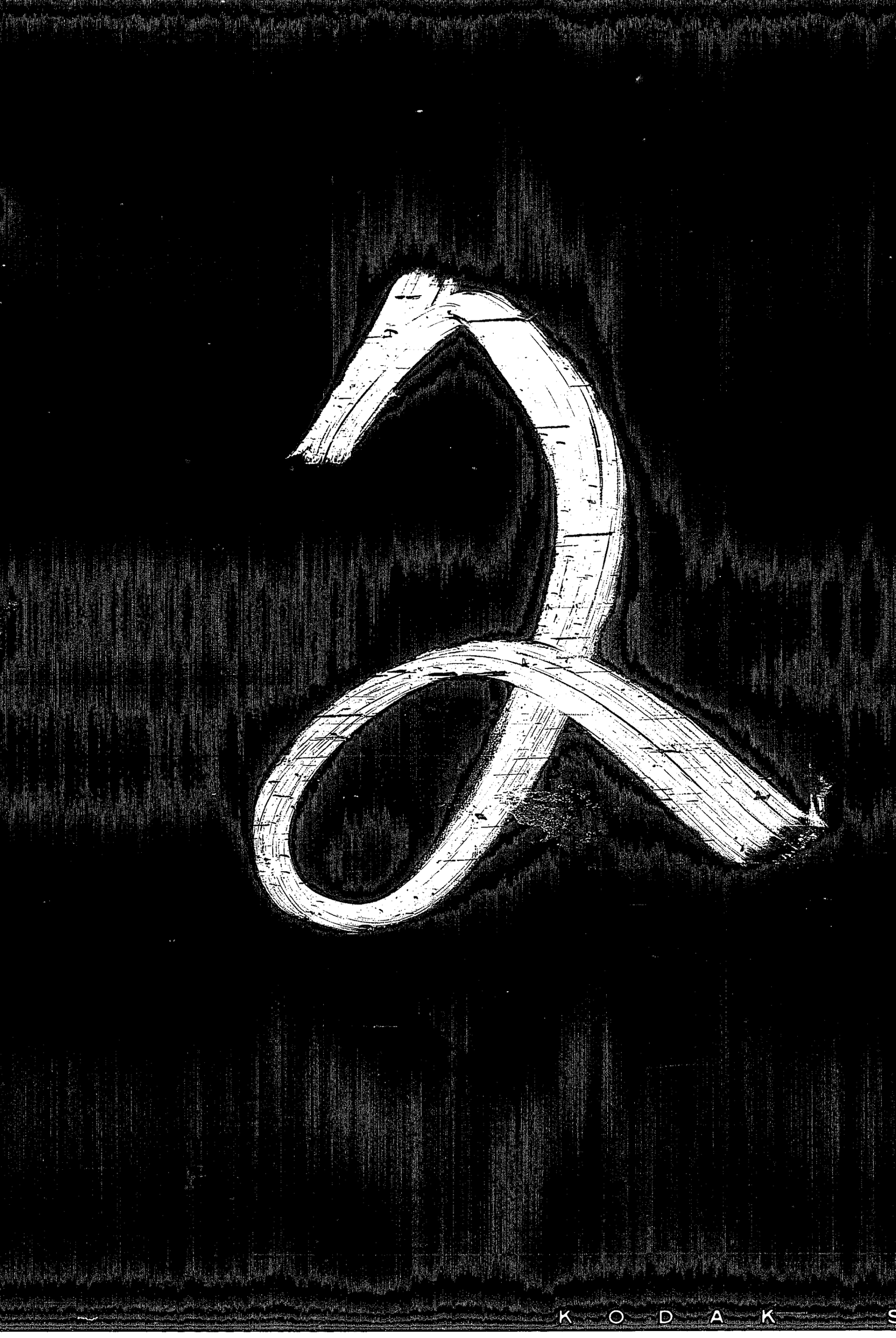
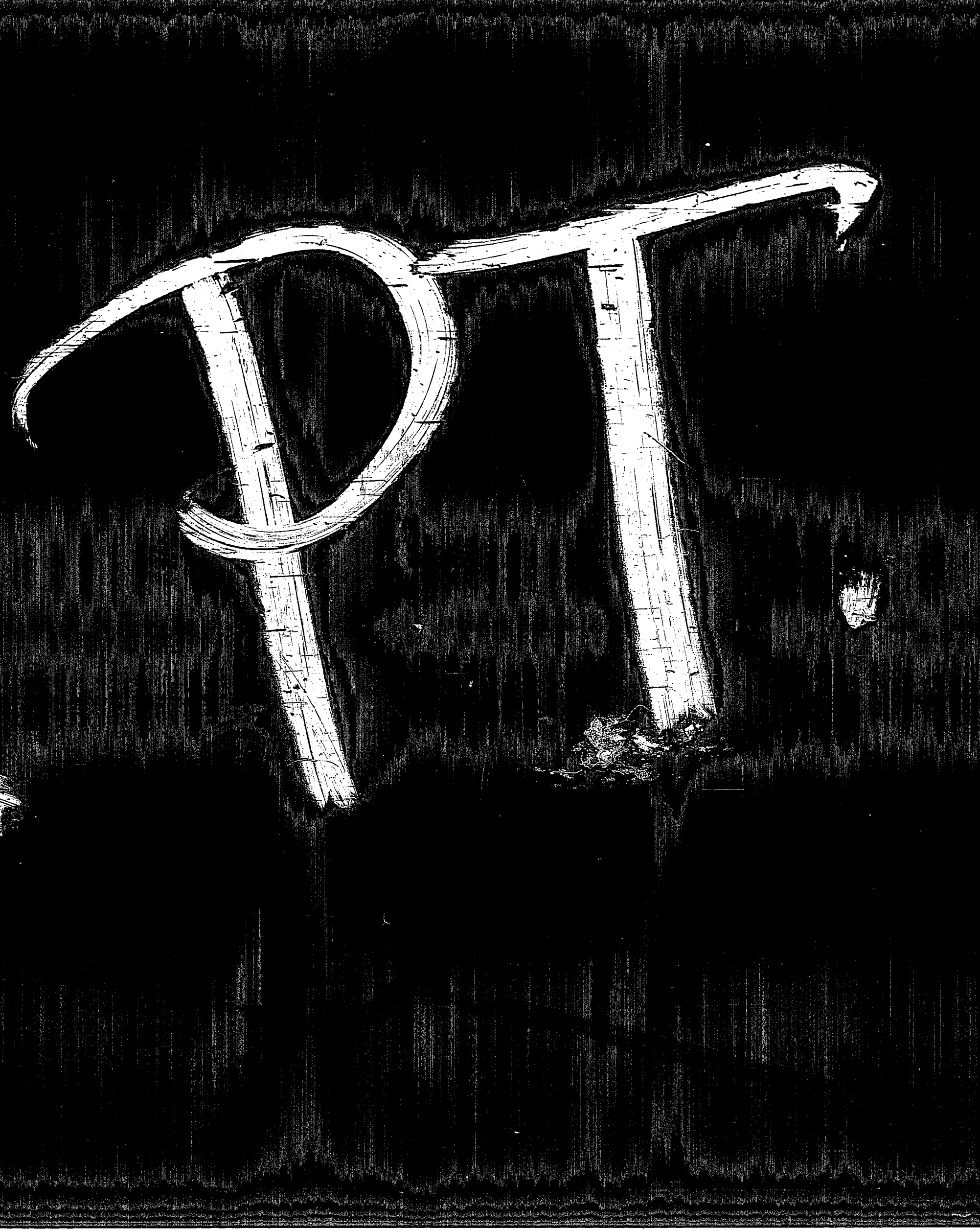
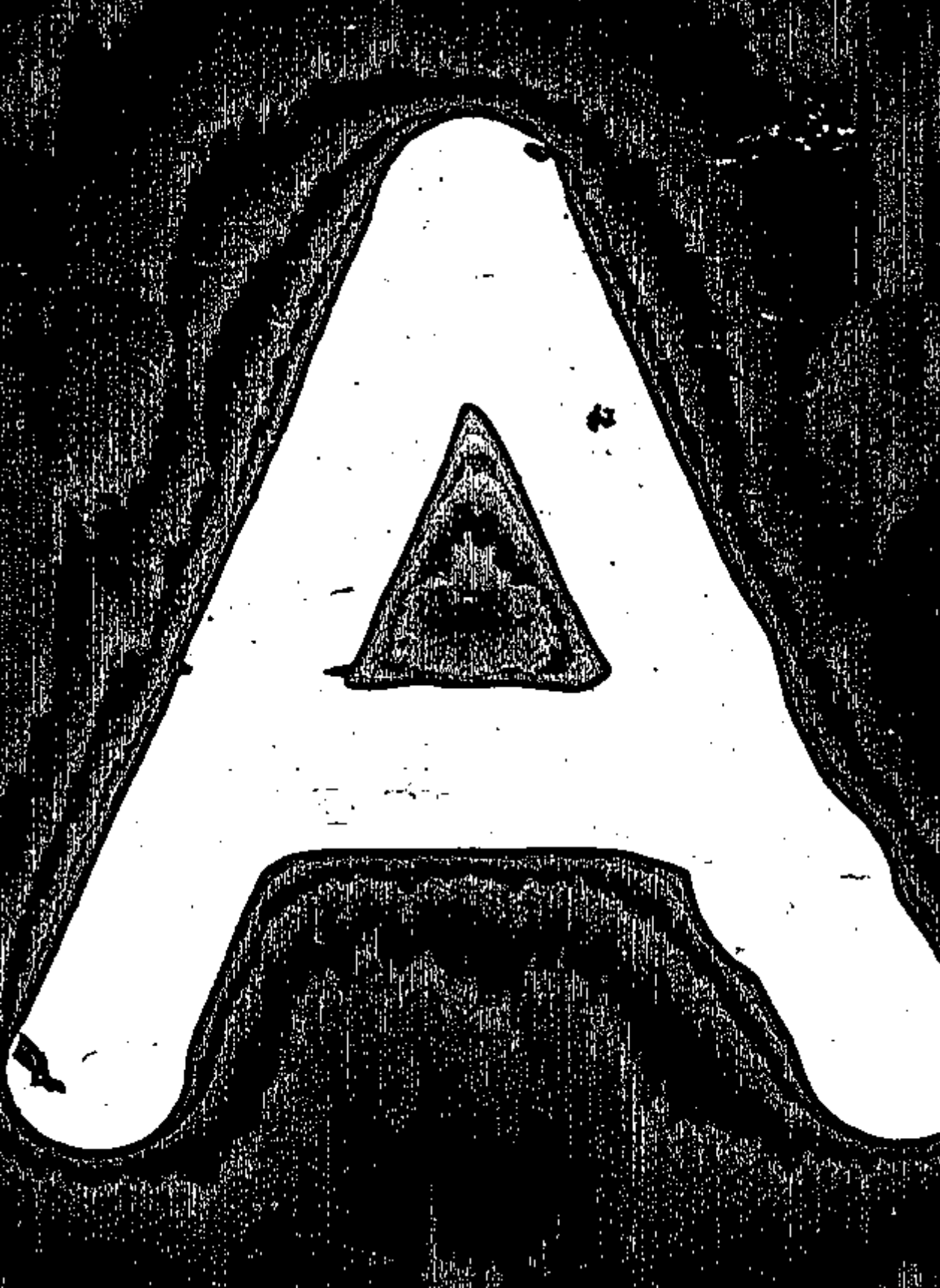

KODAK






SER


IES



PHOTOGRAPHED

NAVY 100

MICROFILM

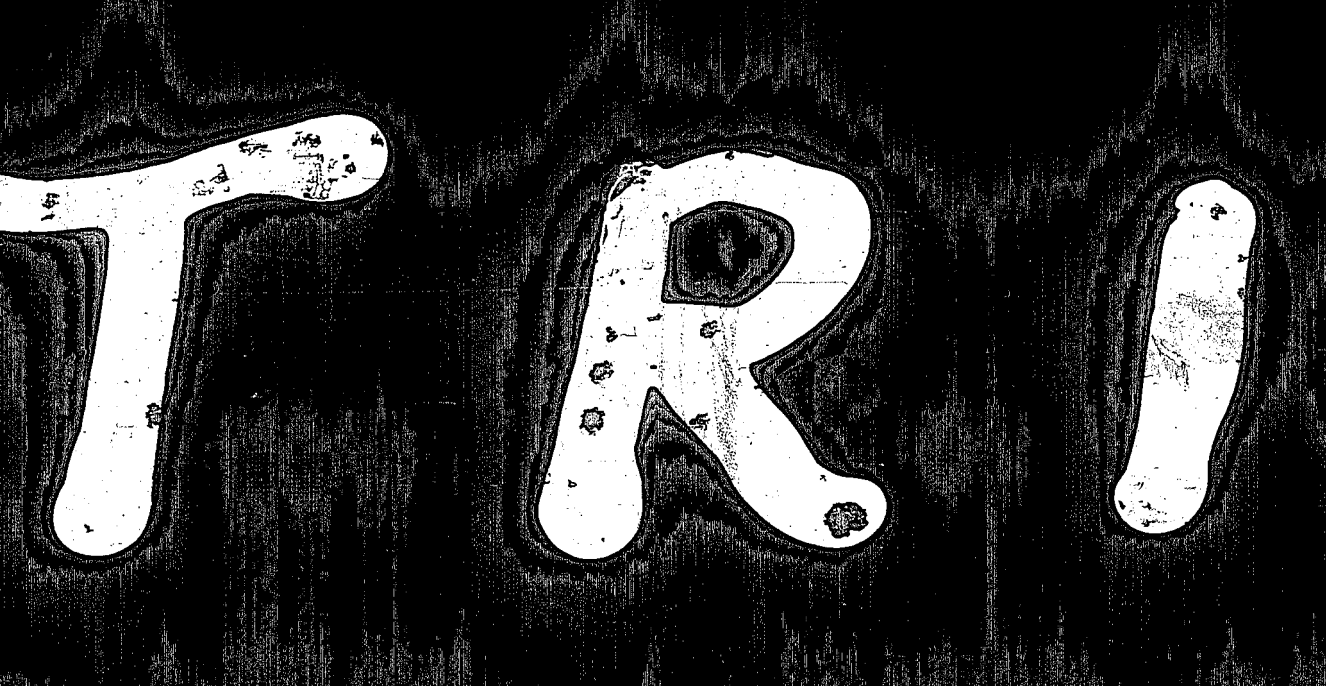
SECTI

K O D A K

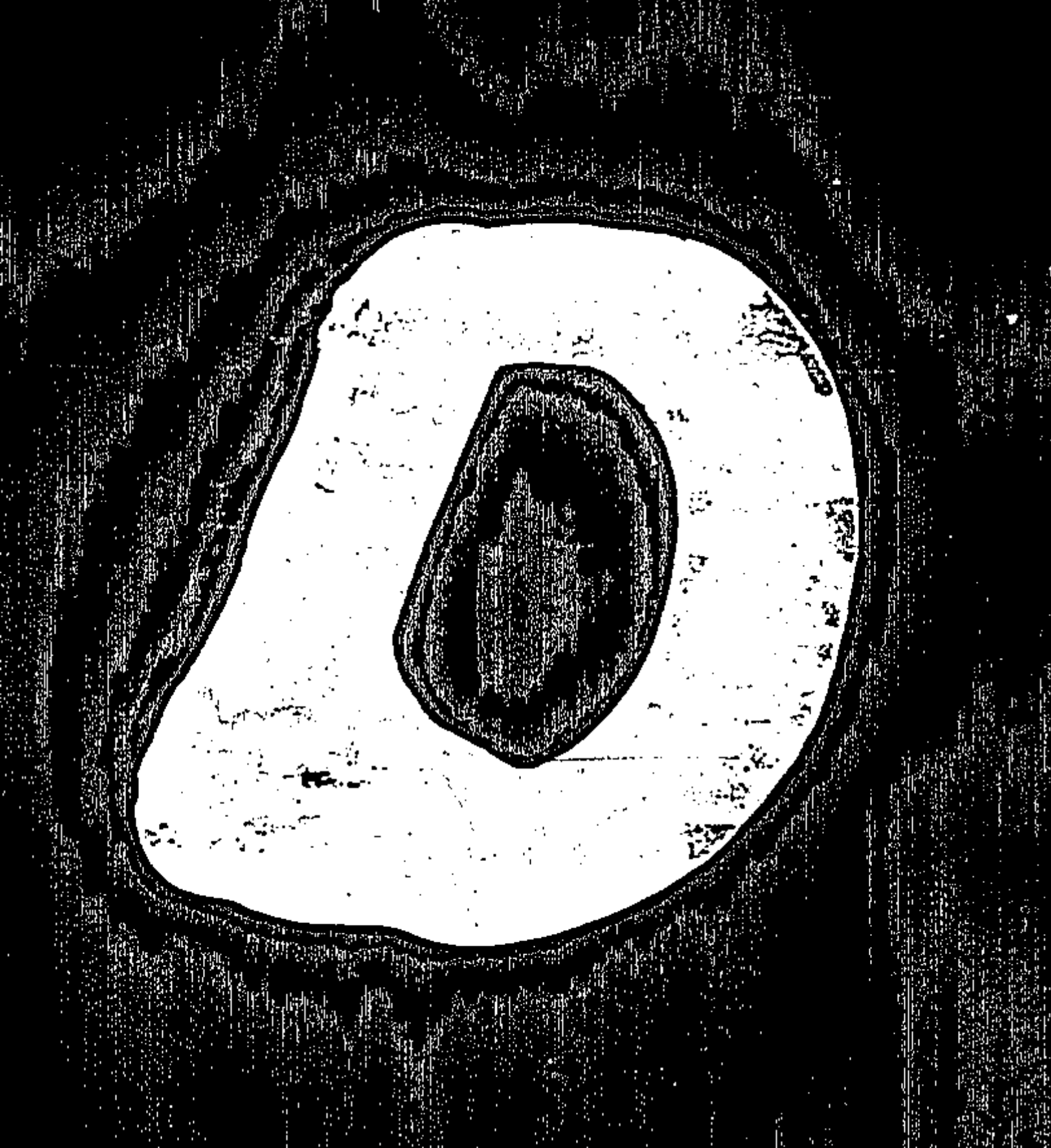
BY

TION


RES


TRI





NPA 17

START

CODE DESIGNATIONS AND ROLL NUMBER

32

SENDING STATION CODE DESIGNATION	ROLL NUMBER	RECEIVING STATION CODE DESIGNATION
(A)		

DATE PHOTOGRAPHED

2 AUGUST 1945

I. G. Ludwigshafen
Technische Abteilung

2078-174
80/403

An
Herrn Obering.Dr. Penzig

1740014 49

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
				TA/TPr.Op.471 Wt.	18.3.1944 Wl.

