar auch in diesem Fall die Aufheizung des Katalysators in der Zone H <sup>nicht</sup> unter Umständen erforderlich, wenn der zurückgeführte Katalysator auf dem Weg in den Raum B <sup>mit</sup> so viel Wärme verloren hat, dass die zur Zündung der Koksablagerungen durch das sauerstoffhaltige Wiederbelebungs gas notwendige Temperatur unterschritten ist. <sup>aufheizen, wenn man hier darauf legt</sup> Aber man kann nun in der Aufheizzone H ohne die Gefahr einer Kohlenstoffabscheidung mit ihren oben erwähnten Nachteilen anstelle des Reaktionsgases das gesamte oder einen Teil des heißen kohlenwasserstofffreien Wiederbelebungs gases durch diese Aufheizzone führen, damit den Katalysator auf Zündtemperatur bringen und so die Wiederbelebung einleiten.

Man führt also bei dem abgeänderten Verfahren z.B. bei a das Wiederbelebungs gas ein und, je nach der Temperatur, auf die es in dem Wiederbelebungsraum B gestiegen ist, bei d oder d und f über K oder K und L aus, wobei man einen Teil hiervon über das

Wiederbelebung!

Gebälse J in dem Wiederbelebungsraum B umwälzen kann. Dafür leitet man nun bei c die katalytisch umzusetzenden gas- oder dampfförmigen Ausgangsstoffe in den unteren Raum D ein und zieht die Erzeugnisse bei b ab. Sie werden durch Kühlung in dem Abscheider M in Flüssigkeit und Gas getrennt. Die Grössenverhältnisse der beiden Räume B und D werden gegenüber dem Verfahren des Hauptpatents zweckmässig entsprechend vertauscht. Im übrigen bleibt die Arbeitsweise im wesentlichen unverändert.

Die günstige Wirkung des vorliegenden Verfahrens zeigt sich vor allem in der Wirksamkeit und der Lebensdauer des verwendeten Katalysators, wie aus der nachstehenden Übersicht hervorgeht, in der die Ergebnisse der Spaltung eines rumänischen schweren Mittelöles (250 bis 360°) unter Verwendung von Aluminiumsilikat als Katalysator nach dem Verfahren des Hauptpatents und nach dem vorliegenden Verfahren gegenübergestellt sind:

	<u>Verfahren des Hauptpatents</u>	<u>Vorliegendes Verfahren</u>
Reaktionsraum	2 Liter (B)	2 Liter (D)
Stündlich geschleuster Katalysator	4 "	4 "
Spalttemperatur	420°	420°
je Stunde eingespritzte Öldampfmenge	<i>durch Aufpendeln od. geschüttelten Ölkesseln</i> 3 kg	<i>Wasserdampf</i> 3 kg
je Stunde erhaltenes flüssiges Erzeugnis	2,65 kg	2,75 kg
Benzin bis 200°	0,95 "	1,20 "
Restöl > 200°	1,70 "	1,55 "
C <sub>3</sub> - und C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe	0,10 "	0,13 "
Gas und Koks	0,25 "	0,12 "
Oktanzahl des Benzins	85	87

Patentansprüche.

1. Abänderung des Verfahrens des Patents 715 066 zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen, insbesondere zur Durchführung katalytischer Spaltungen von Öldämpfen, dadurch gekennzeichnet, dass hier im oberen Teil des länglichen Gefässes die Wiederbelebung des Katalysators und im unteren die Reaktion vorgenommen wird.

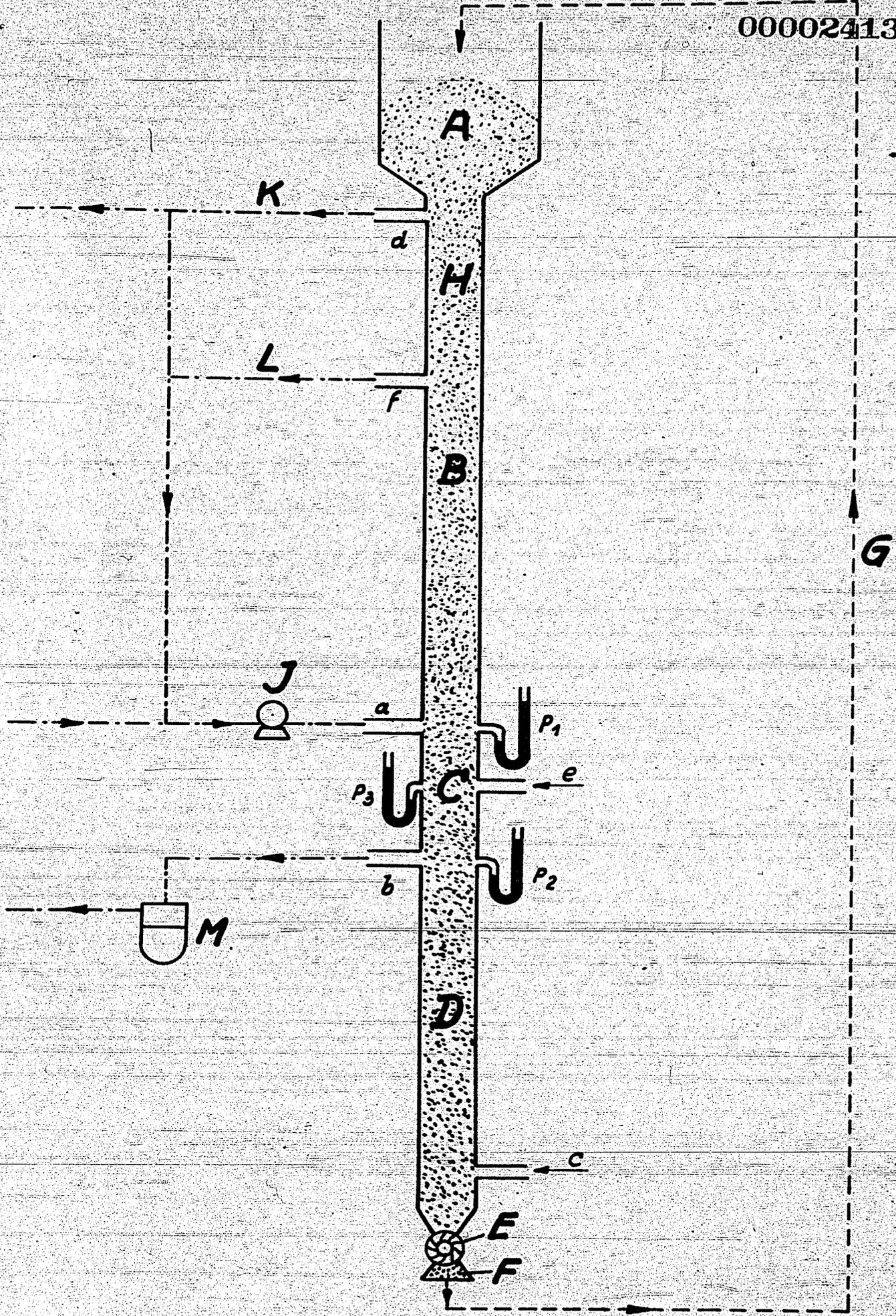
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der vom Reaktionsraum in den Wiederbelebungsraum zurückgeführte Katalysator zunächst in einer unmittelbar dem Wiederbelebungsraum vorgeschalteten Heizzone durch einen Teil der Wiederbelebungsgase, der zweckmässig umgewälzt wird, auf Wiederbelebungstemperatur gebracht wird.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT <sup>H/2</sup>

Zeichnung.

~~00001823~~

00002413



## I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen : O.Z.13 686

Ludwigshafen a.Rh., 22. September 1942 J/Zi.