Betreff **Untersuchung von Zusätzen von S3-Proben**

Im Anschluß an die Versuche zwecks Verbesserung des Klopfverhaltens von S3 (s.Schr.v.3.d.M.), wurden noch folgende zwei Zusätze untersucht:

1. Tri-n-Butylborat 1 Vol.%
2. Zinntetrabutyl 1 Vol.%
   (Angaben von Dr.Dimroth)

Damit wurden im IG-Prüfmotor mit Einspritzung folgende Oktanzahlen ermittelt:

1. S3 + 1 Vol.% Tri-n-Butylborat MOZ 66,5
2. S3 + 1 Vol.% Zinntetrabutyl " 66,0.

Dabei muß erwähnt werden, daß die Probe S3 nur eine Oktanzahl von 65 ergab, während eine S3-Probe neuerer Sendung eine MOZ von 68 lieferte. Die Probe älterer Sendung war vor einiger Zeit mit 68 ermittelt worden. Demnach müßten die Klopfeigenschaften sich bei der älteren Probe verschlechtert haben.

Sachbearbeiter
ESB Abteilung

./.

2546-20M-462
P 0267

Schließlich wurden einer S1-Probe 25 Vol.% Aceton zugesetzt. Diese Mischung ergab eine MOZ von 78, also eine recht gute Verbesserung des Klopfverhaltens. Dabei wäre noch zu erwähnen, daß diese Mischung bei einem Heizwert des Acetons von 6 900 kcal/kg, und einem theoretischen Luftbedarf von 9,65 kg/kg, einen Luftheizwert von etwa [illegible] kcal/kg ergibt. Die S1-Acetonmischung weist zu dem besseren Klopfverhalten noch einen etwa 15% höheren Luftheizwert als S3 auf.

Technischer Prüfstand Oppau

160

I. G. Ludwigshafen
Technische Abteilung

2078-175
30/4.03

An
Herrn Dr. Penzig

175001451

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
				TA/TPr.Op.471 Kö.	9.2.1944 Wl.

Betreff Kraftstoffprüfung

Die Ergebnisse der Versuche am IG-Prüfdiesel sind auf den beiliegenden Kurvenblättern zusammengestellt. Es wurden folgende Cetanzahlmessungen durchgeführt:

1. Mischungen von S2 und R 300 (in den Mischungsverhältnissen 0 bis 100 %)
2. Mischungen von S3 und R 300 (in den Mischungsverhältnissen 0 bis 100 %)
3. Mischungen von S2 und Versuchskraftstoff V (in den Mischungsverhältnissen 0 bis 100 %)
4. Mischungen von S3 und Versuchskraftstoff V (in den Mischungsverhältnissen 0 bis 100%)
5. Zusätze von Hö SR zu R 300
6. Zusätze von Hö SR zu D 688 (Flugdieselöl)
7. Zusätze von Hö SR zu Versuchskraftstoff V

Es sollte jeweils der Cetanzahlverlauf in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bestimmt werden.

./.

101

2399-5M-453

Die Zusatzstoffe S2 und S3 waren in ihrem Zündverhalten praktisch gleich. Ihre Zündwilligkeit beträgt 15 CaZ. Mit Zusätzen bis 30% tritt entgegen der Mischungsregel keine Verringerung der Zündwilligkeit ein, sondern Zusätze bis 25% ergeben sogar eine Steigerung der Zündwilligkeit des Grundkraftstoffs.

Mit dem Zusatzstoff Hö SR war bis 5% Zumischung zum Grundkraftstoff eine beträchtliche Cetanzahlerhöhung zu beobachten. Die Steigerung der Cetanzahl ist umso größer, je höher die Ausgangscetanzahl des Grundkraftstoffs ist.

Es wurde die Cetanzahl maximal erhöht:

Bei Kraftstoff V von CaZ 22 um 25 CaZ auf 47 CaZ,
bei Kraftstoff D 688 von CaZ 52 um 53 CaZ auf 105 CaZ,
bei Kraftstoff R 300 von CaZ 174 um 100 CaZ auf 274 CaZ.

Mit Kraftstoff R 300 und Zusatz von Hö SR wurde beobachtet, daß die Verbrennung war ziemlich unregelmäßig. Da der Einspritzbeginn regelmäßig blieb, liegt dies offensichtlich nicht an einem Hängenbleiben der Düse, z.B. durch Verpichung, sondern es scheinen bereits Vorreaktionen in der heißen Düse aufzutreten.

Technischer Prüfstand Oppau

Döhlen.

Die Zusatzstoffe S2 und S3 waren in ihrem Zündverhalten praktisch gleich. Ihre Zündwilligkeit beträgt 15 CaZ. Mit Zusätzen bis 30% tritt entgegen der Mischungsregel keine Verringerung der Zündwilligkeit ein, sondern Zusätze bis 25% ergeben sogar eine Steigerung der Zündwilligkeit des Grundkraftstoffs.

Mit dem Zusatzstoff Hö SR war bis 5% Zumischung zum Grundkraftstoff eine beträchtliche Cetanzahlerhöhung zu beobachten. Die Steigerung der Cetanzahl ist umso größer, je höher die Ausgangscetanzahl des Grundkraftstoffs ist.

Es wurde die Cetanzahl maximal erhöht:

Bei Kraftstoff V	von CaZ 22	um	25 CaZ	auf	47 CaZ,
bei Kraftstoff D 688	von CaZ 52	um	53 CaZ	auf	105 CaZ,
bei Kraftstoff R 300	von CaZ 174	um	100 CaZ	auf	274 CaZ.

Mit Kraftstoff R 300 und Zusatz von Hö SR wurde beobachtet, daß die Verbrennung war ziemlich unregelmäßig. Da der Einspritzbeginn regelmäßig blieb, liegt dies offensichtlich nicht an einem Hängenbleiben der Düse, z.B. durch Verpichung, sondern es scheinen bereits Vorreaktionen in der heißen Düse aufzutreten.

Technischer Prüfstand Oppau

Döhlen.

182

2078-176
30/4,03

176001453

Reichsluftfahrtministerium
Abtlg. GL/A-M

Berlin W 8.
Leipzigerstraße 7

TA/TPr.Op 471.Pe. 4.2.1944.L.

Peroxyd.

Unsere Versuche, ein Peroxyd zur Verbesserung vo von Dieselölen herzustellen, haben zu einem gewissen Abschluß geführt. Es ist ein Verfahren zur Darstellung in technischem Maßstab ausgearbeitet worden, das nicht gefährlicher ist als eine Nitrierung. Die Zündwilligkeit wird je Prozent Zusatz um etwa 10 Cetanzahlen verbessert. Metalle werden schwach angegriffen, es tritt jedoch nach einiger Zeit Passivierung ein.

Weitere Versuche können nur den Sinn haben, eine Erprobung in größerem Maßstab durchzuführen, wobei die Aufstellung einer kleinen technischen Anlage notwendig sein würde. Wir bitten uns mitzuteilen, ob Sie hieran Interesse haben, damit wir Ihnen einen Auftrag anbieten können. Wie wir von unserer Abteilung Hochdruckversuche erfahren,

b.w.

ist die ursprünglich gedachte Anwendung auf ein Dieselöl mit tiefem Stockpunkt dadurch hinfällig geworden, daß die Anforderungen an dieses Dieselöl in Bezug auf Zündwilligkeit ermäßigt worden sind. Die Durchführung von Versuchen in größeren Ausmaßen würde also wohl voraussetzen, daß noch weitere Anwendungsmöglichkeiten bekannt sind.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

gez. i. V. Wilke

2078-17a
30/4.03

17 001455

Reichsluftfahrtministerium,
Abtlg.GL/A-M II B,

Berlin W 8.
Leipzigerstraße 7

Az.85,GL/A-M II B 12.4.1943. TA/TPr.Op 471.Pe. 28.7.43.L.

Peroxyde.

Von unserer Abteilung Hochdruckversuche ist jetzt wieder eine größere Probe von Dieselöl mit hohem spezifischem Gewicht hergestellt worden, sodaß die von Ihnen angeregten Versuche mit Peroxydzusätzen beginnen können. Die Versuche müssen zeigen, ob das Peroxyd in dem betreffenden Öl beständig ist, bezw. welche Maßnahmen notwendig sind, um das Öl geeignet zu machen. Erst wenn diese Grundlagen vorliegen, kann ermittelt werden, ob dieser Weg der Cetanzahlverbesserung in großtechnischem Maßstab durchführbar ist.

Wir hoffen Ihnen bald von den Ergebnissen unserer ersten Versuche berichten zu können.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

i.V. gez. Lucas gez. ppa Pauerstein

2078-176
30/4.03

176001453

Reichsluftfahrtministerium
Abtlg. GL/A-M

Berlin W 8.
Leipzigerstraße 7

TA/TPr.Op 471.Pe. 4.2.1944.L.

Peroxyd.

Unsere Versuche, ein Peroxyd zur Verbesserung vo von Dieselölen herzustellen, haben zu einem gewissen Abschluß geführt. Es ist ein Verfahren zur Darstellung in technischem Maßstab ausgearbeitet worden, das nicht gefährlicher ist als eine Nitrierung. Die Zündwilligkeit wird je Prozent Zusatz um etwa 10 Cetanzahlen verbessert. Metalle werden schwach angegriffen, es tritt jedoch nach einiger Zeit Passivierung ein.

Weitere Versuche können nur den Sinn haben, eine Erprobung in größeren Maßstab durchzuführen, wobei die Aufstellung einer kleinen technischen Anlage notwendig sein würde. Wir bitten uns mitzuteilen, ob Sie hieran Interesse haben, damit wir Ihnen einen Auftrag anbieten können. Wie wir von unserer Abteilung Hochdruckversuche erfahren,

b.w.

ist die ursprünglich gedachte Anwendung auf ein Dieselöl mit tiefem Stockpunkt dadurch hinfällig geworden, daß die Anforderungen an dieses Dieselöl in Bezug auf Zündwilligkeit ermäßigt worden sind. Die Durchführung von Versuchen in größeren Ausmaßen würde also wohl voraussetzen, daß noch weitere Anwendungsmöglichkeiten bekannt sind.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

gez. i. V. Wilke

176001456

I. G. Ludwigshafen
Technische Abteilung

2078-176
30/4.03

An

Herrn Dipl.Ing.Penzig

1 Ø Herrn Dr.Roth
1 Ø Herrn Dipl.Ing.Köhler

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
			TA/TPr.Op 471	Dr.Ro.	22.5.1943.L.

Betreff: Peroxyde aus Phenolen als Rohstoff (Cyclohexan- u.Cyclohexanon-peroxyd.

Es hat sich herausgestellt, daß Cyclohexan-peroxyd uns schon unter Decknamen von Dr.Becke übergeben wurde, aber wegen Koksbildung in der Düse abgelehnt wurde. Auch war die Wirkung der Präparate schlecht.

Cyclohexanonperoxyd ist schwer löslich (15 g/Ltr.) und wenig beständig. Die abgeschiedenen Kristalle waren am nächsten Tage breiig. Die Cetanzahl einer Lösung nahm nach 3 Stunden 50° von 62 auf 59 ab. Vor dem Zusatz war sie 52.

Wenn auch Methylcyklohexanon-peroxyd löslicher ist und eine Mischung beider Ketone größere Gehalte an Peroxyd erlauben würde und vielleicht auch in anderen Ölen die Löslichkeit höher wäre, so ist die Beständigkeit zu gering.

1 r 2

16.4.43 N IV 637

Oberkommando des Heeres
-Ch H Rüst u.
(Befehlshaber des Ersatzheeres)

Techn. Prüfst.
16. APR. 1943
Erl. .....

Berlin W 35, den 14. April 1943
Tirpitzufer 72-76
Fernsprecher: Ortsverkehr 31 0012 App.
Fernverkehr 31 0016 515

85 d 1012 Wa Prüf 6(IVa)
Bb.Nr. 2365.3.43

(Bitte in der Antwort vorstehendes Geschäftszeichen, das Datum und kurzen Inhalt anzugeben)

2078-176
17-01457
B01402

An die
I.G.Farbenindustrie A.-G.
Ludwigshafen/Rhein

Vorg.: Dort.Schrb.TA/TPr.Op 471 Pe.vom 23.3.43.
Betr.: Erzeugung von Peroxyden.

Das Oberkommando des Heeres-Ch H Rüst u.BdE-(Wa Prüf 6) ist an der Herstellung von Zündbeschleunigern für Dieselkraftstoffe im Himblick auf die Zumischung zum Sonderdieselkraftstoff I interessiert. Es wird vorgeschlagen, in der techn.Abt.der I.G.Farbenindustrie Untersuchungen über Cetanzahlerhöhung, Lagerfähigkeit,Korrosion,Verkokung usw. mit Sonderdieselkraftstoff I, der Peroxyde enthält, durchzuführen. Die Versuche sind nur mit solchem Peroxyd von praktischem Interesse, deren Erzeugung in genügenden Mengen möglich ist.

Im Auftrage

175

Ø Herrn Dr. Roth

176001458

2078-176
30/4.43

TA/TPr.Op 471.Pe. 23.3.1943.L.

Peroxyd.

Ein sehr wirksames Mittel zur Verbesserung der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen sind die Peroxyde. Es sind hier zahlreiche Stoffe bekannt geworden, die aber anscheinend keine umfangreiche Anwendung gefunden haben, sei es, daß sie den Ansprüchen nicht genügten, sei es, daß kein Bedarf vorlag. Im Rahmen chemischer Entwicklungsarbeiten ergeben sich immer wieder Möglichkeiten, Peroxyde verschiedenster Art herzustellen und wir bitten Sie, uns anzugeben, ob Ihrerseits ein Interesse an derartigen Stoffen besteht, da nur dann eine Entwicklungsarbeit in dieser Richtung aufgewandt werden kann. Gegebenenfalls bitten wir uns mitzuteilen, für welche Zwecke derartige Peroxyde benötigt werden und welche Öle damit verbessert werden sollen.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.
ppa Poeverlein gez. i. V. Wilke

Reichsluftfahrtministerium
Abteilung GL/A-M,
z.Hd.v.Herrn Fl.Stabsing.Adam,
Berlin W 8.
Leipzigerstraße 7

2) Heerewaffenamt Wa Prüf 6 IVa,
z.Hd.v.Herrn Dr.Hagemann,
Berlin-Charlottenburg, Jebenstr.1.

3) Oberkommando der Kriegsmarine
z.Hd.v.Herrn Marinebaurat Rau,
Berlin W 35. Tirpitzufer 72-76

2078-176

173001459

30/4.03

K II Wf Nr.1876/43 2.4.43
geh.

Peroxyd.

TA/TPr.Op 471.Pe. 8.April 194

Geheim!

Wir danken Ihnen bestens für Ihre Auskunft über Zusatzmittel zu Ölen und stimmen mit Ihnen darin überein, daß bei Heizölen eine wesentliche Wirkung nur durch Zusatz von ausgesprochenen Sauerstoffträgern erzielt werden kann.

Peroxyde haben wohl nur Aussicht, eine Verbesserung von Ölen zu erzielen, die in Motoren verwendet werden sollen. Auch wir haben die Erfahrung gemacht, daß die meisten Peroxyde bei schlechten Dieselölen zwar die Zündwilligkeit verbessern, gleichzeitig aber auch unerwünschte Ausfällungen verursachen. Sollte Ihnen die Angelegenheit jedoch als wichtig erscheinen, so sind wir gerne bereit, verschiedene Peroxyde in dieser Richtung zu prüfen. Hierzu wäre es notwendig, ein Öl anzuwenden, wie es bei Ihnen tatsächlich für Dieselbetrieb in Frage käme. Wir bitten Sie, uns gegebenenfalls eine Probe von 50 Ltr. zuzusenden.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. ppa Poeverlein

gez. i.V. Wilke

Oberkommando der Kriegsmarine
z.Hd.v.Herrn Marinebaurat Rau,

Berlin W 35.
Tirpitzufer 72-76

175

15. 4. 43. V. 1 1031

Der Reichsminister der Luftfahrt und Oberbefehlshaber der Luftwaffe

Berlin W 8, den 12. ~~April~~ 1943
Leipziger Straße 7
Tel.-Adr.: Reichsluft Berlin
Fernsprecher: Ortsverkehr: 520024, 218241, 120047
Fernverkehr: 218011
Hausapparat: 4302

Ch. Prüfst.
15. APR. 1943
Erl. .....

Z.: 80 GL/A-M II B

(In der Antwort bitte vorstehendes Geschäftszeichen, Datum und kurzen Inhalt angeben)

2078-176
30/4.03

An
I.G. Farbenindustrie A.-G.,
Ludwigshafen/Rhein

Betr.: Peroxyde.
Bezug: Ihr Schr. v. 23.3.43. EA/TPr.Op 471.Pe.

An der Erprobung von wirksamen Mitteln zur Verbesserung der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen besteht grundsätzliches Interesse. Die Verwendung geeigneter Peroxyde in Verbindung mit dem synthetischen Dieselkraftstoff Lu 2, der s.Zt. von der Abt. Hochdruckversuche benutzt wurde, und dessen Zündwilligkeit nicht ganz den Anforderungen entsprach, wäre in diesem Zusammenhang zu behandeln. Sie werden gebeten, laufend über die Ergebnisse Ihrer Versuche mit verschiedenen Peroxyden zu berichten.

176001460

Im Auftrag

174

Techn. Prüfst.
7. APR. 1943
Erl.

7. APR. 1943

17b001461

Oberkommando der Kriegsmarine

Berlin W 35, den 2. April 1943
Tirpitzufer 72/76
Fernsprecher: Ortsverkehr 21 82 81
Fernverkehr 21 83 81

KII Wf Nr. 1876/43 geh.

(Bitte in der Antwort vorstehendes Geschäftszeichen, das Datum und kurzen Inhalt anzugeben.)

2078-176
30/4.03.

An
Fa. I.G. Farbenindustrie AG.
Ludwigshafen am Rhein

Betr. : Peroxyd
Vorg. : Ihr Schreiben TA/TPr.Op 471.Pe. v.2.2.1943.

Die Kriegsmarine verwendet eine Reihe von Heizölen, die nicht den Ansprüchen an Zündwilligkeit vollauf genügen. Es handelt sich dabei meistens um Öle, die durch höheren Asphaltgehalt gekennzeichnet sind. Da in den bei der Marine benutzten Kesseln nur ein kleiner Verbrennungsraum zur Verfügung steht, gelingt es nicht immer, diesen Asphalt zu verbrennen, sodass sich dieser an den Rohren abgesetzt bzw. unverbrannt durch den Rauchfang entfernt. Ausserdem bilden sich sehr gerne Koksansammlungen am Boden des Kessels.

Wie Marinebaurat Rau schon beim letzten Besuch auseinandergesetzt hat, besteht Anlaß zu der Vermutung, dass ein Zusatz eines öllöslichen Sauerstoffträgers eine restlose Verbrennung auch solcher schwerverbrennlichen Anteile ermöglichen wird.

Selbstverständlich hat die Marine Interesse an derartigen Zusatzstoffen, die aber öllöslich sein müssen und nicht allzu labil sein dürfen.

Die verschiedensten Zusatzstoffe zu zündunwilligen Dieselölen sind bei der Kriegsmarine schon erprobt worden. Es hat sich aber immer wieder gezeigt, daß sie für Marinezwecke nicht brauchbar sind, da mit ihrer Verwendung Schlammbildung und andere unangenehme Folgeerscheinungen verbunden sind.

Sollten

Sollten Sie auf diesen Gebieten irgendwelche bisher nicht gekannte Zusatzstoffe gefunden haben, bittet das OKM um deren Bekanntgabe, um eventuell Versuche im Kessel und im Motor vornehmen zu können.

Im Auftrage
gez. Reinhardt

I. G. Ludwigshafen

Hauptlaboratorium

2078-177

30/4.03

An

Technischer Prüfstand Oppau

Herrn Dr. Penzig

„Geheime Kommandosache"

17700 1463

398/44

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh. -
				Dr. Hau/Sch.	14. April 1944.

Betreff: Mikrobrennkammerversuche.

Unter Bezugnahme auf die Ihnen übersandte Aktennotiz über die Besprechung mit den Herren des HAP 11/E in Berlin am 5.4.1944 machen wir darauf aufmerksam, dass eine Mikroapparatur vor allem für die Messung der Vollständigkeit des Umsatzes notwendig wäre, also zur Messung des Schubes, wobei die Frage des Zündeinsatzes im Augenblick weniger wichtig erscheint. Wir beabsichtigen, möglichst umgehend bei Ihnen die Erhöhung der Brenngeschwindigkeit durch im Brennstoff oder Sauerstoffträger gelöste Katalysatoren, wie z.B. Eisenkarbonyl oder Soligeneisen, die wir ähnlich bereits für die Verbesserung der Zündzeit-verzüge angewandt haben, für Kohlenwasserstoffe und Luft sowie Sauerstoffträger und deren Gemische zu untersuchen.

Zur Frage der Untersuchung der Zündzeitverzüge in Mikroapparaturen liegen Ergebnisse der Firma Walter vor, die schon beim Übergang von der Versuchsgrösse zum Originalgerät Verbesserungen fanden, die stärker sind, als man es dem verringerten Wandeinfluss zuschreiben könnte. Bei Walter wird zur Zeit so gearbeitet, dass ein aus der H_2O_2-Zersetzung stammender Dampfstrahl (der Antriebsturbine) durch die Brennkammer geleitet wird, um Ansammlungen von explosiven Gemischen in der Kammer zu verhindern. Hierdurch wird die Frage des Zündzeitverzuges weniger wichtig, und Walter legt entsprechend heute Wert auf möglichst weichen Zündeinsatz. Offensichtlich ist dieses Verfahren für die von ihm vorgeschlagenen schlecht zündenden Brennstoffe entwickelt worden, wird aber heute von ihm zur allgemeinen Beurteilung herangezogen.

Mit Herrn Dr. Noeggerath wurde verabredet, dass Ihnen die Braunschweiger Erfahrungen zur Verfügung gestellt werden. Einen Termin für einen Besuch in Braunschweig bitte ich direkt auszumachen. Herr Dr. Tartter wird wegen der Versuche in Ihrer derseitigen Apparatur mit Ihnen Fühlung aufnehmen.

Hauptmann

140

4002-3M-4100
P/0257

2078-178
30/4.03

I.G.Höchst
Farbenfabrik.
Azo-Abteilung.

Geheim!

178001464

Azo-Abteilung
Dr.Rtr/Rl. 21.2.44.

TA/TPr.Op 471.Pe. 9.3.1944.L.

Höchst SR.

Wir danken Ihnen für Ihre interessanten Mitteilungen über das Verhalten von Mischungen von SR mit Kraftstoffen. Die Mischungsbezeichnungen sind wohl als Gewichtsprozente aufzufassen.

Ihre Untersuchungen haben ergeben, daß die wichtigste Frage wohl die der Lösungsvermittler sein wird. Das Gasöl 688 besaß einen besonders tief liegenden Stockpunkt. Es könnte sein, daß andere Dieselöle mit schlechteren Stockpunkten sich noch ungünstiger verhalten, doch könnte hier ein anderes Lösungsvermögen vorteilhaft wirken. Wir bitten Sie deshalb, die Versuche fortzusetzen mit einer Probe aromatischen Dieselöls sowie einer Probe SDK I, die zu einem erheblichen Teil aus Benzin besteht.

Bei Benzin selbst wird auch ein Lösungsvermittler notwendig sein, sofern sich nicht aromatische Benzine wesentlich günstiger verhalten. Wir senden Ihnen deshalb auch eine Probe DHD-Benzin zu.

Während beim Dieselöl der Zusatz in erster Linie eine Verbesserung der Cetanzahl bringt, kann ein Zusatz zu Benzin nur den Zweck haben, den Ablauf der Verbrennung günstig zu beeinflussen, was für bestimmte Zwecke wünschenswert ist. Versuche hierüber stehen allerdings noch aus. Wir sind jetzt im Begriff, einige Korrosionsversuche durchzuführen. Wir vermuten, daß Hö SR beträchtliche Korrosionen hervorruft, da dies bei den Nitroalkylen beobachtet wurde. Die Versuche sollen zeigen, ob, wie bei diesen Stoffen, auch beim Hö SR eine Trocknung die Korrosion vermindert. Unsere Versuche ergaben einen interessanten Einfluß des Hö SR auf R 300, den wir nicht offen als Äther zu bezeichnen bitten. Wir wären Ihnen dankbar, wenn Sie auch von den Mischungen dieser beiden Stoffe die Trübungspunkte feststellen würden.

In Ihrem Bericht erwähnen Sie, daß aus Dieselöl ausgeschiedenes Kristallisat nicht gefährlich sei, da keine wesentliche Anreicherung an Hö SR eintrat. Da bei Benzin hierüber nichts gesagt ist, nehmen wir an, daß Kristallabscheidungen bei Benzin als gefährlich anzusehen sind. Nach Ihrem Merkblatt sind Mischungen von Hö SR mit mehr als 1% eines brennbaren Stoffes sehr schlagempfindliche Sprengstoffe. Es würde uns interessieren zu erfahren, ob diese Empfindlichkeit dazu führen kann, daß bei der Handhabung im Laboratorium, etwa durch Anstoßen von Gefäßen, oder Anschagen von Rührern, Detonationen hervorgerufen werden können. In dem Merkblatt ist angegeben, daß die Detonationsfähigkeit erst dann wieder verschwindet, wenn der Gehalt an Hö SR unter 25% beträgt. Wir nehmen an, daß diese Angabe überholt ist durch die Mitteilung in Ihrem Brief, nach der Mischungen unter 41% Hö SR keinerlei Sprengstoffcharakter haben.

136

b.w.

Wir begrüßen es, daß Sie uns zur Verabredung weiterer Versuche aufsuchen wollen und würden als Zeitpunkt den 22.3.44 vorschlagen.

Die Proben

1) Aromatisches Dieselöl
2) SDK I
3) DHD-Benzin

1780014465

hoffen wir Ihnen in den nächsten Tagen zusenden zu können.

TECHNISCHER PRÜFSTAND OPPAU.

gez. Wilks

2078-178-V1203
30/1.02

I. G. Höchst
Farbenfabrik

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluß.

An

Technischer Prüfstand

Oppau

zu Händen von Herrn Dr. Penzick

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Hausruf-Nr.	Tag
	21.1.44	Azo-Abteilung Dr.Rtr/Rl	2235	21.Febr.1944

Betreff Höchst SR

17300 1466

Die in Ihrem Schreiben vom 21.1.44 aufgeworfene Frage, inwieweit Mischungen aus Höchst SR und organischen Lösungsmitteln Sprengstoffcharakter besitzen, haben wir untersucht.

Mischungen aus Hö SR und Dieselöl D 688 oder Benzin (Siedepunkt 100-125), Toluol, Heptan, Benzol und Methanol haben bei einem Gehalt von unter 41% Hö SR keinerlei Sprengstoffcharakter. Sie zeigten im Bleiblockversuch keine Ausbauchungen und wiesen keine Schlagempfindlichkeit auf.

Mischungen aus Hö SR und Dieselöl D 688 oder Benzin mit einem Gehalt von 67% Hö SR und darüber waren zwar nicht schlagempfindlich, ergeben aber nach unseren Erfahrungen Ausbauchungen im Bleiblock und sind also Sprengstoffe.

Zur Klärung der Kältebeständigkeit der Mischungen von Hö SR mit Benzin und Dieselöl D 688 haben wir die Erstarrungspunkte dieser Gemische untersucht. Wir benutzten ein Benzin vom Siedebereich 100-125° und vom Erstarrungspunkt -110°. Die Erstarrungspunkte unserer Mischungen sind in Anlage 2 angegeben. Für eine Kältebeständigkeit von -70° bezw. -40° beträgt der maximale Zusatz von Hö SR 4,0% bezw. 15,0%. Das Verhalten beim Verdunsten ist vom Siedebereich des Benzins abhängig. Wir stellten fest, dass beim Verdunsten einer 5%igen Mischung des vorstehenden Benzins keine Anreicherung an Hö SR erfolgt. Dagegen blieb beim Verdunsten einer 5%igen Mischung aus einem Benzin vom Siedebereich 30-70° die Hälfte des eingesetzten Hö SR zurück.

Die Erstarrungspunkte der Mischungen mit Dieselöl D 688 sind in Anlage 1 angegeben, jedoch gelten diese Zahlen für frisch bereitete Mischungen. Bei mehrstündigem Stehen der Mischungen mit unter 67% Hö SR erfolgt Trübung und langsame Abscheidung einer harzartigen Substanz. Die Menge dieses Harzes beträgt etwa 1‰ des Dieselöles. Das Harz lässt sich durch Filtrieren entfernen. Es enthält nach unseren Analysen

52,47% Kohlenstoff
6,70% Wasserstoff und
9,28% Stickstoff.

Das Harz ist nicht schlagempfindlich und brennt beim Anzünden normal ab. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Additionsverbindung von Hö SR an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Kältebeständigkeit der entharzten Mischungen weicht von den frisch bereiteten erheblich ab. Die Mischungen trüben sich beim Abkühlen unter Abscheidung eines gelben Oles. Diese Erscheinung erfolgt fast immer bei viel höheren Temperaturen als bei den Erstarrungspunkten der frischen Mischungen.

Die Trübungspunkte unserer entharzten Mischungen nach 14 Tagen Versuchsdauer sind in Anlage 3 angegeben. Demnach kommt für eine Kältebeständigkeit von -40° ein maximaler Gehalt von 2,5% Hö SR in Betracht. Beim weiteren Abkühlen unter die Trübungstemperatur erfolgt Kristallisation. Wir prüften in einer 5%igen Mischung die Frage, ob in diesen Kristallisationen eine Anreicherung an Hö SR erfolgt.

138

Wir stellten fest, dass das in einer Menge von 2% abgeschiedene erste Kristallisat 5,5% Hö SR enthält. Es erfolgt also keine wesentliche Anreicherung an Hö SR. Bei Verwendung von R 300 als Mischkomponente wird der Trübungspunkt herabgesetzt. So trübt sich das Gemisch mit 5% Hö SR (Trübungspunkt -15°) nach Zusatz von 1% bezw. 5% R 300 erst bei -23° bezw. -35°. Das sich bei den Trübungspunkten ausscheidende Öl ist wohl auch eine Additionsverbindung von Hö SR.