Verfahren zur Verbesserung von Kohlenoxydreduktionsprodukten.  
-----

Werden bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen neben diesen geringere oder grössere Anteile flüssiger und gegebenenfalls fester sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen gebildet, wie dies, insbesondere beim Arbeiten in Gegenwart von Eisenkatalysatoren unter mittleren Drucken zwischen etwa 12 und 50 at, z.B. zwischen 180 und 230°, der Fall ist (vorzugsweise hält man hierfür verhältnismässig niedrige Temperaturen unter etwa 250° ein), so sind die Erzeugnisse ohne besondere Reinigung und gegebenenfalls Abtrennung des Hauptanteils der sauerstoffhaltigen Verbindungen für manche Zwecke nicht geeignet. Sie haben einen scharfen, beissenden Geruch, und ihre innerhalb des Benzinsiedebereichs siedenden und an sich als Treibstoffe verwertbaren Fraktionen sind nicht genügend lagerbeständig. Auch nach der Entfernung saurer Bestandteile, z.B. durch Waschen mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, verändern sie sich noch verhältnismässig schnell beim Lagern und zeigen bereits nach wenigen Tagen einen weit über das zulässige Maß hinausgehenden Glasschalentest.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Erzeugnisse erheblich verbessern kann, wenn man sie oder ihre Fraktionen mit Bisulfitlösungen behandelt, gegebenenfalls nach einer Entfernung der sauren Bestandteile und bzw. oder einer Abtrennung des

00002415

~~00001825~~

13 686

- 2 -

Hauptanteils der Alkohole, z.B. durch Extraktion mit Wasser oder Methanol. Hierdurch bekommen die Erzeugnisse einen milden Geruch. Auch ihre Lagerbeständigkeit wird wesentlich besser, der Glasschalentest geht beträchtlich zurück. Am besten verwendet man wässrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalibisulfiten oder von Gemischen dieser Salze. Die Konzentration dieser Lösungen kann innerhalb weiter Grenzen liegen, zweckmässig wählt man sie möglichst hoch, z.B. 20- bis 30 %ig. Bei dieser Behandlung, die auch den Vorteil hat, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden kann, empfiehlt sich eine innige Durchmischung der zu reinigenden Erzeugnisse mit den Bisulfitlaugen, z.B. durch Verwendung von Rührgefässen, Ströder-Waschern, mit Einbauten versehenen Waschtürmen oder ähnlichen Hilfsmitteln.

Nach der Bisulfitwäsche lässt man Schichtenbildung eintreten und trennt dann die obere, aus dem gereinigten Erzeugnis bestehende Schicht von der darunter befindlichen Bisulfitlauge ab. Falls sich, was nicht selten vorkommt, in der oberen Schicht ein Niederschlag gebildet hat, so kann man ihn in einfacher Weise, z.B. durch Filtrieren oder Abschleudern, entfernen. Das Erzeugnis wird darauf vorteilhaft mit Wasser gewaschen und destilliert. Man kann ihm dann noch einen Inhibitor zusetzen, um die Neubildung störender Bestandteile zu verhindern. Hierfür kommen die an sich bekannten Mittel, wie amidierte Phenole, Gemische der drei isomeren Kresole (Rohkresol) u.a. in Betracht.

Die Erzeugnisse der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsetzung können, wie erwähnt, bereits vor der Bisulfitwäsche in die gewünschten Fraktionen zerlegt und entsäuert werden. Man kann diese Behandlungen aber auch nachher vornehmen. Die nachträgliche Entsäuerung hat den Vorteil, dass die in den Erzeugnissen enthaltenen organischen Säuren zusammen mit kleinen Mengen Schwefeldioxyd aus der Bisulfitwäsche in einem Arbeitsgang entfernt werden.

Die Bisulfitwäsche hat sich auch als vorteilhaft für eine nachfolgende Verbesserung der Klopffestigkeit der Benzinfraktionen der Kohlenoxydreduktionsprodukte durch Behandlung in der Dampfphase bei erhöhter Temperatur, z.B. zwischen 250 und 400° in Gegenwart von Katalysatoren erwiesen. Hierfür kommen insbesondere Dehydratisierungs- und Isomerisierungskatalysatoren, wie z.B. künstliche Aluminiumsilikate, Bleicherden, aktives Aluminiumoxyd, Magnesiumsilikat usw. in Betracht. Bei Verwendung von nicht durch Bisulfitwäsche gereinigten Benzinfraktionen lässt die Wirksamkeit dieser Katalysatoren schon nach verhältnismässig kurzer Zeit nach, sodass der Betrieb unterbrochen und der Katalysator wiederbelebt oder durch einen neuen ersetzt werden muss. Unterwirft man die Benzinfraktion aber einer Behandlung mit Bisulfitlauge vor dem Überleiten über die Katalysatoren so geht deren Wirksamkeit erst nach einer wesentlich längeren Zeit zurück. Die katalytische Behandlung geschieht z.B. in der Weise, dass man die durch Bisulfitwäsche gereinigten Benzine destilliert und die Dämpfe unmittelbar über die Katalysatoren leitet.

Beispiel 1.

Aus einem durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei  $190^{\circ}$  und mässig erhöhtem Druck in Gegenwart eines Eisenkatalysators erhaltenen Erzeugnis, das neben flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen etwa 42 % sauerstoffhaltige Verbindungen enthält, wird eine bis  $200^{\circ}$  siedende Fraktion durch Destillation abgetrennt.

Diese Fraktion behandelt man in einem Rührgefäss 5 Minuten lang mit etwa einem Drittel ihres Volumens einer annähernd gesättigten Natriumbisulfitlösung. Nach Beendigung dieser Behandlung trennt man die Benzinschicht von der Lösung und unterwirft sie einer Destillation.

Während eine Probe von 100 ccm des unbehandelten Benzins einen Glasschalentest von 12,2 mg aufweist, zeigt die gleiche Menge des in der beschriebenen Weise gereinigten Benzins einen Glasschalentest von 2,0 mg.

Beispiel 2.

Eine nach Beispiel 1 hergestellte und mit Natriumbisulfitlösung behandelte, bis  $200^{\circ}$  siedende Fraktion wird zur Dehydratisierung bei  $300^{\circ}$  über einen aus mit Salzsäure aktivierter Bleicherde bestehenden Katalysator geleitet mit einem stündlichen Durchsatz von 0,75 Liter Flüssigkeit je Liter Katalysator.

Die dehydratisierende Wirkung des Katalysators beginnt erst nach einer Betriebszeit von mehreren Tagen nachzulassen, während bei Verwendung einer nicht mit Natriumbisulfitlösung behandelten Fraktion die Wirksamkeit schon nach mehreren Stunden

~~00001322~~

nachlässt.

00002417

Beispiel 3.

Aus einem durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff bei 190° und 25 at in Gegenwart eines Eisenkatalysators erhaltenen Erzeugnis, das neben flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen zu etwa 53 % aus sauerstoffhaltigen Verbindungen besteht, wird eine von 150 bis 210° siedende Fraktion durch Destillation abgetrennt.

10 kg dieser Fraktion, die einen unangenehm scharfen Geruch hat, führt man in das untere Ende eines mit 1 Liter Füllkörper gefüllten Rieselturms mit einem stündlichen Durchsatz von 4 kg, während man gleichzeitig im Gegenstrom von oben 4 kg einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässrigen Natriumbisulfitlösung mit einem stündlichen Durchsatz von 1,6 kg zugibt.

Man erhält dabei ein Produkt, dessen Carbonylzahl von einem Anfangswert von 35 auf 21,4 nach der Behandlung mit Bisulfitlauge gesunken ist. Der Geruch dieses Produktes ist jetzt wesentlich milder. Nach einer Nachbehandlung mit Sodalösung kann das Erzeugnis durch Acylierung seiner Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen auf Lacklösungsmittel weiterverarbeitet werden.

Patentansprüche.