Um die aus vorstehenden Arbeiten sich ergebenden Gesichtspunkte zu besprechen, schlagen wir einen Besuch unserer Herren bei Ihnen in Oppau vor und bitten Sie um Angabe eines Ihnen zusagenden Termins.

Azoabteilung

Ihrmann

3 Anlagen

Anlage 1 zum Schreiben I.G.Höchst Abt. Abteilung vom 17.2.1944

Erstarrungspunkte von Mischungen aus Höchst SR und Dieselöl D 668

(E.P. -55°)

1780014-008

Erstarrungspunkte

% HS SR	E.P.
2	-55
5	-36
16	-35
50	-30
67	-20
	0°

Anlage 1

+50°

0°

-50°

-100°

10 %

50

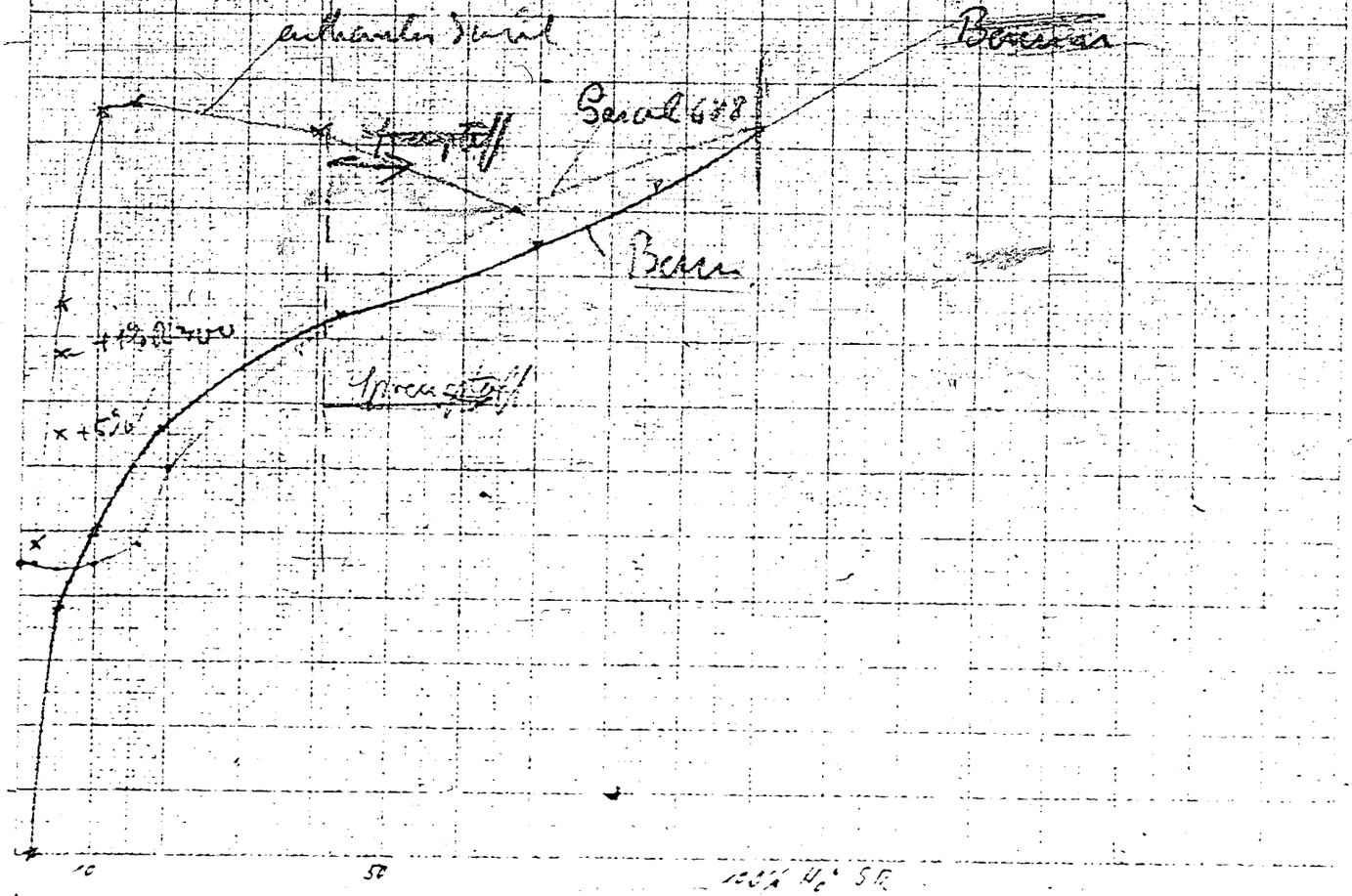
100 % HS SR

Anlage 2 zum Schreiben I.G.Höchst Azpabteilung vom 17.2.44 — Geheim!

Erstarrungspunkte von Mischungen aus Höchst SR und Benzin 100-135°
(E.P. -110°)

17800146.9

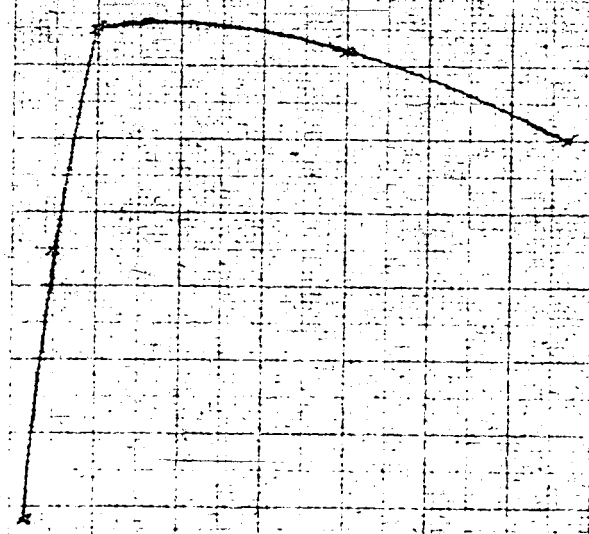
Siedeverhalten von Benzin 100-135°		Erstarrungspunkte	
Anfang	99,8°	% Höchst SR	
5 ccm	102,0	5	-52
10 "	103,3	10	-50
20 "	104,8	19	-34
50 "	107,6	43	-16
70 "	111,0	70	+ 5°
90 "	118,4		
95 "	123,5		
Rest "	134,7		



Anlage 3 zum Schreiben I.G.Höchst Kraftabteilung vom 17.2.44 — A.G.H.e.i.m.1

Trübungspunkte von Mischungen aus Höchst SR und Diesel61 D 686 nach 14 Tagen Versuchsdauer

Trübungspunkte		
% HS	SR	°C
0		-18°
5		-15
10		-13
16		-16
40		-10
67		0°



I. G. Höchst
Farbenfabrik

2075-175
30/4.03

An

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Hausruf-Nr.	Tag
		Azo-Abteilung Dr.M.Rtr/Rl		6.Januar 1944

Betreff

Hö. SR - Merkblatt

Hö.SR ist eine leicht bewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von der Dichte 1,6. Sie siedet bei 126° unter geringer Zersetzung. Der Erstarrungspunkt liegt bei +12°. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig.

Hö.SR ist ein Reizstoff. Einatmen der Dämpfe bewirkt starke Reizungen der Augen und der Atmungsorgane, jedoch verschwinden bei kurzer Einwirkung diese Erscheinungen in frischer Luft im allgemeinen wieder völlig. Längeres Einatmen von kleinen Mengen Hö.SR kann zu Atembeschwerden und Kopfschmerzen führen; auf die Haut gebracht, bewirkt Hö. SR keine Reizungen.

Hö.SR ist in reinem Zustande nicht brennbar, jedoch fördert es die Verbrennung anderer Stoffe und bewirkt Aufflammen von glimmenden oder glühenden brennbaren Stoffen. In reinem Zustande ist Hö.SR nicht schlagempfindlich und hat nur geringe Detonationsfähigkeit. Es ist mit Sprengkapseln nicht detonierbar.

Mischungen von Hö.SR mit mehr als 1% eines brennbaren Stoffes sind brennbar. Sie sind sehr schlagempfindliche Sprengstoffe von grosser Brisanz und Detonationsfähigkeit. Schlagempfindlichkeit und Brisanz derartiger Mischungen verschwinden erst dann wieder, wenn der Gehalt an Hö.SR unter 25% beträgt.

Als Aufbewahrungsmaterial für Hö.SR sind am besten geeignet Glas, V2A, Blei und Aluminium. Diese Materialien werden von Hö.SR nicht angegriffen. Der Angriff auf Eisen, Kupfer, Vinidur und Phenytal ist gering. Diese Materialien können nach den bisherigen Erfahrungen als ausreichend beständig angesehen werden.

Messing, Zink, Gummi und Opponol werden von Hö.SR stark angegriffen und sind als Aufbewahrungsmaterialien oder Dichtungsmaterialien ungeeignet.

Reuter.

Hch.

2078-178

17800472

30/4-03

Herrn Dr.Schultheis
I.G.Höchst.

Geheim!

TA/TPr.Op 471.Pe. 21.1.1944.L.

Wir senden Ihnen durch Boten die Kiste zurück, die Sie unserem Herrn Obering.Dr.Penzig am 6.ds.Mts. zum Transport des Hö SR zur Verfügung stellten.

Wir haben festgestellt,daß Hö SR die Cetanzahl von Dieselölen erhöht und zwar ergab ein Zusatz von 0,5% eine Erhöhung um 10, ein Zusatz von 1% einen solche von 15 CaZ. Der Stoff wäre also durchaus interessant als Mittel zur Verbesserung von Dieselölen. Eine grundsätzliche Schwierigkeit liegt nun aber darin, daß Tetranitromethan einen Schmelzpunkt von +13° hat. Da die Zusätze voraussichtlich in der Größe von 5% liegen werden, muß befürchtet werden, daß Auskristallisationen stattfinden. In einem solchen Kristallschlamm aber würde der Kohlenwasserstoff eine geringe Konzentration haben und hierdurch ein Sprengstoff entstehen. Es wäre also notwendig, für verschiedene Zusätze von Hö SR die Kristallisationspunkte festzustellen. Da hierbei Sprengstoffe entstehen können, und wir für die Durchführung derartiger Versuche nicht eingerichtet sind, halten wir es für zweckmäßig, daß diese Untersuchungen bei Ihnen durchgeführt werden. Hierbei wäre auch zu prüfen, ob irgendwelche

144

b.w.

dritte Stoffe als Lösungsvermittler dienen könnten. Eine Probe von Dieselöl, das eine gute Kältebeständigkeit hat, haben wir durch den gleichen Boten an Herrn Dr. Jokusch gegeben. Es befindet sich dort auch eine Probe von R 300, einem höheren Äther, der als Mischkomponente gleichfalls sehr interessant wäre. Als Kältebeständigkeit muß für Fahrzeugzwecke wenigstens -40° für Flugzeug-Kraftstoffe von mindestens -70° verlangt werden.

Sobald die Frage der Kältebeständigkeit geklärt ist, sind wir gerne bereit, eingehendere Versuche durchzuführen. Sehr interessant wäre übrigens auch die Zumischung von Hö SR zu Benzin. Hier liegt aber außer der Frage der Kältebeständigkeit auch der Mangel vor, daß bei Verdunsten, beispielsweise von verschüttetem Benzin, dies zuerst abdampfen und hierdurch ein Rest mit hoher Konzentration an SR zurückbleiben würde. Hiergegen wäre wohl nur eine Abhilfe in der Weise denkbar, daß ein Benzin mit einem Siedebeginn von über 126° benutzt würde. Wir werden uns ein solches Benzin beschaffen, sobald die obenerwähnten Versuche des Kälteverhaltens weitere Untersuchungen aussichtsreich erscheinen lassen.

TECHNISCHER PRÜFSTAND OPPAU.

I. G. Ludwigshafen

2078-179

30/4.03

An

Herrn Oberingenieur Dr. Penzig, Techn. Prüfstand.

179001474

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
			4872	HV Op.39	17. II. 44 / St

Betreff: Sprengversuche mit Tetranitromethan-S_2- und S_3-Mischungen.

Es sollte geprüft werden, wieviel Tetranitromethan (TNM) dem S_2- bzw. S_3-Stoff zugemischt werden kann, ohne daß explosionsgefährliche Mischungen entstehen.

Die Prüfung wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wie sie in unserem an Sie gerichteten Versuchsprotokoll vom 29.12.43 beschrieben ist.

Dem S_2- und S_3-Stoff können unbedenklich 20 Gewichtsprozent TNM zugemischt werden. Im übrigen ist aus der Tabelle zu ersehen, daß auch hier schon relativ kleine Mengen von S_2 und S_3 mit TNM explosive Mischungen ergeben.

Zu Ihrer Frage wegen einer zahlenmäßigen Angabe für die Explosivität derartiger TNM-Mischungen ist zu bemerken, daß dafür vorläufig nur der Wert der Bleiblockausbauchung angegeben werden kann, da solche Mischungen, sofern sie explosiv sind, detonieren und eine Prüfung wie bei Pulvern also nicht möglich ist.

Stadtler

Anlage: 1 Tabelle

133

5634-2551-20.M-4121/9096007 K
P 0257

1790014 75

Sprengversuche mit Tetranitromethan-S_2- und S_3-Mischungen.

Tetranitromethan-S_2-Mischungen

Gew.% Tetranitromethan	Wirkung auf Blechplatte
10	Schwacher Knall; Flüssigkeit noch teilweise vorhanden. Keine Wirkung auf Blechplatte.
20	Schwacher Knall; Flüssigkeit noch teilweise vorhanden. Keine Wirkung auf Blechplatte.
30	Expl. Blechplatte eingebeult J = 90cm^3
40	" " durchstoßen
90	" " eingebeult J = 150cm^3
95	" " " J = 86cm^3

Tetranitromethan-S_3-Mischungen

Gew.% Tetranitromethan	Wirkung auf Blechplatte
20	Schwacher Knall; Flüssigkeit noch teilweise vorhanden. Keine Wirkung auf Blechplatte.
30	Expl. Blechplatte eingebeult J = 71cm^3
40	" " durchstoßen
90	" " "
97	" " eingebeult J = 96cm^3

Blindversuche

Gew. %	Wirkung auf Blechplatte
100 S_2	Flüssigkeit noch teilweise vorhanden; keine Wirkung auf Blechplatte
100 S_3	Flüssigkeit noch teilweise vorhanden; keine Wirkung auf Blechplatte
100 Leunabenzin	Flüssigkeit noch teilweise vorhanden; keine Wirkung auf Blechplatte.

I. G. Ludwigshafen

2078-180
30/4.03

An

Herrn Obering.Dr P e n z i g,
Technischer Prüfstand.

17000476

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
TA/TPr.Op.471	14.12.43.L	–	–	TA/HV Op.39	29.12.43/St

Betreff

Explosivität von Tetranitromethan-Kraftstoffmischungen.

Es sollte untersucht werden, mit wieviel Kraftstoff R 300 und VT 702 das Tetranitromethan (TNM) versetzt werden kann, ohne daß eine explosionsgefährliche Mischung entsteht. Für R 300 sollte im Hinblick auf seine Verwendung als Zündöl noch besonders festgestellt werden, mit wieviel TNM es vermischt werden kann, ohne eine gefährliche Mischung zu erhalten.

Zur Untersuchung der Explosivität wurden in einen Eisenstutzen jeweils 10 g der Mischung eingefüllt, der auf einem Eisenblech stand. Gezündet wurde mit Aluminiumsprengkapsel Nr.8. Die bei der Zündung der Mischungen auf diese Blechunterlage ausgeübte Wirkung und der dabei auftretende Explosionsknall ergaben ein Maß für die Explosionsgefährlichkeit der geprüften Mischungen (vergl.Versuchsanordnung Skizze HV 371).

In der anliegenden Tabelle sind die Explosionsgrenzen für die zu prüfenden Benzine angegeben. Sie liegen zwischen etwa 1 - 80 Gewichtsprozent Benzin. Das TNM selbst zeigt bei Sprengkapselzündung praktisch keine Sprengwirkung, obwohl es eine Zerfallswärme von 454 kcal/kg hat. In der Zeitschrift f.d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen 1941, Seite 5, wird gezeigt, daß „schon durch Verunreinigungen von nur wenigen Prozenten organischer Substanz Tetranitromethan zu einem guten Sprengstoff wird".