- 1) Verfahren zur Verbesserung von Erzeugnissen der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, die sauerstoffhaltige Verbindungen neben Kohlenwasserstoffen enthalten, insbesondere solchen, die in Gegenwart von Eisenkatalysatoren bei mittleren Drucken erhalten wurden, dadurch gekennzeichnet, dass man sie oder ihre Fraktionen mit Bisulfitlösungen behandelt.

~~00002417~~

13 686

00002417

3.  
ng von Kohlenoxyd mit Wasserstoff  
ines Eisenkatalysators erhaltenen  
nd festen Kohlenwasserstoffen zu  
Verbindungen besteht, wird eine  
on durch Destillation abgetrennt.  
die einen unangenehm scharfen Ge-  
e Ende eines mit 1 Liter Füllkör-  
nem stündlichen Durchsatz von  
n Gegenstrom von oben 4 kg einer  
wässrigen Natriumbisulfitlösung  
von 1,6 kg zugibt.  
odukt, dessen Carbonylzahl von  
4 nach der Behandlung mit Bisul-  
h dieses Produktes ist jetzt we-  
behandlung mit Sodalösung kann  
einer Hydroxylgruppen enthalten-  
mittel weiterverarbeitet werden.  
sprüche.

esserung von Erzeugnissen der ka-  
oxyd mit Wasserstoff, die sauer-  
Kohlenwasserstoffen enthalten,  
genwart von Eisenkatalysatoren bei  
en, dadurch gekennzeichnet, dass  
c Bisulfitlösungen behandelt.

00002418

~~00002418~~

13 686

- 6 -

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  
man den als Treibstoff verwendbaren Fraktionen der Kohlenoxydreduk-  
tionsprodukte nach der Behandlung mit Bisulfitlösungen Inhibitoren  
zusetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

~~00001880~~

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

00002419

Unser Zeichen: O. Z. 13916

Ludwigshafen a. Rhein, den 13. Januar 1943 Hb/R.

## Verfahren zur Gewinnung von Motortreibstoffen.

Bei der katalytischen Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck zwecks Gewinnung mehrgliedriger Alkohole, insbesondere des Isobutylalkohols, fallen neben Methanol und dem gewünschten Isobutylalkohol bekanntlich auch beträchtliche Mengen höhersiedender Fraktionen an, die in der Hauptsache höhere Alkohole enthalten ("Nachlaufalkohole"). Diese über dem Isobutylalkohol siedenden Fraktionen können durch Dehydratisierung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Wird diese Dehydratisierung unter hydrierenden Bedingungen ausgeführt, so erhält man Kohlenwasserstoffgemische, die als Motortreibstoffe ohne weiteres verwertbar sind. Man arbeitet hierbei im allgemeinen unter Wasserstoffdrucken von etwa 200 at bei etwa 400° in Gegenwart der bekannten Druckhydrierungskatalysatoren, insbesondere der Sulfide der Metalle der 6. Gruppe, zweckmässig zusammen mit solchen der 8. Gruppe, des periodischen Systems.

Das für die obige Synthese erforderliche Synthesegas wird aus Koks gewonnen, der beispielsweise durch Schwelung von Stein- oder Braunkohle erhalten wurde. Bei dieser Schwelung fallen übelriechende, dunkel gefärbte Rohbenzine an, die bekanntlich als solche nicht als Motortreibstoffe zu gebrauchen sind, sondern erst einer tiefgreifenden Raffination bedürfen. Man hat vorgeschlagen,

795/  
796

00002420

~~00001301~~

13916

- 2 -

diese Raffination katalytisch unter Druck in Anwesenheit von Wasserstoff vorzunehmen, wobei je nach den Arbeitsbedingungen mehr oder weniger klopffeste Benzine erhalten wurden.

Es wurde nun gefunden, dass man zu vorzüglichen Motortreibstoffen gelangt, wenn man die durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck gewonnenen mehrgliedrigen Alkohole zusammen mit solchen Rohbenzinen, die durch Schwelen oder Verkoken von Stein- oder Braunkohle gewonnen wurden, in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffabgebenden Gasen unter hydrierenden Bedingungen und erhöhtem Druck unter Vermeidung einer Spaltung über hydrierende Katalysatoren leitet, und weiterhin, dass die Beschaffenheit der in dieser Weise erhaltenen Motortreibstoffe etwa der der Hochleistungsflugbenzine entspricht, wenn man dabei unter mässigem Druck, vorzugsweise 40 bis 70 at, und mit geringem Partialdruck, zweckmässig 0,5 bis 3 at, der umzuwandelnden Ausgangsstoffe arbeitet und als Katalysatoren Sulfide oder Oxyde der Metalle der 6. oder 8. Gruppe, gegebenenfalls in Mischung mit Oxyden der 2. bis 5. Gruppe, des periodischen Systems als Katalysatoren verwendet.

Es war überraschend, dass zwei so verschiedenartige Vorgänge, wie sie die hydrierende Dehydratisierung der Isobutylöle einerseits und die Raffinierung der Schwelbenzine andererseits sind, in einem einzigen Arbeitsgang unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Katalysator, dazu noch unter Gewinnung besonders wertvoller Benzine, ausgeführt werden konnten.

Die neue Arbeitsweise hat den grossen technischen Vorteil der Einsparung einer Anlage und bringt gleichzeitig für die Beschaffenheit der Erzeugnisse bedeutende Verbesserungen.

Während die aus den Alkoholen für sich erhaltenen Benzine übermäßig leicht sieden, enthalten die durch eine katalytische Druckraffination für sich erhaltenen Schwelbenzine, sofern man dabei eine Spaltung und dadurch bedingte Vergasung vermeidet, zu geringe Mengen genügend leichtsiedender (unter  $100^{\circ}$  siedender) Anteile. Die vorliegende Arbeitsweise beseitigt ohne weiteres diese beiden Mängel. Ausserdem ist, insbesondere wenn man unter den oben angeführten bestimmten Reaktionsbedingungen arbeitet, der Aromatengehalt der erhaltenen Benzine höher, als zu erwarten war. Offenbar tritt zu einem Teil eine Alkylierung der im Schwelbenzin vorhandenen ringförmigen Kohlenwasserstoffe durch die bei der Dehydratisierung der Alkohole primär entstehenden Olefine ein.

Durch geeignete Mischung der beiden Ausgangsstoffe hat man es in der Hand, zu Treibstoffen zu kommen, die einerseits durch ihre Oktanzahl und das Überladeverhalten und andererseits ihre sonstigen Eigenschaften, wie Lagerbeständigkeit, Siedeverlauf u.dgl., den Anforderungen an Hochleistungsflugtreibstoffen Genüge leisten.

#### Beispiel 1.

2 Gewichtsteile sog. Nachlaufalkohole der Isobutylölsynthese vom Siedebereich  $100$  bis  $170^{\circ}$  werden gemischt mit 1 Gewichtsteil eines bei der Schwelung von Steinkohle erhaltenen Schwelbenzins vom Siedebereich  $100$  bis  $210^{\circ}$ . Diese Mischung wird bei  $400^{\circ}$  mit Wasserstoff unter 200 at Gesamtdruck über einen Katalysator geschickt, der aus 2 Teilen Wolframsulfid und 1 Teil Nickelsulfid besteht, mit einer Belastung von 1 kg Einspritzmischung je Liter Katalysatorraum und Stunde. Man erhält mit einer fast theoretischen Ausbeute ein Benzin mit einer Oktanzahl von 68, das allen Anforderungen eines guten Motorenbenzins vollauf Genüge leistet.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 2 Gewichtsteilen der Nachlaufalkohole gemäss Beispiel 1 und 1 Gewichtsteil eines bei 185° abgeschnittenen Schwelbenzins der gleichen Herkunft wie in Beispiel 1 wird in Anwesenheit von Wasserstoff über den gleichen Katalysator bei 440° und 50 at Gesamtdruck geführt, und zwar so, dass auf 1 Liter Katalysatorraum 0,75 kg des Gemisches zusammen mit 4 cbm Wasserstoff (bei gewöhnlichem Druck und kalt gemessen) kommen. Es wird ein Benzin mit einer Oktanzahl (Motor-Methode) 73 erhalten, das nach Zusatz von 0,12 % Bleitetraäthyl die Oktanzahl 91 aufweist. Die hohen Anforderungen, die an ein Hochleistungsflugbenzin gestellt werden (spez. Ges., Siedeverlauf, Jodzahl, Gumbildung, Bleibombentest, Schwefelgehalt) werden restlos erfüllt.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Gewinnung von Motortreibstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff unter Druck gewonnene mehrgliedrige Alkohole zusammen mit Rohbenzinen, die durch Schwelen oder Verkoken von Stein- oder Braunkohle gewonnen wurden, in Gegenwart von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen oder wasserstoffabgebenden Gasen unter hydrierenden Bedingungen und erhöhtem Druck unter Vermeidung einer Spaltung über hydrierende Katalysatoren leitet.