Die weiten Explosionsgrenzen schließen naturgemäß die Verwendung von Mischungen von TNM und Benzin im Sinne Ihres obigen Schreibens weitgehend aus. Allenfalls könnte der Zusatz von 10 % TNM zum Benzin vertreten werden. In diesem Falle müßten noch die physiologischen Wirkungen derartiger Mischungen geprüft werden, da TNM ein Atem- und Nervengift ist.

$C(NO_2)_4$ 12.(4..0 = ..%

100 C_7H_{16} + $\frac{1}{20}$ $C(NO_2)_4$

744 +

1102 – $\frac{1}{20}$ ...

Fradler

5634-2551-20M-4121/9096007K
P 0257

TA/HV Op.39
Dr. Robert Stadler

29. 12. 43 / St

18000147

Explosivität von Tetranitromethan-R300-Mischungen.

Gew.% R 300	Befund
80	Starker Knall, keine Wirkung auf Unterlage. Flüssigkeit war teilweise noch vorhanden.
70	Starker Knall, ganze schwache Einbeulung der Unterlage; nicht meßbar.
60	Einbeulung der Unterlage J = 25cm^3.
40	Unterlage stark eingebeult J = 120cm^3.
30	Explosion, Unterlage durchstoßen.
20	Explosionswirkung am größten; Unterlage durchstoßen stärker als 30 %.
10	Explosion, Unterlage durchstoßen. Wirkung zwischen 30 und 40 %.
5	Explosion, Unterlage durchstoßen.
3	" " noch durchstoßen.
2	Explosion, starker Knall, Unterlage eingebeult J = 80cm^3.
1	" " " " " J = 75cm^3.

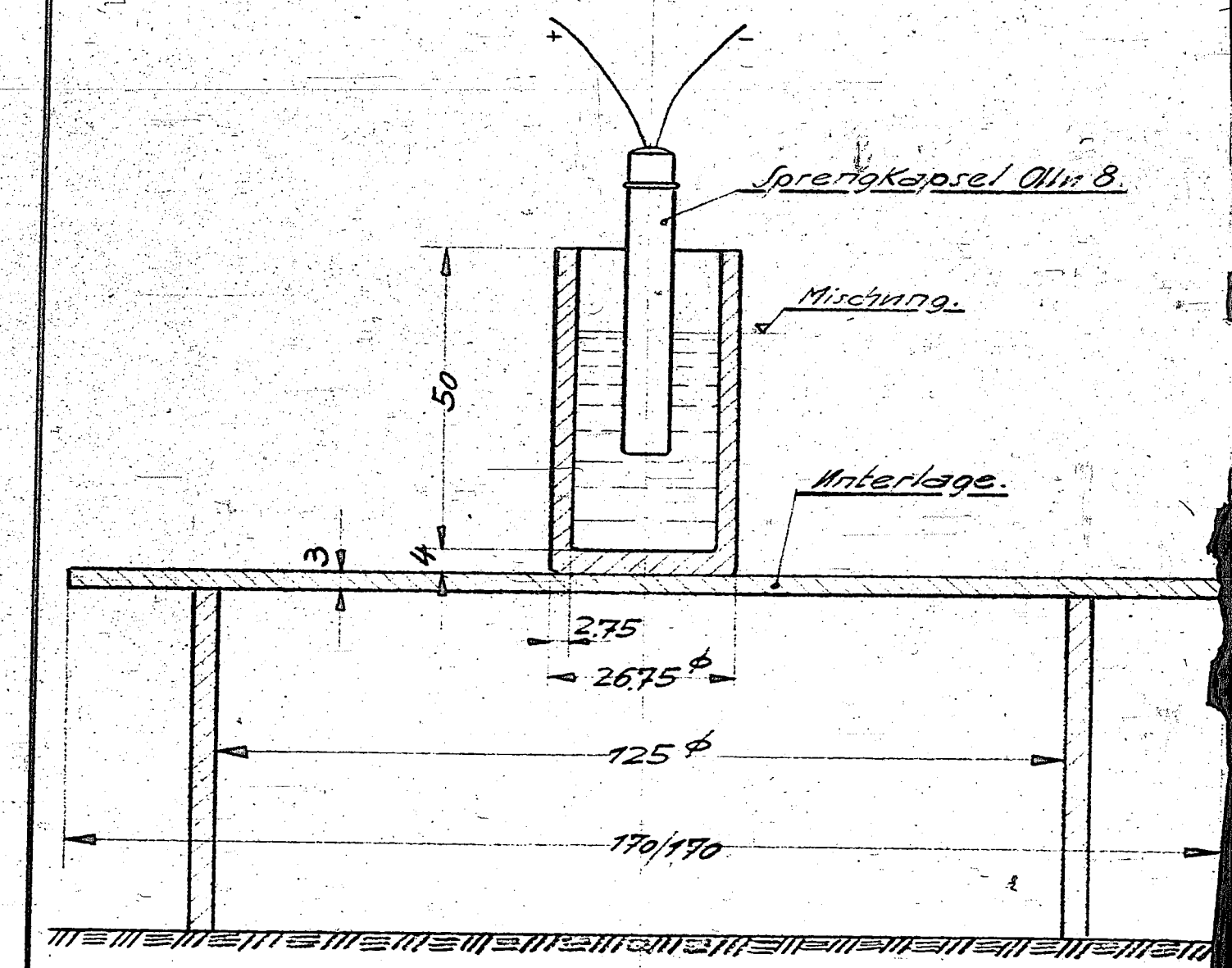
Explosivität von Tetranitromethan-VT 702-Mischungen.

Gew.% VT 702	Befund
80	Knall, keine Wirkung auf Unterlage.
50	Explosion, Unterlage durchstoßen.
18	Explosion starker Knall, Unterlage durchstoßen.
8	Explosion, Unterlage durchstoßen.
2	" "
1	Explosion, starker Knall, Unterlage eingebeult J = 100cm^3.
0,5	" " " " " J = 40cm^3.

100 Gew.% Tetranitromethan	Explosion, starker Knall, Unterlage eingebeult J = 50cm^3.
	Blindversuch mit 10 g Methanol: keine meßbare Wirkung auf die Unterlage.

Versuchsanordnung siehe Skizze HV 371!

1800[illegible]78



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.	Op. 28.12.43. Hauß/h	HV 371.

DIN-Format A 4 (210 x 297)

5000. 8. 42.

Carl Schleicher &

1800014 79

(M) Purification of Acetone

2078

30/4.03

Ludwigshafen

II 12 Va

2078-181
30/4.03

STICKSTOFF-ABTEILUNG

Oppau, den 19.Mai 1944. C.

A K T E N - N O T I Z

181001480

Acetonreinigung in Op 648 im Jahre 1943.

Acetonerzeugung.
Reinigung:

1) Acetonrektifikation
2) Aldehydrektifikation
3) Laugeneinmischung
4) Nachreinigung.

Bilanz.

Acetonerzeugung:

Zur Verwertung von Reinmethan, das aus Lindeanlagen zur Verfügung steht, wird durch thermische Umwandlung mit Hilfe von Sauerstoff in einer Flamme ein acetylenhaltiges Synthesegas erzeugt. Das Acetylen dieses Gases wird in einem Kontaktofen mit Wasserdampf zu Acetondampf umgesetzt. Bei diesem Umsatz entstehen außer Aceton mit zunehmendem Kontaktalter 0-3 Mole Acetaldehyd pro 100 Mole Aceton und etwa gleichviel Mole Essigsäure. Über die entstehenden höheren Ketone und Aldehyde ist nur wenig bekannt. In einem Gaskühler wird der Wasser-, Aceton- und Aldehyddampf kondensiert und in einem nachfolgenden Waschturm das restliche Aceton aus dem Synthesegas ausgewaschen. Die Essigsäure im Kondensat nach dem Kühler wird durch Sodalösung neutralisiert. Die hierbei auftretenden Schwankungen im p_H-Wert liegen noch zwischen 6,5 und 7,5. Korrosionen wurden nur im Imperial-Wärmeaustauscher auf der Seite des aufzuwärmenden Zulaufs zur Kolonne beobachtet. Über Ablagerungen organischer Produkte ist später zu berichten.

Reinigung:

1) Acetonrektifikation.

Das Kondensat sowie die Waschlösung vereinigen sich zu einer Lösung, die im Mittel 1-2 % Aceton enthält und als Zulauf in die erste Trennsäule fließt. Die Kolonne wird im allgemeinen mit dem 1,25-fachen Mindestrücklauf gefahren. Die stetige Fahrweise ist bei gleichmäßigem Betrieb leicht möglich, da sich aus der Gleichgewichtskurve des siedenden Aceton-Wassergemisches zufällig ergibt, daß das Produkt aus dem Mindestrücklauf-Verhältnis Vm und der Acetonkonzentration in % im Zulauf konstant und = 9,1 ist. Daher muß sich der absolute Rücklauf zum Zulauf verhalten, wie 0,091:1. Die Einstellung des Rücklaufs geschieht durch Steuerung des direkt in den Sumpf eintretenden Heizdampfes.

-/-

Bei einem Zweistoffgemisch würde sich in der Kolonne oberhalb des Zulaufs ein ausgeprägter Temperatursprung einstellen, nämlich vom Wassersiedepunkt zum Acetonsiedepunkt. Die Bodenhöhe dieses Sprunges in der Kolonne wird durch die Steuerung des Kopfabzuges eingehalten.

Nach dem Anfahren der Kolonne zeigte sich eine mit der Zeit immer langsamer werdende Siedetemperaturabnahme mit der Höhe. Vgl.Skizze 2. Die Verstärkersäule besitzt 40 Böden, und in den ersten 33 Böden wurde eine Zweischichtenbildung festgestellt. Über dem Wasser lagerte sich eine ölige Schicht. Der Acetongehalt in der wässrigen Schicht nahm in den mittleren Böden entsprechend der ebenfalls wenig veränderten Temperatur nicht ab. In ähnlicher Weise wie der Acetongehalt im Wasser verhielt sich der Wassergehalt in der Ölschicht. Das Öl löst sich im Aceton der oberen Böden, aber nicht im reinen Wasser. Es wird also entsprechend der Höhe seines Partialdruckes im wesentlichen nach den Gesetzen der Wasserdampfdestillation nach oben geführt und bei etwa 80° kondensiert. Entsprechend der Höhe seines Siedepunktes reicherte es sich also auf den mittleren Böden der Kolonnen an und mußte dort entfernt werden. Im allgemeinen war das spezifische Gewicht des Öles etwa 8 % leichter als Wasser im ganzen Temperaturbereich, sodaß das Öl ausgeschieden werden konnte, nachdem der Flüssigkeitsstrom durch die Kolonne auf einem Boden unterbunden, aus der Kolonne herausgeführt und in einem Abscheidebehälter hineingeleitet war. Vgl. Skizze 1.
Der Temperaturverlauf war nach der Abscheidung wieder konstant und der gesamte Temperaturabfall wurde nach 23 Böden erreicht. Vgl. Skizze 3.

In der Abtriebssäule der Kolonne finden sich ebenfalls Produkte dieses Öles, entweder höher als Wasser siedende Teilfraktionen oder bereits Polymerisate. Diese werden so fest, daß sie den Sumpfabzug der stetig arbeitenden Trennsäule verstopfen können. Sie werden in einem Abscheidebehälter unter der Kolonne aufgefangen.

Öluntersuchung:

Der Ölanfall beträgt rund 0,09 kg/kg Aceton. Die Destillation dieses Öles in einer anderen großen Blasenkolonne ergab bei einem Durchschnitt über 2 Monate

9,1 % Aceton,
14,75 % unter dem Wasser siedend,
1,2 % H_2O,
34,6 % über dem Wasser siedend,
28,2 % Rückstand (Ketonöl 2),
12,15 % Verlust.

Bei früheren Ölproben war jedoch der Wassergehalt höher und betrug 10 %, die zweite Fraktion unter dem Wasser siedend hatte 10-20 % und der Rückstand betrug etwa 40-50 %. Die Protokolle dieser Ergebnisse sind leider verbrannt. 5 Einzelanalysen in einer Laborkolonne ergaben im Mittel

16 % Aceton,
14 % unter dem Wasser siedend,
9 % H_2O,
4 % über dem Wasser siedend,
50 % Rückstand (Ketonöl 2),
7 % Verlust.

-/-

Bei diesen Destillationen wurde die Fraktion "über dem Wasser siedend" früher abgeschnitten als in der großen Blasenkolonne, sodaß im Rückstand entsprechend mehr Produkte enthalten sind. Aus der unter dem Wasser siedenden Gruppe dieser Voruntersuchungen herausgeschnittenen Fraktionen zeigten nach Prüfung des Analytischen Labors, daß in diesen etwa 30 % Vinylketon (jedenfalls Methylvinylketon) und 70 % Butanon (Methyläthylketon) enthalten sind. Außerdem kommen geringe Mengen Butyraldehyd vor. Ausschnitte aus der über dem Wasser siedenden Gruppe ergaben bei der gleichen Prüfung eine Mischung der C5-Ketone:Methyl-n-Propylketon und Methyl-iso-Propylketon. Die erste herausgeschnitene Fraktion des Rückstandes (Ketonöl 2) war bei dieser Prüfung Mesityloxyd. Aus über 80 Einzelanalysen im Laufe von 2 Monaten lassen sich trotz großer Streuungen einige Zusammenhänge entnehmen. Skizze 4 zeigt, wie bei kleinen Konzentrationen (höheren Temperaturen) das Aceton im Öl und das Wasser im Öl viel langsamer ansteigen, als die Acetonkonzentration im Wasser und bei großen Werten (tieferen Temperaturen) schneller. Will man also nicht zuviel Aceton mit dem Öl beim Ausscheiden verlieren, so muß man das Öl auf einem möglichst tiefen Boden, jedoch temperaturmäßig noch unter seinem Siedepunkt abziehen. In Skizze 5 sind diese verschiedenen Abhängigkeiten temperaturabhängig übertragen, ausgehend von der Temperaturabhängigkeit der Acetonprozente im Wasser.

Im Kopf der Kolonne gehen das gesamte Aceton und der Aldehyd über. Sollten noch Spuren darin unlöslicher Stoffe vorhanden sein, so gehen diese nach den Gesetzen der Wasserdampfdestillation mit über.

2) <u>Aldehydrektifikation.</u>

In einer 2.Kolonne, die bei 2 atü gefahren wird, werden die Stoffe Aldehyd und Aceton getrennt. Der Aldehydanfall, der recht ungleichmäßig ist, hängt stark von der Temperatur des Kontaktofens und von der Fahrdauer des Kontaktes nach der Auffrischung ab. Der Anfall ist gewichtsmäßig etwas schwächer als der der Essigsäure und beträgt im Mittel etwa 3 Mole Aldehyd pro 100 Mole Aceton. Die Fahrweise der Kolonne ist analog der der ersten. Der Druck wird mit einem Überströmregler an der Entgasung nach dem Nachkühler gehalten. Diese Kolonne wird ebenfalls mit dem 1,25-fachen Mindestrücklauf gefahren. Das Produkt aus Mindestrücklaufverhältnis und Aldehyd in Gewichtsprozenten der Zulauflösung (Aceton) ist wieder konstant und beträgt 9,5, sodaß der absolute Rücklauf bei gleichmäßiger Fahrweise proportional der Zulaufmenge ist. Der Rücklauf wird durch Steuerung des indirekten Dampfes eingestellt. Der Temperaturabfall erstreckt sich über 16 Böden der Verstärkersäule. Vgl.Skizze 6.
Im Acetonsumpf wurden vom Analytischen Labor nur Spuren höherer Aldehyde (Propionaldehyd), dagegen 0,5 - 1 % ungesättigte Aldehyde (Crotonaldehyd) nachgewiesen. Außerdem wurden noch ungesättigte Ketone vermutet. Dieses Aceton entspricht nicht den Normbedingungen und die Permanganat- und Silbernitratteste sind schlecht.

-/-

18100148 3

3) Laugeneinmischung.

Eine weitere Reinigung des Acetons ist daher notwendig. Diese ist chemisch versucht worden und im wesentlichen in der Aktennotiz von Hennesthal "Versuche zur Acetonreinigung durch alkalische Polymerisation", 14.Oktober 1943, beschrieben worden. Zur Reinigung wird die Fähigkeit der Aldehyde benutzt, bei gelinder Behandlung mit Alkali zu polymerisieren. Hierbei tritt eine Aldolkondensation ein. Es entsteht also eine neue C-C-Bindung, die große Festigkeit aufweist. Zur Zumischung der verdünnten Natronlauge dient ein Gefäß nach Skizze 7. Außen am Kopf des Behälters fließt das Aceton zu, im Außenrohrmantel fließt es nach unten und im Mittelrohr wieder nach oben zum Abfluß. Im Außenrohrmantel wird es von oben nach unten dauernd kräftig umgepumpt (Umlauf 1,5 t/h bei 0,1 t/h Zulauf). Der Druck im Behälter beträgt 2 atü.

Es ist zu unterscheiden zwischen heterogener und homogener Laugenzumischung. Das Phasendiagramm der Mischung Aceton- Natronlauge zwischen 20° und 50° ist der obengenannten Aktennotiz beigefügt. Skizze 8 bringt das Ende dieses Diagramms bei kleinem Wassergehalt im Aceton in starker Vergrößerung. Die erste Fahrweise war heterogen und im Sumpf des Behälters lag 30 - 40%ige Natronlauge, deren Standhöhe an Probehähnchen festzustellen war. Beim Umpumpen wurde nur diese umgepumpt. Im Mittelrohr konnte sich das aufsteigende Aceton wieder von der Laugenphase mit dem höheren spezifischen Gewicht abtrennen. Der Behälter konnte von außen mit Dampf beheizt werden. Ein Einfluß der Temperatur auf die an sich schon exotherme Reaktion wurde nicht beobachtet. Die Konzentration der Lauge nahm bei dieser Fahrweise im allgemeinen langsam zu, sodaß von Zeit zu Zeit Wasser nachgefüllt werden mußte. Später wurde die homogene Laugenmischung gewählt. Hierbei wurde 1 Ltr. Wasser mit Laugenzusatz/100 Ltr Aceton auf der Druckseite der Pumpe eingeschleust. In 1 kg des Gemisches waren dann

0,986 kg Aceton (98,6 %),
14 g H_2O,
8 mg = 0,0002 Mole NaOH.

Ein Unterschied in dem Polymerisatanfall und in der Reinheit des später abgetrennten Acetons. hat sich nicht klar herausgestellt, jedoch war die homogene Fahrweise bequemer, da bei der heterogenen Methode die Laugenphase ihre Konzentration veränderte und schwierig zu kontrollieren war. Auch machte das Umpumpen noch Schwierigkeiten. Es bestehen jedoch Bedenken, ob die Verweilzeit ausreichend blieb. Diese betrug 5 Stunden bei 100 Ltr/h Durchsatz.Diese Zeit muß nämlich nach den Versuchsergebnissen von Hennesthal, besonders bei homogener Arbeitsweise, sehr groß sein. (Vgl.dort das Bild 3).

Bei der Durchmischung bilden sich bei beiden Fahrweisen etwa 4,5 % Polymerisat, die das Aceton rot färben. Der Siedepunkt des Gemisches liegt bei Atmosphärendruck etwa bei 60° und die Dichte nimmt zwischen 60° und 20° C von 0,766 bis 0,805 g/cm³ linear zu. Die Wirkung der Lauge wird im abfließenden Aceton im Betrieb laufend durch den üblichen Permanganat- und Silbernitrattest geprüft.

-/-

18001484

4) Nachreinigung.

Die Trennung des so behandelten Acetons vom Polymerisat geschieht in einer 3. Kolonne. Bisher war diese Kolonne mit Raschigringen gefüllt, aber die Aufstellung einer Bodenkolonne ist begonnen.Die Fahrweise dieser Kolonne, die auf 0,5 atü gehalten wird, ist nicht so klar wie die der beiden ersten, denn die Gleichgewichtskurve ist nicht bekannt. Es wird mit dem Rücklaufverhältnis 1,5 gefahren, was sicher weit ausreicht. Bei vollständigem Abzug des Acetons vom Kopf der Kolonne lässt sich dieses nicht rein gewinnen, vielmehr muß der Sumpf möglichst viel, mindestens 60 % Aceton enthalten, damit der Kopf rein wird. Für die Acetonausbeute bedeutet dies, daß 10 % des gesamten Acetons unrein mit dem Sumpf abfließen. Durch diese Verdünnung des Sumpfes wird die Siedetemperatur niedrig gehalten. Sie beträgt im Betrieb 75-80°. Temperaturüberschreitungen stören die Reinheit des Kopfproduktes.

Bei der alten Kolonne war der Sumpf oft sehr inhomogen. Auch nach Einbau eines Rohrmantels an der Innenseite der Dampfrohrschlange im Sumpf war bei besserer Konvektion noch keine vollkommene Homogenität erreicht. Eine klare Schichtung der verschiedenen Sumpfstoffe war andererseits aber auch nicht zu erreichen. Der Sumpf neigte außerdem stark zum Schäumen. Durch den Anfall von Polymerisaten stieg die Sumpftemperatur langsam an. Es wurde dann in gewissen Zeitabständen etwa 2 x pro Stunde etwas vom Sumpf abgelassen und dafür der Abzug vom Kopf der Kolonne gedrosselt, sodaß die Sumpfhöhe sich wieder einstellte und die Temperatur herunterging. Die Entnahme aus dem Sumpf geschah wegen der Inhomogenität zu 2/3 am Boden des Sumpfes, wo die schweren Polymerisate lagen und zu 1/3 am Niveau, wo sich die schäumenden Stoffe anreichern mußten.

Die neue Kolonne die jetzt erstellt wird, besitzt einen Umlauf-Verdampfer und soll den Sumpf homogen halten. Der Abzug des Reinacetons am Kopf der Kolonne soll schrittweise, abhängig von der Sumpftemperatur, gesteuert werden. Bei Temperaturanstieg muß er also gedrosselt werden, analog den beiden ersten Kolonnen. Der Sumpfausgang soll mit einem Höhenstandsregler gehalten und der Rücklauf mit dem Heizdampf gesteuert werden.

Von dem Bodensatz wurden einige Siedeanalysen durchgeführt. Vgl. Skizze 9.
Die Analysen zeigen recht große Schwankungen und keine Zusammenhänge mit der Sumpftemperatur. Größere Mengen des Sumpfes von etwa 1,5 t wurden in einer Blasendestillation laufend getrennt. (Es wurden über 20 Destillationen durchgeführt.)

Die erste Fraktion enthält danach im Mittel 60 % Aceton + Verlust,
die zweite Fraktion 12 % H_2O,
und der Rest beträgt also 28 % Polymerisate.

Einzelne genauere Untersuchungen der ersten Fraktion ergaben, daß hierin etwa 8 % C_4-Ketone enthalten sind. Die Verluste betrugen etwa 7 % im Mittel. Um das Aceton des Sumpfes schneller wiederzugewinnen, wurde anfangs der ganze Sumpf in eine Vorlage vor dem Zulauf der ersten Kolonne wieder zugegeben. Es trat aber die Erscheinung auf, daß sich der Imperial-Wärmeaustauscher zur Aufheizung dieses Zulaufs mit einer wachsartigen Masse verstopfte, die offenbar aus diesem Sumpfe stammte. Diese Masse wurde mit Aceton,

-/-

in dem sie sich vollkommen löste, wieder entfernt.

Das Aceton im Kopf erfüllte die Normbedingungen bei guter Fahrweise ohne Betriebsstörungen nahezu vollständig. Nur die Prüfung des Wassergehaltes ergab noch etwa 1 %. Trotzdem ist das Aceton bisher noch nicht rein genug für die Weiterverarbeitung. Auch der Geruch läßt noch Spuren ungesättigter Verbindungen (z.B. Methylvinylketon) vermuten.

B i l a n z :

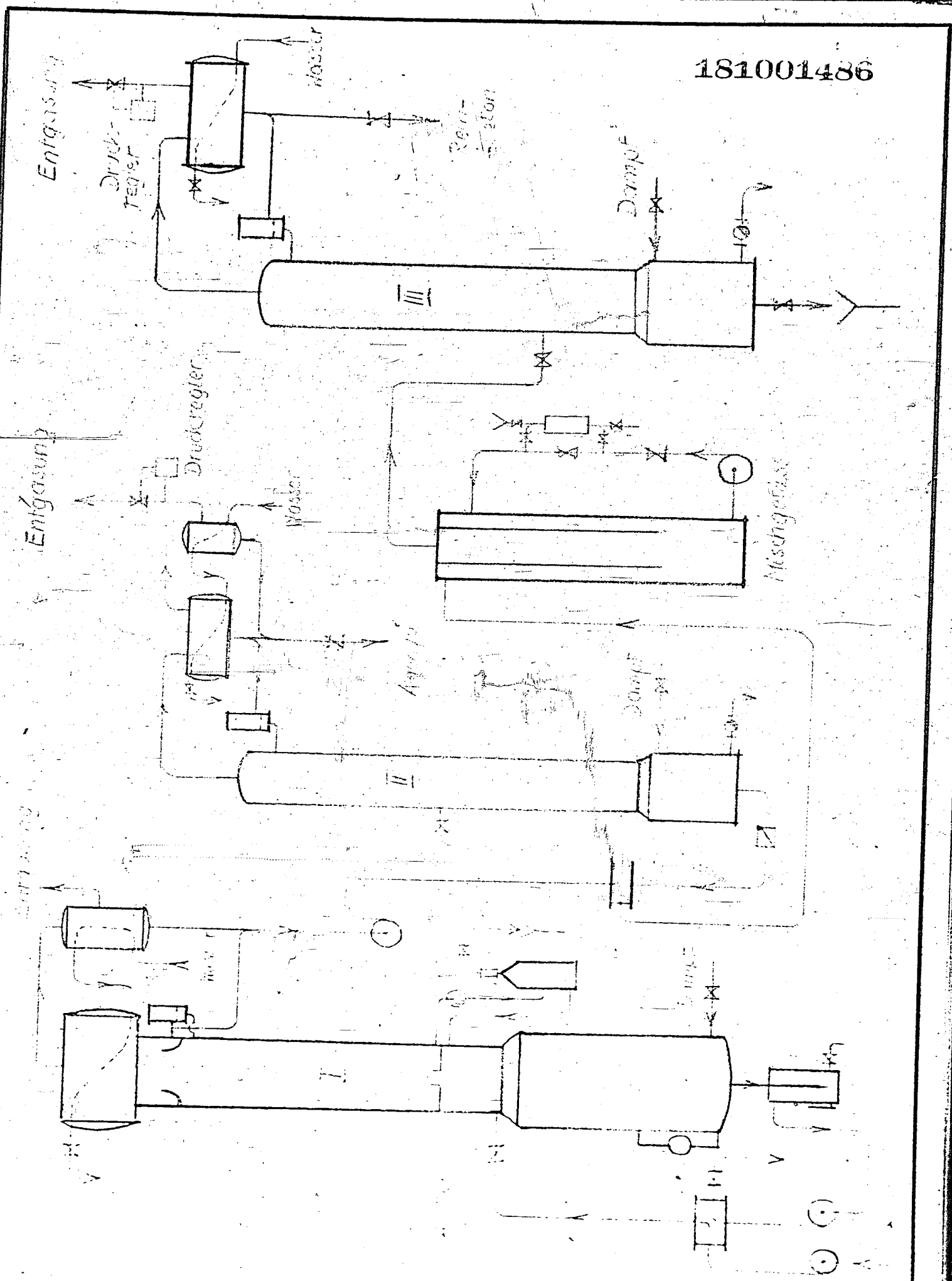
Abschließend soll in einem Diagramm eine über Monate gemittelte Bilanz der gesamten Destillation dargestellt werden. Vgl.Skizze 10 . Vom Zulauf der 1. Kolonne sind eingezeichnet das Aceton (berechnet aus Lösungsmenge und Konzentration) und der Aldehyd. Das Aceton aus dem Sumpf der 3. Kolonne soll hierbei wie zuletzt nicht wieder zu diesem Zulauf zugemischt sein. Das Aceton, das die 1. Kolonne verläßt, ist wie alle übrigen Mengen in % des Zulaufacetons aufgetragen. In dieser Kolonne werden etwa 9 % Öl abgetrennt und im Sumpf gehen Acetonspuren von etwa 3 % verloren. Die 2. Kolonne trennt 2 % Aldehyd ab und hat etwa 0,7 % Verlust (wahrscheinlich durch den Druck von 2 atü). In den Mischer werden 1,4 % H_2O eingebracht. Die 3. Säule verlassen 72 % Reinaceton und 16 % Sumpf. Der Verlust beträgt hier etwa 1,4 %. Der Sumpf, dessen Zusammensetzung oben schon erwähnt wurde, enthält, bezogen auf das Eingangsaceton,

9,6 % Aceton,
1,9 % H_2O,
und 4,5 % Polymerisate.

1a

Anlagen.

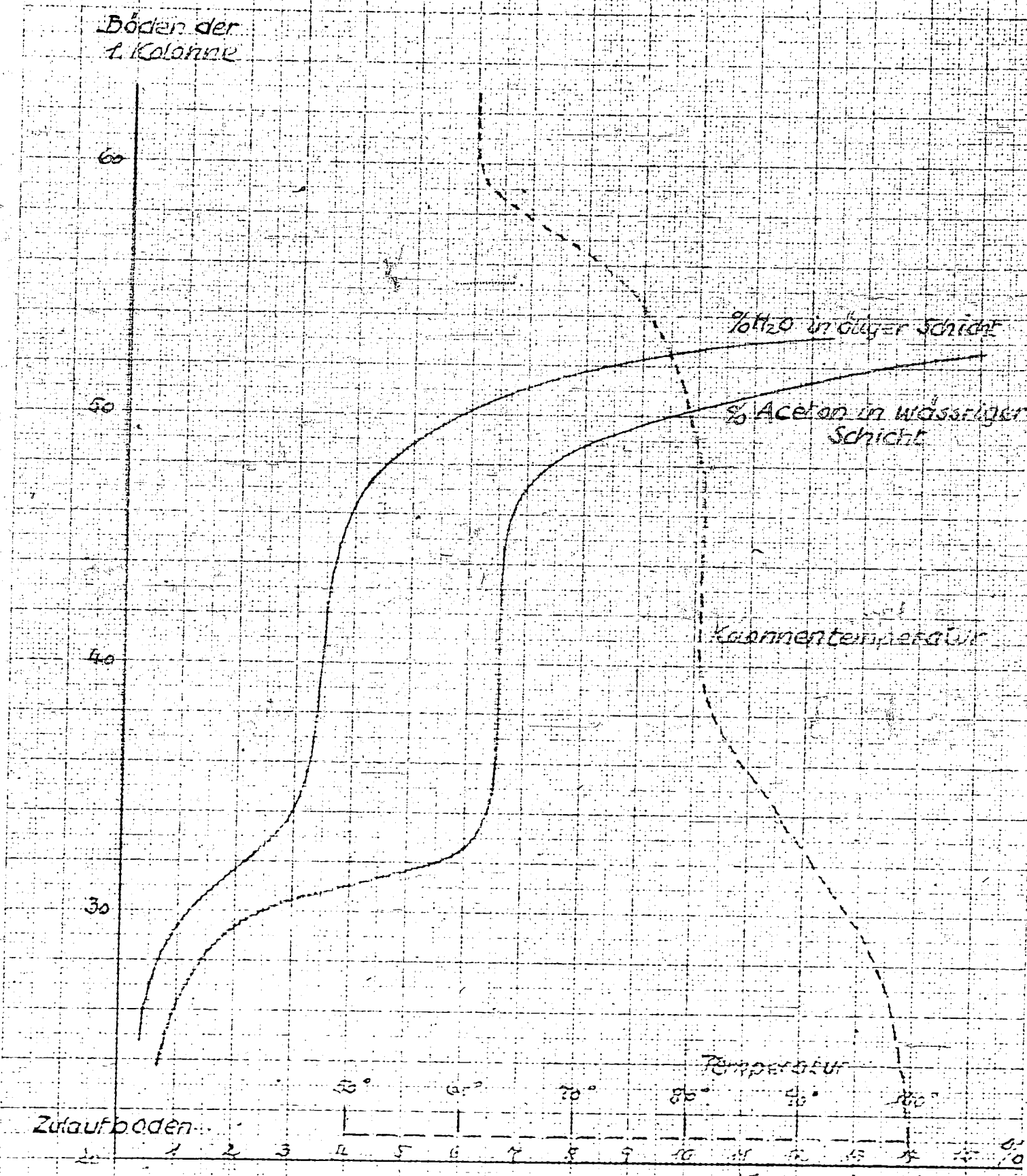
181001486



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.	Fließ-Schema	1

DIN-Format A 4 (210 x 297)