2.) Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Gewinnung von hochklopfesten Treibstoffen unter mässigem Gesamtdruck, vorzugsweise 40 bis 70 at, und mit geringem Partialdruck, zweckmässig 0,5 bis 3 at, der umzuwandelnden Ausgangsstoffe arbeitet und Sulfide oder Oxyde der Metalle der 6. oder 8. Gruppe, gegebenenfalls in Mischung mit Oxyden der Metalle der 2. bis 5. Gruppe, des periodischen Systems, als Katalysatoren verwendet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

~~00001834~~

00002423

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14 248.

Ludwigshafen/Rh., den 18. Juni 1943  
Hb/Wg.

## Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Bei der Herstellung niedrigsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe aus höhersiedenden aromatenarmen oder -reichen Ausgangsstoffen durch Druckhydrierung bei Temperaturen oberhalb 480° erhielt man bisher die grössten Ausbeuten an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen bei verhältnismässig kleinen Verlusten durch unerwünschte Nebenreaktionen nur dann, wenn man in Gegenwart eines Katalysators arbeitete, der aus aktiver Tonerde bestand, die mit Oxyden der Metalle der 6. Gruppe versehen war.

Es wurde nun gefunden, dass man bei Verwendung eines bestimmten, über 170° siedenden Ausgangsstoffes, nämlich eines aromatenreichen, von Sauerstoff und Stickstoffverbindungen befreiten Kohlenwasserstoffgemisches innerhalb einer bestimmten Temperaturgrenze, die zwischen 390 und 440°, insbesondere 410 und 430° liegt, und innerhalb eines Druckbereiches von 200 bis 700 at den Tonerdekatalysator durch ein bestimmtes Silikat ersetzen kann, nämlich ein künstlich hergestelltes Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikat, das nicht allgemein mit einem Oxyd eines Metalles der 6. Gruppe, sondern mit einem ganz bestimmten Oxyd, nämlich Molybdänoxid, und zwar in einer Menge von 0,2 bis 10 %, insbesondere 1 bis 6 %, versehen ist.

Gerade mit diesem Katalysator werden in diesem engen und ungewöhnlich niedrigen Temperaturbereich unter der Voraussetzung, dass sauerstoff- und stickstofffreie Ausgangsstoffe verwendet werden, überraschend grosse Ausbeuten an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen erzielt, wobei nur verhältnismässig wenig gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Unterhalb dieser Temperaturgren-

ze sinkt die Ausbeute an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen auf die Hälfte oder weniger und oberhalb der angegebenen Grenze tritt eine um 100 bis 300 % grössere Menge an gasförmigen Kohlenwasserstoffen und ein schnelles Abklingen des Katalysators auf.

Es ist überraschend, dass man mit diesem Katalysator eine mindestens ebenso grosse oder eine noch grössere Ausbeute an niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen als mit einem Tonerdekatalysator erhält, obwohl man eine wesentlich tiefere Temperatur anwendet.

Als Ausgangsstoffe kommen Kohlenwasserstoffgemische in Frage, die über 170°, zweckmässig von 200 bis 325°, gegebenenfalls bis 370°, sieden und eine grosse Menge, insbesondere mehr als 60 %, zweckmässig über 80 %, aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Diese gewinnt man aus Kohlenenerzeugnissen oder Erdölen, insbesondere Steinkohleerzeugnissen oder wasserstoffarmen, asphaltbasischen Erdölen, z.B. durch Destillation, Kracken, Extrahieren, Druckhydrieren oder Dehydrieren. Man kann auch eine verhältnismässig enge, vorwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehende Fraktion, die z.B. ein Siedebereich von nur 5 bis 50° aufweist, verwenden.

Die Ausgangsstoffe sollen einen Phenolgehalt von weniger als 0,2 %, insbesondere 0,05 %, und einen Gehalt an organischen Basen von weniger als 30 mg, zweckmässig weniger als 10 mg (berechnet als  $\text{NH}_3$  je Liter Ausgangsstoff), besitzen.

Bei höherem Gehalt an Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen müssen die Ausgangsstoffe einer chemischen oder physikalischen raffinierenden Behandlung unterzogen werden.

Zur Ausführung des Verfahrens werden die Ausgangsstoffe in Dampfform zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 200 bis 700 at, insbesondere 200 bis 350 at, und bei einer Temperatur von 390 bis 440°, insbesondere 400 bis 430°, vorteilhaft etwa 415 bis 425°, über den Katalysator geleitet. Hierbei wählt man einen Durchsatz von 0,5 bis 2,5 kg, insbesondere 0,8 bis 1,5 kg, je Liter Katalysatorraum und Stunde und eine Hydriergasmenge von 0,5 bis 6 cbm, insbesondere 1 bis 3 cbm, je kg Ausgangsstoff und Stunde.

Als Katalysator verwendet man ein künstlich hergestelltes Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikat, wie es z.B. in den französischen Patentschriften 841 898, 852 416, 851 354 oder in den deutschen Patentschriften 711 317, ..... (Patentanmeldung I 62 628 IVd/23b), ..... (Patentanmeldung I 63 044 IVd/23b), ..... (Patentanmeldung I 63 374 IVd/23b), ..... (Patentanmeldung I 63 134 IVd/23b), ..... (Patentanmeldung I 63 592 IVd/23b), ..... (Patentanmeldung I 63 282 IVd/120) beschrieben ist. Vorteilhaft werden diese Katalysatoren im sauren Gebiet bei einem pH unter 7 oder im alkalischen Gebiet nach den Angaben der deutschen Patentschrift ..... (Patentanmeldung I 69 564 IVd/23b) hergestellt.

#### Beispiel.

Ein durch Druckhydrierung von Steinkohle erhaltenes Schwerbenzin wird bei 25 at Wasserstoffdruck dehydriert. Das Erzeugnis wird durch Destillation in zwei Fraktionen bis und über 170° zerlegt. Die über 170° bis 290° siedende Fraktion wird bei 250 at Druck mit einem Durchsatz von 1 kg je Liter Katalysatorraum und Stunde und 2,5 cbm Wasserstoff je kg Öl nach Zusatz von 0,5 % Schwefelkohlenstoff über einen künstlich hergestellten Aluminiumsilikatkatalysator mit 3 % Molybdänoxid bei 400° geleitet. Man erhält 43 % bis 170° siedendes Benzin, die höher siedenden Anteile werden zurückgeführt. Das Benzin enthält 40 % bis 100° siedende Anteile und 60 % Aromaten und hat die Jodzahl 1,5. Es ist ein wertvoller Hochleistungskraftstoff.

#### Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung niedrigsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe aus höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen durch katalytische Druckhydrierung, dadurch gekennzeichnet, dass man über 170°, insbesondere über 200°, siedende, vorwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehende, von Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen befreite Kohlenwasserstoffgemische im dampfförmigen Zustand zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von etwa 200 bis 700 at bei 390 bis 440°, insbesondere 410 bis 430°, über ein künstlich hergestelltes Aluminium- und bzw. oder Magnesiumsilikat leitet, das mit 0,2 bis 10 % Molybdänoxid versehen ist.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Bag Tag  
3.048 30/4.02

~~00002426~~

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14254 We/Hö  
Ludwigshafen a.Rh., den 21. Juni 1943.