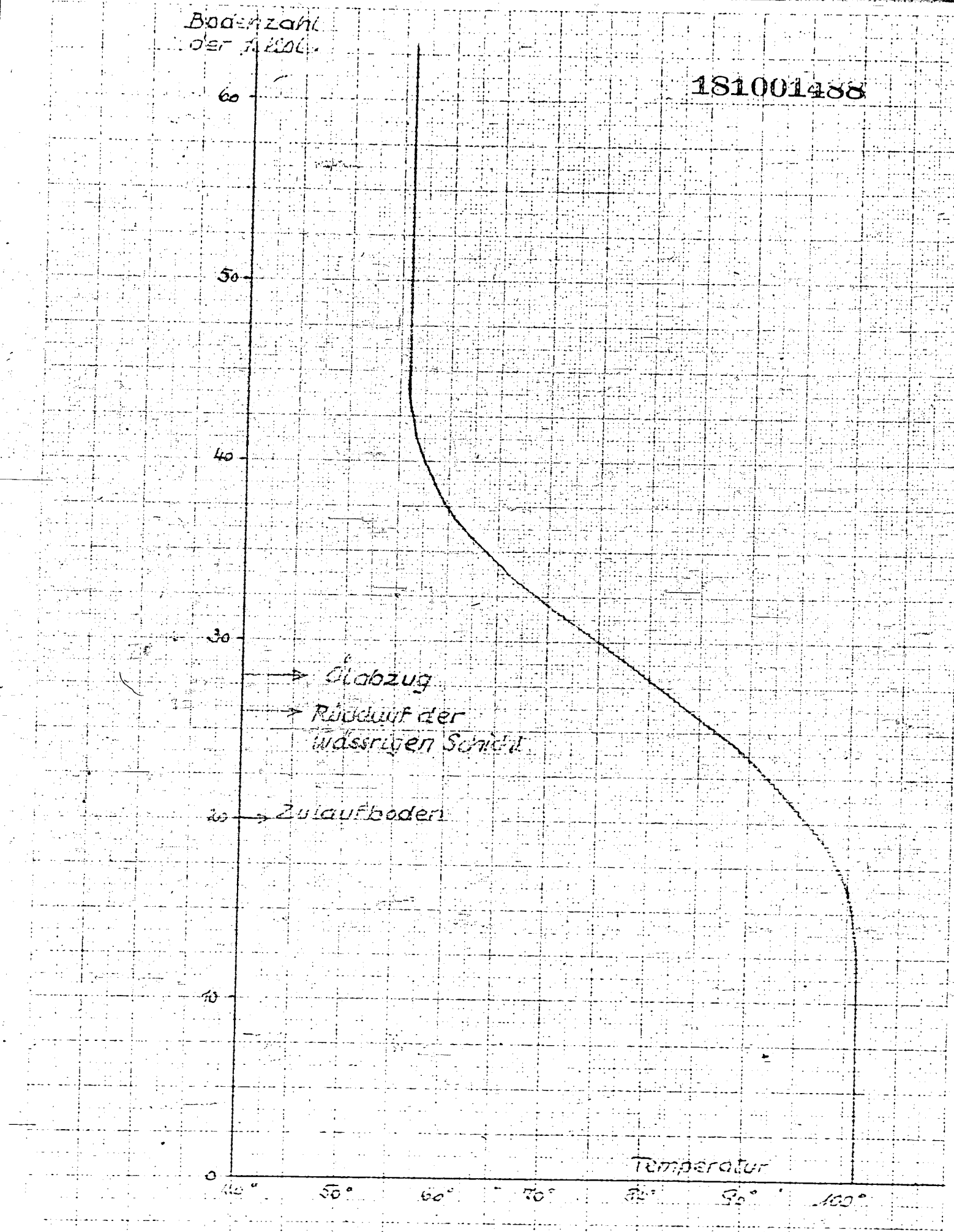
18100487



Konzentrationen auf Böden mit 2-3 theoretischen

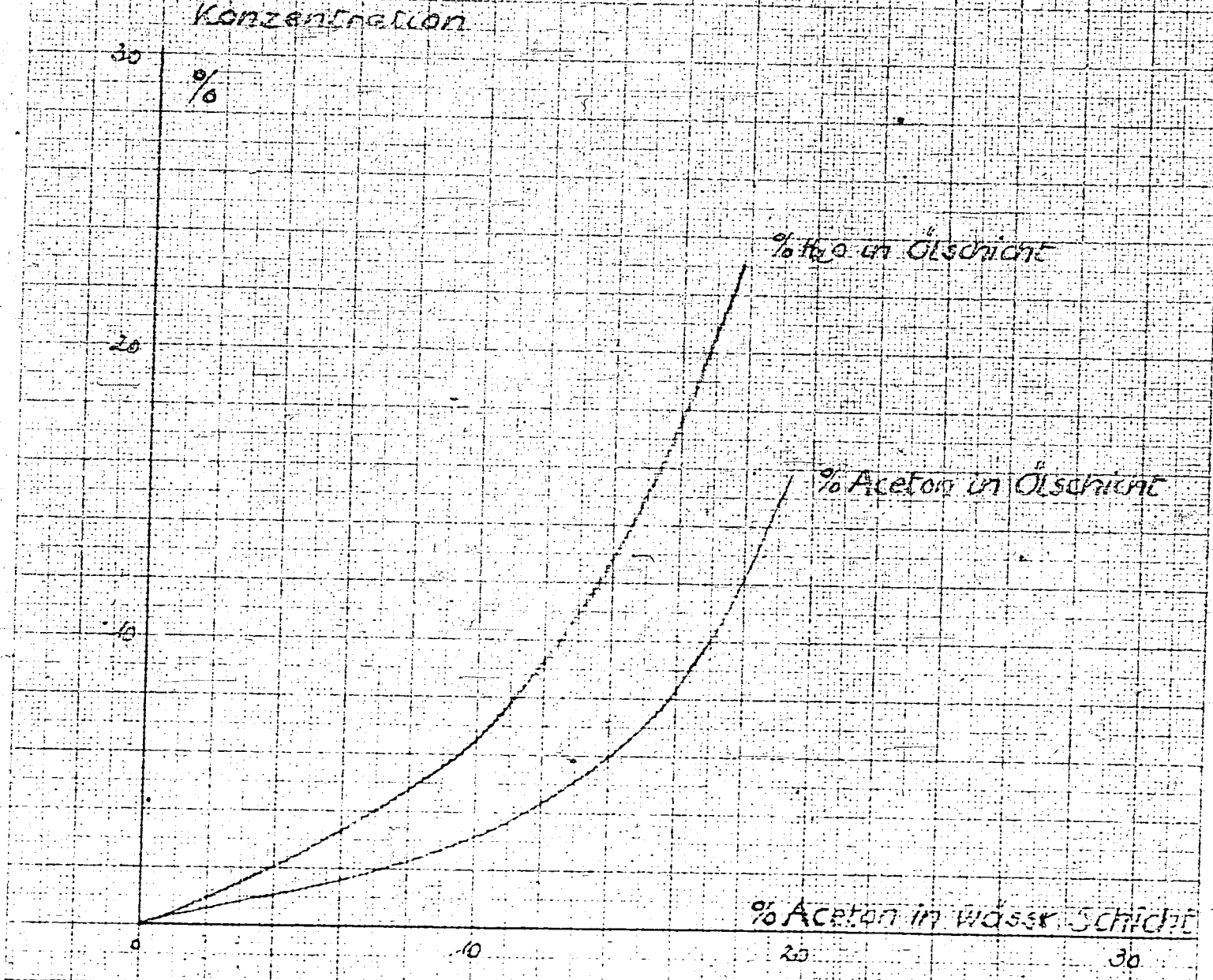
2

1810014888



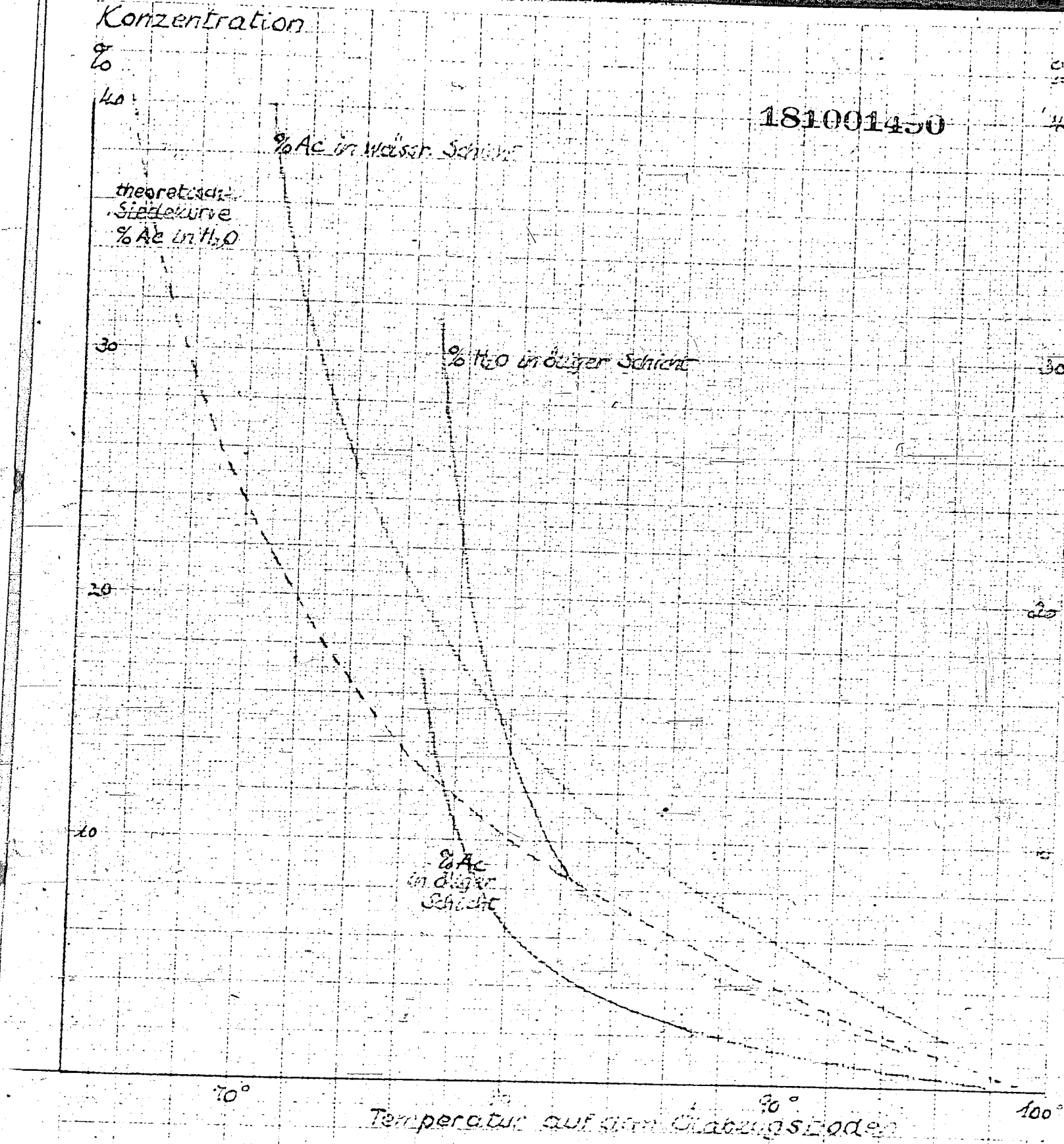
Temperaturverlauf

1S1001489



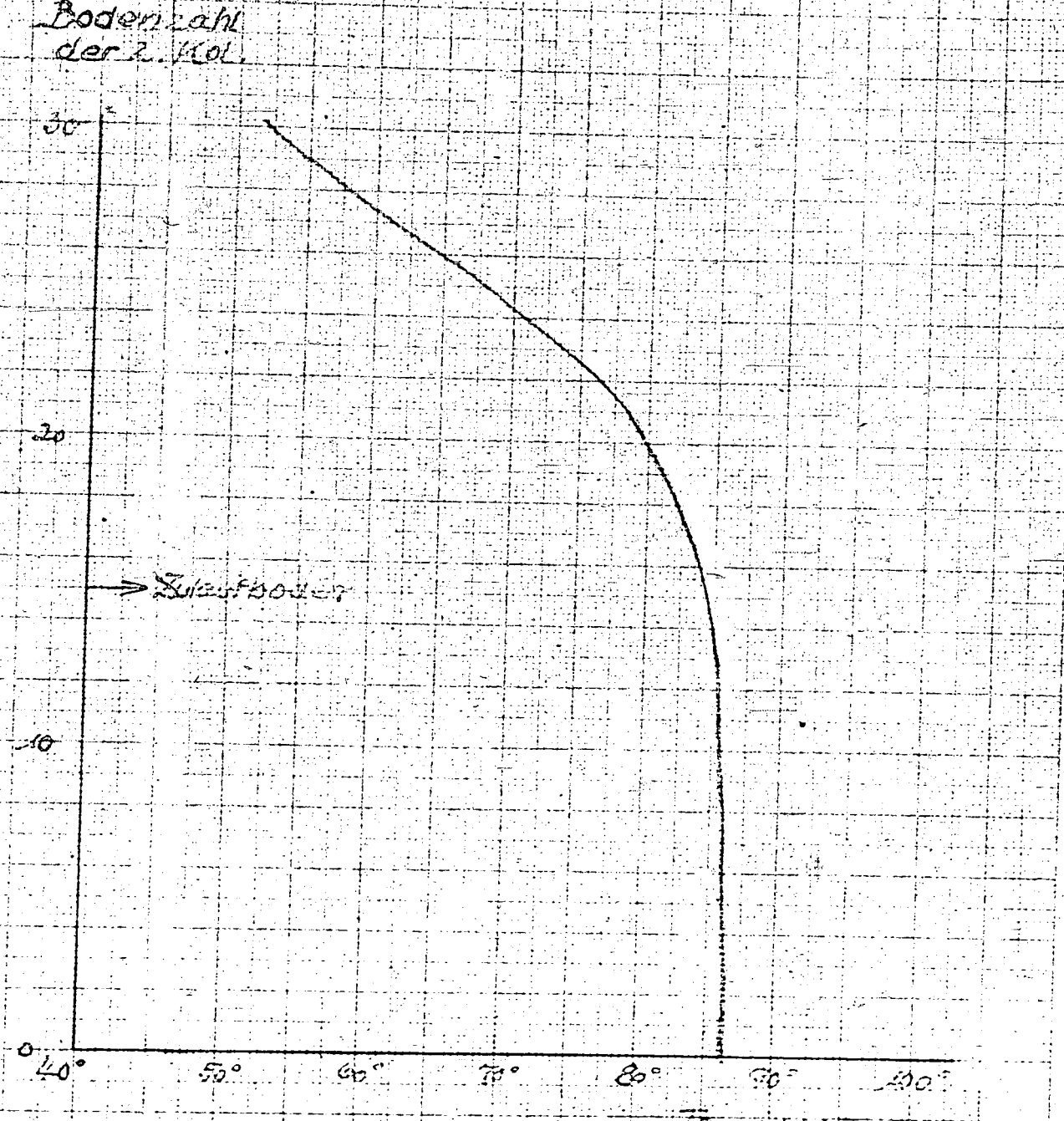
Aceton- und Wassergehalt der Ölschicht im Vergleich zum Acetongehalt in Wasser