## Verfahren zur Herstellung von Diolefinen.

Es ist bekannt, 1,3-Dioxane, die in 4-,5- oder 6-Stellung oder in mehreren dieser Stellungen mono- oder dialkylsubstituiert sind, zu den entsprechenden Diolefinen zu spalten, indem man sie in der Gasphase, vorzugsweise im Gemisch mit Wasserdampf oder anderen inerten Gasen, bei erhöhter Temperatur über wasserabspaltende Katalysatoren leitet. Als Katalysatoren dienen hierbei vorzugsweise saure Salze der verschiedenen Phosphorsäuren oder auch neutrale Salze, die unter den Umsetzungsbedingungen sauer wirken. Diese Stoffe können auch geringe Mengen der freien Phosphorsäuren enthalten. Diese Katalysatoren werden infolge von Harzbildung oder durch Bildung kohlenstoffhaltiger Abscheidungen verhältnismässig schnell unwirksam. Beispielsweise klingt die Wirkung dieser Katalysatoren nach etwa 20 bis 30 Stunden ab, ausserdem treten infolge der starken Harzabscheidung auch oft Verstopfungen im Katalysatorrohr ein. Eine Wiederbelebung der Katalysatoren durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen mit sauerstoffhaltigen Gasen ist nicht möglich, da sie bei den für die Wiederbelebung in Betracht kommenden hohen Temperaturen ihre Aktivität verlieren.

Arbeitet man mit Dehydratisierungskatalysatoren, die keine Phosphorsäure enthalten und an sich durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt werden können, z.B. Aluminiumoxyd, Kaolin oder Bleicherden, so erhält man Umsätze von nur 3 bis 5 %, wobei viele Nebenerzeugnisse, vor allem Olefine gebildet werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man Diolefine aus 1,3-Dioxanen der genannten Art in guter Ausbeute und mit geringem Katalysatorverbrauch herstellen kann, wenn man als Katalysatoren Phosphorsäuren im Gemisch mit Kieselsäure, ./.

O.Z.14254.

- 2 -

vornehmlich Kieselgur, verwendet. Derartige Gemische ergeben mechanisch feste, hochaktive Katalysatoren, die durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt werden können und die auch bei wiederholtem Wiederbeleben nicht an Aktivität verlieren.

Zur Herstellung der Katalysatoren vermischt man vorteilhaft Phosphorsäure oder andere Sauerstoffsäuren des Phosphors, wie Metaphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure, oder ein Gemisch aus diesen mit Kieselsäure, insbesondere Kieselgur, beispielsweise in annähernd gleichen Gewichtsteilen, doch kann man auch einen Überschuss an dem einen oder anderen Bestandteil anwenden. Man verknetet die Mischung, zweckmässig in Gegenwart von etwas Wasser. Dann formt man gegebenenfalls die Katalysatormasse, z.B. zu Kugeln, Zylindern oder Würfeln, und erhitzt die Formlinge auf höhere Temperatur, beispielsweise 500°. Statt die Katalysatoren zu regelmässigen Körpern zu formen, kann man die Masse auch, zweckmässig in dünnen Schichten, auf höhere Temperatur erhitzen und sie danach zu unregelmässigen Stücken zerkleinern. Durch Zusätze von natürlichen oder künstlichen Silikaten, wie Kaolin oder Hochofenschlacke, zu der Grundmischung kann man die mechanische Festigkeit der Katalysatoren noch erhöhen.

Die Spaltung der 1,3-Dioxane zu Diolefinen in Gegenwart dieser Katalysatoren wird in der Gasphase bei Temperaturen von 150 bis 400°, zweckmässig von 200 bis 300°, vorteilhaft bei gewöhnlichem Druck ausgeführt, wobei man zweckmässig das 1,3-Dioxan im Gemisch mit Wasserdampf oder anderen inerten Gasen anwendet. Bei Wasserdampf verwendet man auf 1 Gewichtsteil des Dioxans 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsteile Wasserdampf. Die Umsetzung kann in einfachen Öfen bei verhältnismässig hohen Belastungen von stündlich 0,5 bis 1 Raumteil des flüssigen Dioxans je Raumteil Katalysator vorgenommen werden.

Die Wiederbelebung der Katalysatoren erfolgt bei Temperaturen von 400 bis 600°, vorzugsweise 450 bis 500°, mit sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere mit Luft, die man je nach der Menge der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen noch mit inerten Gasen, wie Stickstoff, verdünnen kann; dabei gelangt der Katalysator ohne weitere Nachbehandlung wieder in den Besitz seiner ursprünglichen Aktivität.

./.

00002428

~~00001839~~  
~~0 2:14254~~

- 3 -

Der bei der Dioxanspaltung neben dem Olefin gebildete Formaldehyd gelangt bei der Anwendung von Wasserdampf als Verdünnungsgas nach Kondensation der abziehenden Gase und Dämpfe in die untere, wässrige Schicht und kann, gegebenenfalls nach Konzentrierung, beliebig weiterverwendet werden. In der oberen Schicht befindet sich das Diolefin und nichtumgesetztes Dioxan, das nach Abtrennen des Diolefins und der in geringen Mengen gebildeten Nebenprodukte durch Destillation in das Verfahren zurückgeführt werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, bei durchschnittlichen Umsätzen von 30 bis 60 % und Ausbeuten von 80 bis 90 % (bezogen auf umgesetztes Dioxan) einen Katalysatorverbrauch von nur 0,5 bis 0,8 % und weniger, bezogen auf hergestelltes Diolefin, zu erreichen.

Die in dem nachstehenden Beispiel angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel.

45 Teile lufttrockene Kieselgur werden mit 5 Teilen Ortho- und 50 Teilen Pyrophosphorsäure unter allmählichem Zusatz von 1 Teil einer Suspension von 1 Teil Kieselgel in 3 Teilen 20 %iger Phosphorsäure 2 Stunden lang innig verknetet. Die entstandene Masse wird zu Zylindern von 6 mm Länge und 6 mm Durchmesser verformt, die nach kurzem Vortrocknen 5 Stunden lang auf 500° erhitzt werden.

Über 1 Teil dieses Katalysators werden stündlich 2 Teile 4,4-Dimethyl-1,3-dioxan (erhältlich durch Kondensation von Isobutylen und Formaldehyd) und 2 Teile Wasser in der Gasphase bei 200 bis 250° geleitet. Alle 48 Stunden wird die Umsetzung unterbrochen und der Katalysator durch 10-stündige Behandlung mit einem Luft-Stickstoff-Gemisch bei 500° wiederbelebt, wobei er jedesmal seine ursprüngliche Aktivität erreicht. Nach rund 500 Stunden (ohne die Wiederbelebungszeit) beträgt der durchschnittliche Umsatz 45 bis 55 %, wobei 80 bis 85 % des umgesetzten Dioxans zu Isopren, Wasser und Formaldehydgespalten werden. Es werden 240 Teile Isopren erhalten bei einem Katalysatorverbrauch von etwa 0,5 %, auf das gebildete Isopren bezogen.

00002429

~~00002410~~

O.Z.14254

- 4 -

Verwendet man dagegen unter sonst gleichen Bedingungen einen der bisher vorgeschlagenen phosphorsäurehaltigen Katalysatoren, so muss der Katalysator bereits nach 60 bis 90 Stunden erneuert werden. Der Katalysatorverbrauch beträgt dann 10 bis 20 %, bezogen auf das gebildete Isopren.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Diolefinen aus 1,3-Dioxanen, die in 4-, 5- oder 6-Stellung oder in mehreren dieser Stellungen mono- oder dialkylsubstituiert sind, in der Gasphase mittels wasserabspaltender Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator Phosphorsäuren im Gemisch mit Kieselsäure, vornehmlich Kieselgur, verwendet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

DI. Dörr  
Dr. Böckl  
Dr. Steude

*Wigener Anmeldung*

*11/11*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1735/100

00002435

Unser Zeichen: O.Z. 14417

Ludwigshafen a. Rh., 29. September 1943.

Lu/W

Dr. Wenzel  
Dr. Gemassmer  
Dr. Berg  
Dr. Meusel  
Dr. Bärlaus  
Dr. Breywisch  
Dr. Reisinger  
Dr. Geiseler

*2.75.957 Ed/120*

*30.9.43*

*Erfinder:*

*Dr. Wenzel*

*Dr. Reisinger*

*Neuer Patentanspruch*

*18.7.44*

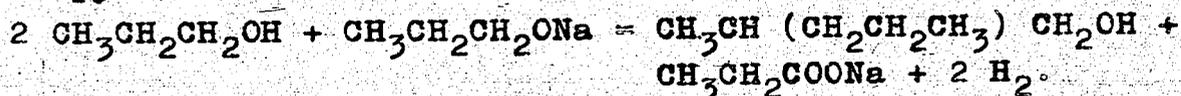
*Wa*

Verfahren zur Herstellung von höher molekularen Alkoholen.

*CO*

*Kü fann 24.10.43*

Es ist bekannt, dass z.B. Propyl- oder Butylalkohol, wenn man sie mit ihren Alkoholaten auf höhere Temperatur erhitzt, in ~~dimere~~ <sup>Alkohole mit der doppelten Kohlenstoffatomzahl</sup> Alkohole übergehen. Die Umsetzung verläuft z.B. beim Propylalkohol nach der Gleichung



Man erhält also aus 3 Mol Alkohol 1 Mol des ~~dimeren~~ <sup>äthermolekularen</sup> Alkohols und daneben 1 Mol Fettsäure.

Es wurde nun gefunden, dass man die Menge der entstehenden Fettsäure wesentlich verringern und mit weniger Alkalimetall auskommen kann, wenn man die Umsetzung unter Anwendung einer geringeren als der berechneten Menge Alkoholat und in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels durchführt. Dabei werden Temperaturen bis zu etwa 260°, vorzugsweise solche zwischen 170 und 250°, benutzt.

Das Alkoholat kann als solches dem umzusetzenden Alkohol zugeführt werden, doch wird es am besten im Umsetzungsgefäß durch Zugabe von Alkalimetall erzeugt.

Für die Umsetzung können beliebige Alkohole, z.B. gerad- oder verzweigt-kettige, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, verwendet werden, und zwar auch länger-kettige Alkohole, wie beispielsweise Hexyl-, Octyl-, Dodecyl-, Cetyl-, Oleylalkohol und ähnliche. Es ist angezeigt, sie vor der Umsetzung zu entwässern.

Der Umsetzung können Alkohole von einheitlicher oder auch verschiedener Molekulargröße und Art unterworfen werden. So kann man beispielsweise Octylalkohol für sich oder mit Nonyl- und Decylalkohol gemischt anwenden. Man kann auch geradkettige Alkohole im Gemisch mit verzweigten umsetzen. Ebenso kann man

Dr. 61  
Dr. E  
Dr. S  
Dr. An  
Dr. E  
Dr.

Dr. Smeykal  
Dr. Asinger  
Dr. Ebeneder  
Dr. Eckoldt  
Dr. Grünert  
Dr. Drechsel  
Dr. Richter

cyclische Alkohole untereinander oder mit aliphatischen zur Umsetzung bringen. Man kann Gemische synthetisch gewonnener oder natürlich vorkommender Alkohole von etwa dem gleichen Siedebereich als Ausgangsstoffe verwenden.

Die Alkohole können in reinem Zustand oder auch in Gegenwart von Begleitstoffen umgesetzt werden, z.B. in Gegenwart von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sie bei gewissen Synthesen von Alkoholen entstehen.

Als wasserbindende Mittel kommen solche in Frage, die bei den Umsetzungstemperaturen (etwa 150 bis 260°, zweckmässig zwischen 170 und 250°) Wasser aufzunehmen oder zu binden vermögen, z.B. Erdalkalioxyde, Carbide, Hydride oder Nitride der Erdalkalimetalle, des Magnesiums oder Aluminiums u.a. Sie werden vorteilhaft in feinverteilter Form angewandt und durch Rühren dauernd in Schwebelage gehalten. Man kann jedoch auch grössere Stücke, z.B. in Türmen angeordnet, benutzen und die umzusetzenden flüssigen Alkoholgemische darüber rieseln lassen. Die Menge des wasserbindenden Mittels richtet sich nach der Menge des abzuspaltenden Wassers (je Mol entstehenden dimeren Alkohols ist 1 Mol Wasser zu binden). Es kann jedoch auch ein Überschuss des Mittels angewandt werden. Bei Anwendung eines grossen Überschusses kann man es noch einmal einsetzen und gegebenenfalls im Anschluss daran frisches wasserbindendes Mittel zufügen.

Während bisher auf 2 Mol Alkohol 1 Mol Alkoholat angewandt wird oder, als Alkalimetall berechnet, 33 Äquivalenten Alkalimetall auf 100 Mol Alkohol, wird nach der vorliegenden Erfindung erheblich weniger benutzt, etwa zwischen  $\frac{3}{4}$  und  $\frac{1}{50}$ , im allgemeinen zwischen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{30}$  dieser Menge (8 bis etwa 1 Äquivalent Natrium auf 100 Mol Alkohol).

#### Beispiel 1.

542 Teile n-Butylalkohol, 2 Teile Natrium und 96 Teile etwa 80%iges gepulvertes Calciumcarbid werden in einem Druckgefäss kräftig geschüttelt. Die sich bildenden Gase, in der Hauptsache Wasserstoff neben geringen Mengen Acetylen, werden entspannt; hierbei wird die Temperatur bis auf 250° gesteigert. Nach Erreichung dieser Temperatur wird das Gemisch noch 24 Stunden lang weiter erhitzt und darauf abgekühlt. Beim Aufarbeiten werden 213 Teile <sup>completter</sup> dimerer Alkohol, 10,3 Teile <sup>von der doppelten Molekulargewichtszahl</sup> Buttersäure und 13,4 Teile <sup>erhalten</sup> dimere Säure erhalten.

Es werden 381 Teile Butylalkohol (70,3 %) umgesetzt und 161 Teile nicht umgesetzter Butylalkohol (29,7 %) wiedergewonnen. Die Ausbeute an ~~dimerem~~ <sup>butyl</sup> Alkohol beträgt 56 %, bezogen auf die umgesetzten Mengen Butylalkohol.

Arbeitet man nach dem bisherigen Verfahren mit einem Zusatz von 33 Äquivalenten Natrium auf 100 Mol Alkohol (56,2 Teile Natrium auf 542 Teile Alkohol), so erhält man 143 Teile Buttersäure, 157 Teile ~~dimeren~~ <sup>do. Alkohol aus der doppelten Molmenge Butylalkohol</sup> Alkohol und keine ~~dimere~~ Säure, d.h. es werden 438 Teile Butylalkohol (81 %) umgesetzt und 104 Teile (19 %) Butylalkohol unverändert zurückerhalten. Die Ausbeute an ~~dimerem~~ <sup>butyl</sup> Alkohol, bezogen auf den umgesetzten Alkohol, beträgt 35,8 %.

#### Beispiel 2.

864 Teile eines geradkettigen Nonylalkohols werden mit 3,8 Teilen Natrium und 85 Teilen wasserfreiem, geglühtem Kalk zusammengegeben, unter starkem Rühren langsam auf 240° erhitzt und 48 Stunden lang bei dieser Temperatur belassen. Hierbei wird ein Enddruck von 2,5 Atm. erreicht. Beim Aufarbeiten erhält man 158 Teile (30 Mol.-% des angewandten Alkohols) ~~dimeren~~ <sup>butyl</sup> Alkohol, 156 Teile (30,8 Mol.-%) Carbonsäure und 302 Teile (35 Mol.-%) nicht umgesetzten Ausgangsalkohol.

Wenn man an Stelle von Kalk feingepulvertes Calciumcarbid anwendet, erhält man 250 Teile (57,5 Mol.-% des angewandten Alkohols) ~~dimeren~~ <sup>butyl</sup> Alkohol und 39 Teile (9,3 Mol.-%) ~~mono-~~ <sup>molekulare</sup> und ~~dimere~~ Carbonsäuren. 400 Teile (46,4%) des Alkohols werden zurückerhalten.

#### Patentanspruch.

FF Verfahren zur Herstellung von höher ~~molekularen~~ Alkoholen aus niedriger molekularen Alkoholen in Gegenwart von Alkoholaten, dadurch gekennzeichnet, dass man weniger als 1 Mol Alkoholat auf 2 Mol Alkohol anwendet und in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels bei Temperaturen unterhalb 260° arbeitet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*F mit der doppelten Molmenge Butylalkohol*  
 FF Alkoholaten mit der doppelten Molmenge Butylalkohol

Abschrift

HAUPTLABORATORIUM  
Versuchsgruppe No 219

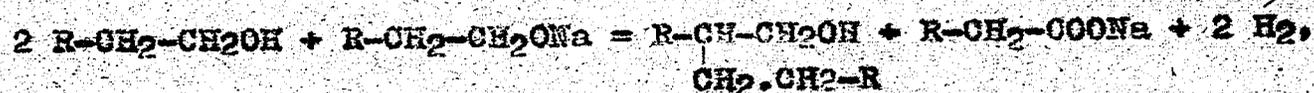
~~0000144~~  
Leuna Werke, 3.3.1945  
Dr. We./Le.

00002433

An Patentabteilung Ia, über Patentbüro Me, über Herrn Dr. Brude

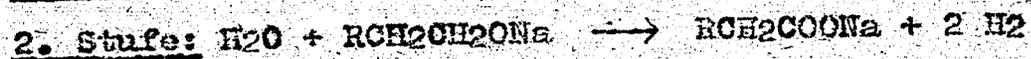
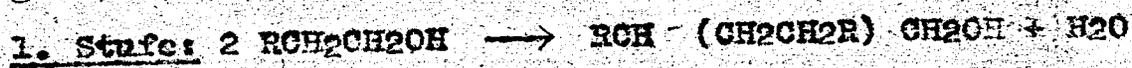
Betr.: Neuanmeldungen, Alkoholverarbeitung (Dimere Alkohole)

Wir hatten Ihnen bereits anlässlich einer früheren Besprechung in Ia Mitteilung davon gemacht, daß bei uns das Gebiet der Dimerisierung von Alkoholen zur Erzielung längerkettiger Alkohole aus kürzerkettigen bearbeitet wird. Wir haben die aus der Literatur bekannte Arbeitsweise nach "Guerbet" wesentlich verbessert. Nach Guerbet vollzieht sich die Dimerisierungsreaktion nach der Gleichung:



wonach also die Kondensation nur unter Anwendung von 33 Mol. % Natrium als Metall vor sich geht. Aus den Ausgangsalkoholen entstehen als unerwünschtes Nebenprodukt 33 % der monomeren Fettsäure.

Wir fanden nun, daß man die Menge der unerwünschten Fettsäure ganz erheblich erniedrigen kann, wenn man bedeutend weniger Alkalimetall nimmt und gleichzeitig mit einem Entwässerungsmittel arbeitet. Der Grund ist offenbar der, daß die Reaktion in zwei Stufen vor sich geht, nämlich



Wenn man also dafür sorgt, daß ein anderes, wasseraufnehmendes Mittel als Natrium zur Verfügung steht, so kann man mit wesentlich geringeren Mengen von Natrium auskommen.

Wir halten die Arbeitsweise vor allem im Zusammenhang mit unserer Synthesynthese für wichtig, bei der man geradkettige Alkohole von den verschiedensten Kettenlängen erhält, die sich wegen ihres einheitlichen Aufbaues besonders zur Herstellung von neuen kondensierten Alkoholen eignen. Die neuen Alkohole sind  $\alpha$ -substituiert, man kann sie stets als ein  $C_n$ -Alkyl -  $C_n$ -Alkanol auffassen. Im Gegensatz hierzu sind die Oxo-Alkohole, zum Teil geradkettig, zum Teil methylverzweigt und in immer geringer werdendem Maße längerkettig alkyverzweigt. Die Alkohole, die nach der vorliegenden Arbeitsweise erhalten werden, bestehen dagegen aus homogenen, gleichkonstituierten Alkoholen des oben angegebenen Typus.

~~00002434~~  
00002434

Beispiel 1:

542 Teile n-Butylalkohol wurden unter Zusatz von Natriummetall und Kalziumcarbid in den dimeren Butylalkohol mit 8 C-Atomen umgewandelt. Hierbei wurde wie folgt verfahren:

542 Teile n-Butylalkohol, 2 Teile Natrium und 96 Teile ca. 80 %iges feinstgepulvertes Kalziumcarbid wurden in einem Schüttelautoklaven zusammengebracht. Die sich bildenden Reaktionsgase, in der Hauptsache Wasserstoff neben geringen Mengen Acetylen wurden entspannt und hierbei die Temperatur bis auf 250° gesteigert. Nach Erreichung dieser Temperatur wurde das Gemisch noch 24 Stunden weitererhitzt und darauf abgekühlt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse ergab folgende Produkte:

213 Teile dimerer Alkohol C8, 10,3 Teile Buttersäure, 13,4 Teile dimerer Säure C8.

Es wurden 381 Teile Butylalkohol, d.h. 70,3 %, umgesetzt und 164 Teile Butylalkohol, also 29,7 %, als nicht umgesetzt wieder gefunden. Die Ausbeute an dimerem Alkohol beträgt 56 Gew. %, bezogen auf die umgesetzten Mengen Butylalkohol. (Versuch Nr. 35 vom 21.1.1943.)

Arbeitete man im Gegensatz hierzu nach dem Stand der Literatur mit 33 Mol. % Natrium = 56,2 Teile, so erhielt man bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse folgende Produktmengen:

143 Teile unerwünschte Buttersäure, 157 Teile des gesuchten dimeren Alkohols C8, 0,0 Teile dimere Säure C8. Es wurden demnach 438 Teile Butylalkohol (= 81 % des Einsatzes) umgesetzt und 104 Teile (= 19 Teile des Einsatzes) Butylalkohol unverändert wieder gefunden. Die Ausbeute an dimerem Alkohol, bezogen auf den umgesetzten Alkohol C4 betrug 35,8 Gew. %. (Nach Versuch Nr. 53 vom 5.3.1943.)

Beispiel 2:

864 Teile eines geradkettigen C9-Alkohols wurden auf folgende Weise in dimere Form übergeführt:

In einem Glaskolben wurden die 864 Teile Alkohol mit 3,8 Teilen Natrium und 85 Teilen wasserfreien, geblühten Kalks zusammengegeben, unter starkem Rühren langsam auf 240° erhitzt und 48 Stunden lang bei dieser Temperatur belassen. Hierbei wurde ein Enddruck von 2,5 ata erreicht. Bei der Aufarbeitung wurden folgende Produktmengen gefunden:

~~00001846~~

00002435

158 g = 30 Mol. % des Umsatzes dimerer C9-Alkohol  
156 " = 30,8 " " " " Carbonsäure C9  
302 " = 35 " " " Alkoholeinsatzes wurden als nicht umgesetzt  
C9-Alkohol wiedergefunden.

(Nach Versuch Nr. 30, Me 245.)

Beispiel 3:

Die gleiche Menge eines Alkohols, wie er in Beispiel 2 beschrieben wurde, wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen der Dimerisierung unterworfen. An Stelle von wasserfreiem Kalk wurde jetzt feingepulvertes Kalziumcarbid in entsprechender Menge angewandt. Hierbei ergaben sich bei der Aufarbeitung die folgenden Mengen an Reaktionsprodukten:

400 g = 46,4 % des Einsatzes an nichtumgesetztem C9-Alkohol  
250 " = 57,5 Mol. % des Umsatzes dimerer C9-Alkohol  
99 " = 9,3 " " " " Carbonsäuren C9 + C18.

00002436

~~00001812~~

85-

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14450 Rh/Hö

Ludwigshafen a.Rh., den 2. November 1943.

Verfahren zur Dehydrierung gasförmiger  
Kohlenwasserstoffe.

---

Die Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, die z.B. nach der Formel  $C_4H_{10} \longrightarrow C_4H_8 + H_2$  verläuft, lässt sich im Laboratorium ohne weiteres mit einfachen Mitteln durchführen. Es ist dabei leicht möglich, die für die endotherme Reaktion notwendige Wärme in den Reaktionsraum, z.B. ein Quarzrohr, einzuführen.

Versucht man nun, diese Umsetzung in grosstechnischem Maßstab durchzuführen, so zeigt sich, dass die Zuführung der nötigen Wärme erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Nach den bei anderen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen gesammelten Erfahrungen konnte man nicht daran denken, die Wärme wie bei Laboratoriumsvorrichtungen durch die Wand des Reaktionsgefäßes einzuführen. Es waren dabei lästige Zersetzungen des Ausgangsstoffes oder der Produkte durch die zum Einbringen der Wärme erforderliche Überhitzung der Wand oder durch die spezifische Wirkung des Wandmaterials zu erwarten. Um letztere Wirkung auszuschalten, hat man vorgeschlagen, durch Zusätze, wie Schwefelwasserstoff, dafür zu sorgen, dass die innere Gefäßwand mit einem schützenden Überzug versehen wird. Dies hat aber den Nachteil, dass die Produkte durch diese Zusätze in einer Weise verunreinigt werden, dass es sehr umständlicher und kostspieliger Mittel bedarf, um die bei der Weiterverarbeitung störenden Schwefelverbindungen zu entfernen.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat man in der Technik bisher die für die Umsetzung notwendige Wärme nicht durch die Gefäßwand, sondern auf anderem Wege in den Reaktionsraum eingebracht. Man bediente sich z.B. ausgemauerter Schachtöfen, in denen der Katalysator fest angeordnet war und denen die Wärme durch entsprechendes Erhitzen der Ausgangsgase zugeführt wurde. Die Verwendung einer solchen Vorrichtung hat zwar den Vorteil, dass weder bei der Dehydrie-

zung noch bei der in bestimmten Zeitabständen erforderlichen Regenerierung des Katalysators ein störender Einfluss metallischer Gefässwände auftritt, sie erfordert aber ein verhältnismässig starkes Aufheizen der Ausgangsgase über die Spalttemperatur, was besonders bei der Dehydrierung von Propan und Butan, die Temperaturen bis etwa  $600^{\circ}$  erfordert, ein so starkes Vorheizen nötig macht, dass Zersetzungen der Ausgangsstoffe unvermeidbar sind. Ausserdem ist es bei diesem Verfahren nicht möglich, die Temperatur im Umsetzungsraum so zu regeln, dass der Katalysator auch an den Stellen, an denen er schon einen nennenswerten Teil seiner Wirksamkeit verloren hat, noch eine genügend rasche Umsetzung bewirkt. Man kann die Temperatur nicht, wie es wünschenswert wäre, mit abnehmender Wirksamkeit des Katalysators ansteigen lassen, es muss vielmehr in Kauf genommen werden, dass die Temperatur in der Richtung des Gasdurchtritts langsam fällt. Eine wirtschaftliche Ausnutzung des gesamten Katalysators ist also bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

Ein anderer Weg, der über die Schwierigkeiten der Wärmezufuhr bei der Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe hinweghelfen soll, besteht darin, den Katalysator langsam durch den Dehydrierofen zu bewegen und ihn dann ausserhalb des Reaktionsraumes durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen zu regenerieren. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, die eine solche Durchschleusung des Katalysators mit sich bringt, hat das Verfahren den Nachteil, dass der Katalysator auf dem Weg vom Regenerierofen zum Reaktionsgefäss leicht Wasser aus der Luft aufnimmt und, wenn er wieder voll wirksam sein soll, getrocknet werden muss.

Es wurde nun gefunden, dass man gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ihre Mischungen entgegen den bisher bestehenden Vorurteilen in einfacher Weise katalytisch dehydrieren kann und dass dabei erheblich bessere Ausbeuten erzielt werden als bei den bisher in der Technik angewandten Verfahren, wenn man die Ausgangsstoffe bei Temperaturen zwischen  $450$  und  $600^{\circ}$ , insbesondere zwischen  $500$  und  $580^{\circ}$ , durch von aussen beheizte, mit schwer reduzierbaren Metalloxyden beschickte Rohre leitet und beim Nachlassen der Wirksam-

00002438

~~00001319~~

- 3 -

O.Z. 14450

keit des Katalysators diesen durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert.

Diese Arbeitsweise ermöglicht es im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, die für die Umsetzung notwendige Wärme in solcher Weise zuzuführen, dass der jeweiligen Beschaffenheit des Katalysators entsprochen wird. Die Verwendung rohrförmiger Reaktionsräume gestattet es, innerhalb der einzelnen Betriebsperioden die Temperatur so zu regeln, dass der der Eintrittsstelle zunächst liegende Teil des Katalysators weniger stark erhitzt wird als der an der Austrittsstelle der Gase liegende, sodass die Reaktionsgeschwindigkeit während der ganzen Periode etwa die gleiche bleibt. Eine solche Temperaturregelung lässt sich dann besonders vorteilhaft durchführen, wenn die Wärme durch ein heisses Gas den Reaktionsrohren zugeführt wird. Man kann dabei durch Einbau von Schikannen in den Heizgasweg und durch zusätzliche Brenner jeden gewünschten Temperaturverlauf einstellen. Durch Anbringen von Leitblechen in den Reaktionsrohren wird für eine gleichmässige Wärmeverteilung in horizontaler Richtung gesorgt.

Während es zweckmässig ist, während der einzelnen Dehydrierperioden die für die verschiedenen Teile des Reaktionsraumes als günstig erkannten Temperaturen unverändert zu lassen, empfiehlt es sich, von Periode zu Periode bei Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators die Temperaturen zu erhöhen.

Die Reaktionsrohre haben zweckmässig eine lichte Weite von etwa 20 bis 150, vorteilhaft 50 bis 100 mm, und eine Länge von höchstens 10 m, vorteilhaft höchstens 5 m. Es hat sich gezeigt, dass bei weiteren und längeren Rohren die Wärmezuführung zum Katalysator erheblich schwieriger ist und Überhitzungen der Ofenwand schwer zu vermeiden sind. Die Rohre werden zweckmässig aus Sonderstählen, z.B. aus Chromstählen, insbesondere siliciumhaltigen, hergestellt.

Nach Betriebsperioden von höchstens etwa 20, vorteilhaft 4 bis 8 Stunden, wird der Katalysator durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert. Die Dehydrierperioden werden so kurz gewählt, dass der Katalysator nur in dem Masse unwirksam wird, dass er durch Regenerieren bei einer nicht oder nicht wesentlich über der Temperatur der vorhergehenden Dehydrierperiode liegenden Temperatur erneuert werden kann. In der Regel ist es

Bag Tag

3043, -30/4.02

./.