18100150



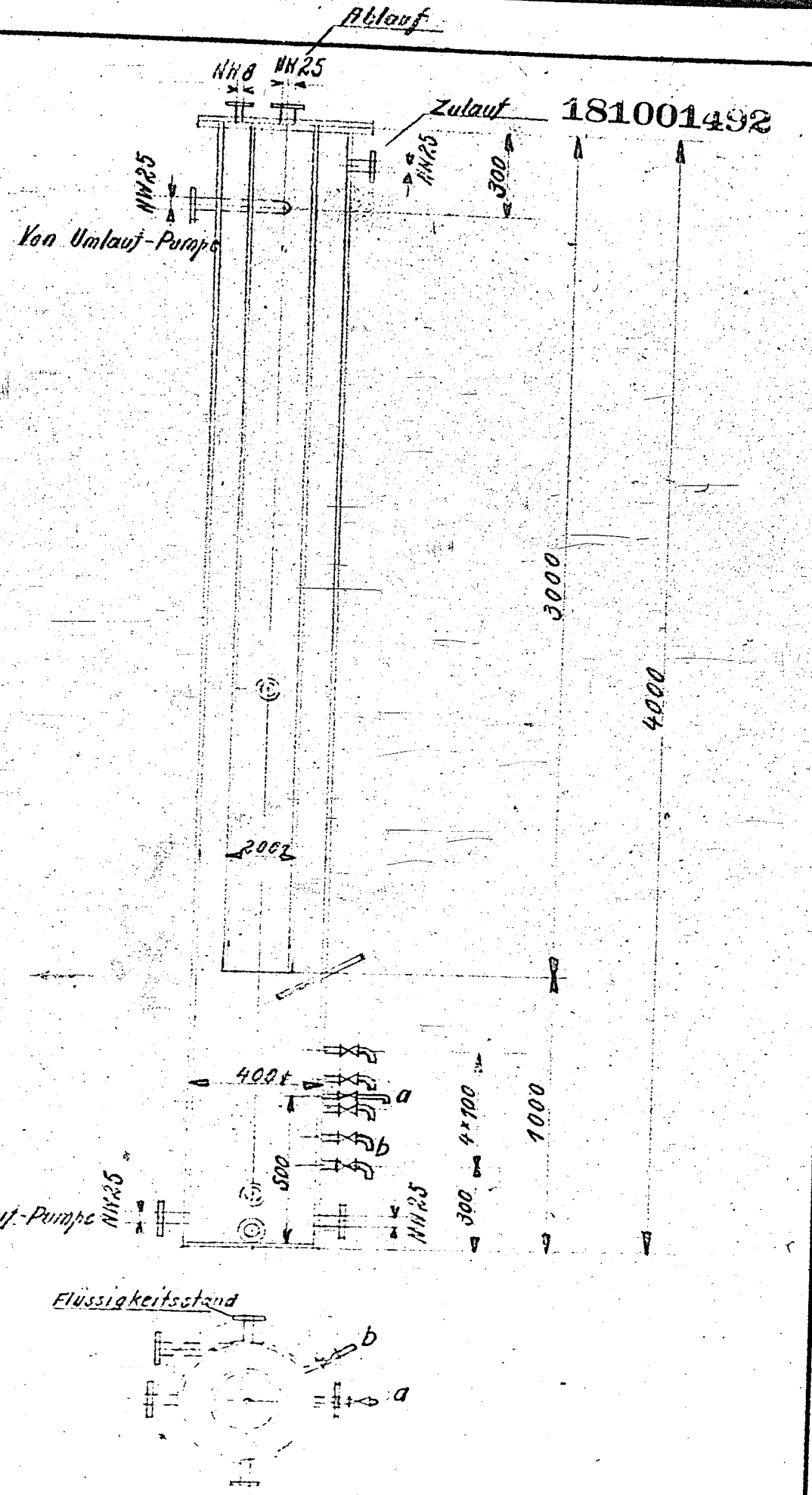
Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen auf dem

1810014911



Temperaturverlauf
in der Mitte [illegible]

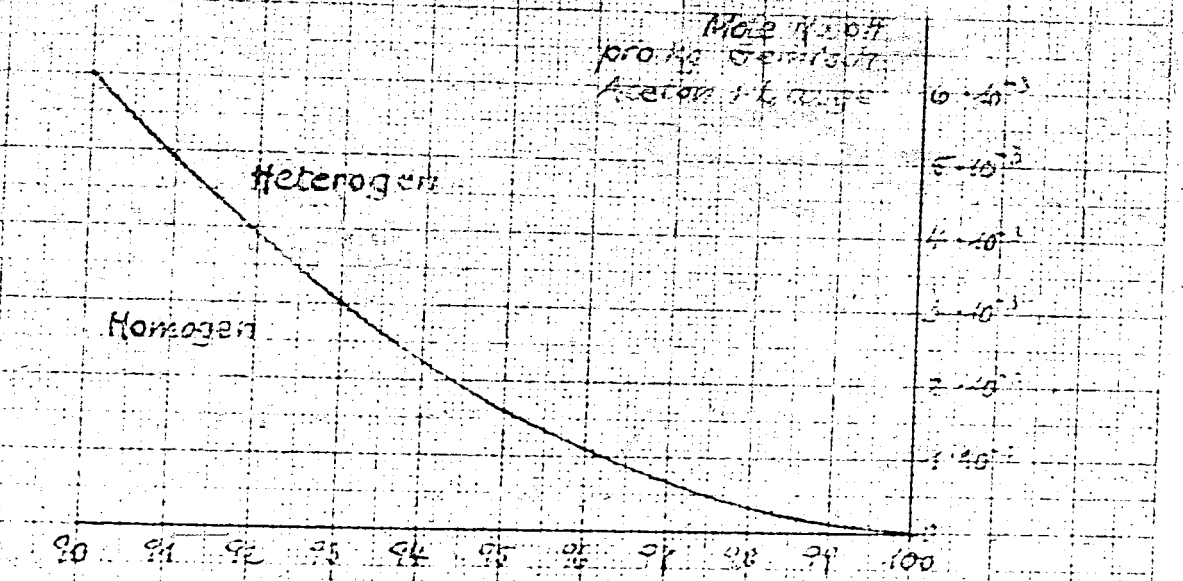
18100 1492



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein Tag: Name:	Maßst. 1:20	Mischgefäß Urheberrechtsschutz nach DIN 34	7

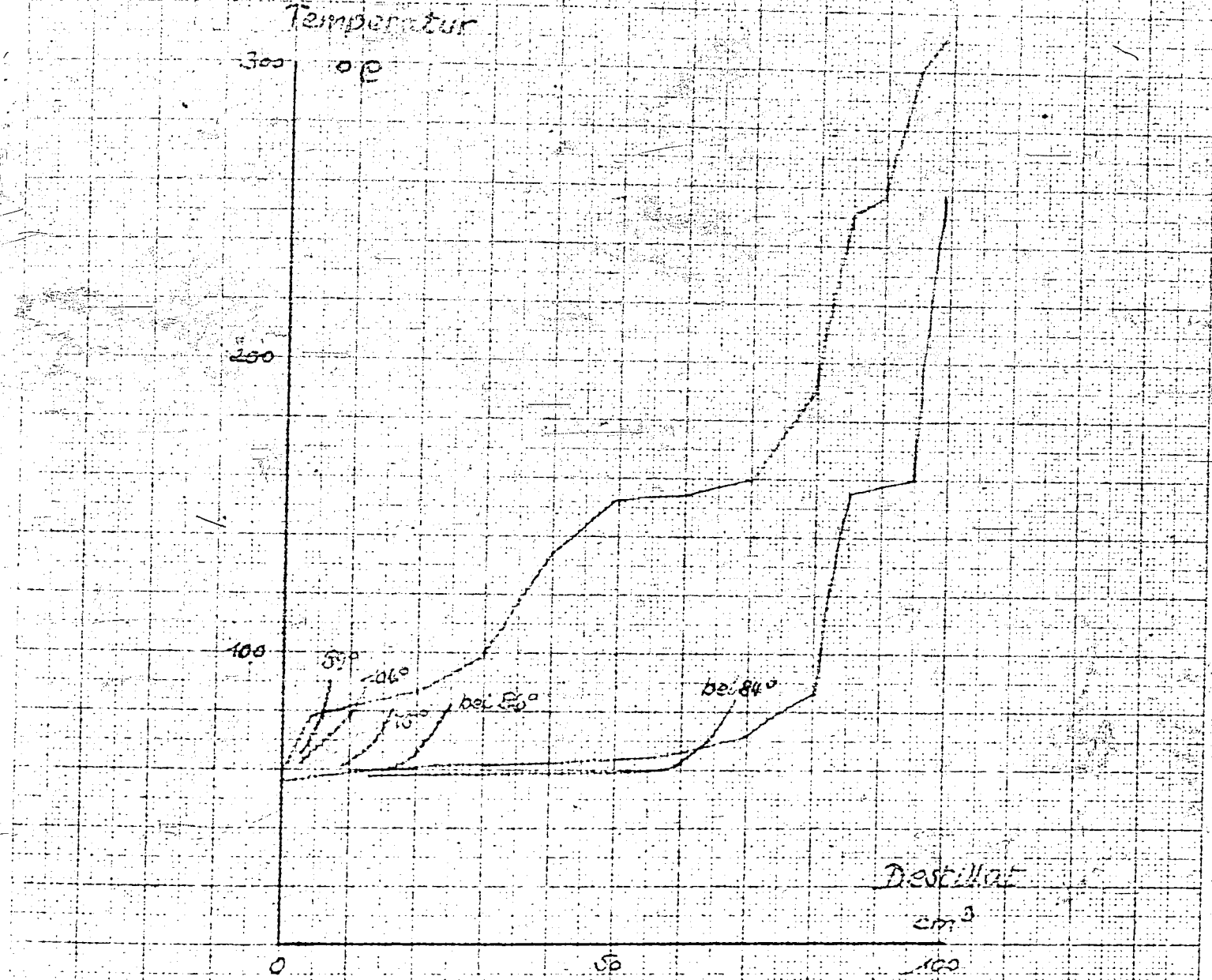
10184 1130. 4. 42.

181001493

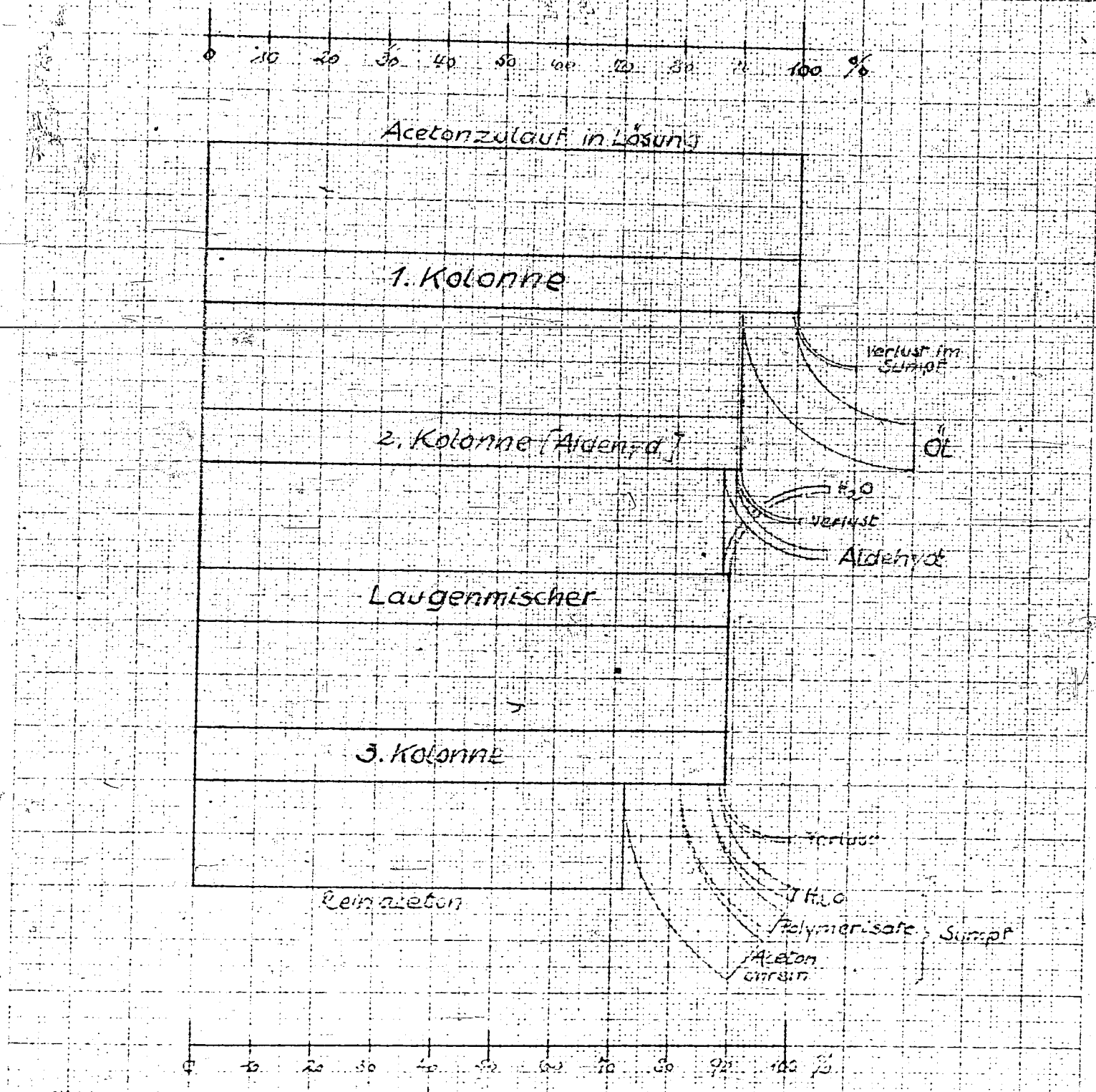


Phasendiagramm der
NaOH-Löslichkeit in
wässerhaltigem Aceton

1810014394



Siedeanalysen
des Sumpfes 5


0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
Acetonzulauf in Lösung
1. Kolonne
2. Kolonne (Aldem-a)
Laugenmischer
3. Kolonne
Reinaceton
Verlust im Sumpf
Öl
H2O
Verlust
Aldehyd
Verlust
H2O
Polymerisate
Sumpf
Aceton
Ausbeutediagramm
der gesamten

Synthesegas-Verc. Op.

EB/Op648.

2079-I 8,2
30/4.03

11.5.43. B.

Besprechungsbericht.

Besuch des Herrn Dr.Bartholomé am 7.5.43. in Knappsack.

Anwesend : A.G.für Stickstoffdünger: Herren Dir.Dr.Weibezahn
Dr.Geis
Dr.Lösch

I.G.Oppau Dr.Bartholomé.

Betrifft Acetonreinigung.

182001496

Dr.Bartholomé erläuterte in kurzen Zügen das Oppauer Verfahren zur Gewinnung von Aceton. Bei diesem Verfahren treten Verunreinigungen im Aceton auf, die zum Teil aus Verunreinigungen des verwendeten, aus Methan und Sauerstoff erzeugten, Acetylen herrühren, zum Teil offenbar bei der Einstufenreaktion Acetylen - Aceton entstehen. Eine Gewinnung von normgerechtem Aceton ist in Oppau mit Hilfe einer Natronlaugebehandlung geglückt, jedoch befriedigt diese Arbeitsweise noch nicht völlig, da einige Prozente Aceton dabei verloren gehen.

Dr.Weibezahn erklärte, dass sich in der Praxis ausschließlich das Laugeverfahren, in ganz seltenen Ausnahmefällen kombiniert mit einer nachträglichen Permanganatbehandlung, bewährt habe. Allerdings arbeite Knappsack mit wesentlich kleineren Alkalikonzentrationen bei größerem Wassergehalt und bei niedrigeren Temperaturen als in Oppau. Bei den angeführten Bedingungen genügten in Knappsack Verweilzeiten von 8 - 12 Stunden zur ausreichenden Acetonreinigung.

Wie weit diese Arbeitsbedingungen in Oppau zum Ziele führen, lässt sich nicht sicher sagen, da in Oppau der Gehalt an Verunreinigungen größer ist und wohl auch anderer Natur als der in Knappsacker Aceton. Es wurde jedoch sogleich ins Auge gefasst, entsprechende Versuche anzustellen.

- / -

18e01497

Anschließend ließ Herr Dr.Lösch an einem der laufenden Produktion entnommenen Aceton und einer Probe des Oppauer Acetons die wichtigsten I.G. - Normanalysen ausführen. Herr Dr.Geis erklärte zunächst an Hand eines Schemas und dann bei einem Betriebsrundgang das Knappsacker Verfahren zur Acetonherstellung und Reinigung. Zum Schluss sprach Herr Dr. Weibezahn den Wunsch aus, durch Herrn Dr.Lösch die Oppauer Acetonanlage besichtigen zu lassen.

gez. Barthelmé

Ø Herren: Dir.Dr.Weibezahn
Dir.Dr.Müller-Cunradi
Dr.Sachsse.

2078-183
30/4.03

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Über Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi 19/1.40

an: Patentabteilung Lu. gez. Müller-Cunradi

Dr.Sa./Fr. 15.1.1940.

Neuanmeldung "Verfahren zur Gewinnung von Aceton aus Acetylen".

Anbei senden wir Ihnen eine Neuanmeldung mit der Bitte um Bearbeitung. Wir bitten Sie insbesondere zu prüfen, ob die Abgrenzung gegen E.P. 472 093 ausreichend ist.

183001498

Anlage.

gez. Sachsse.
gez. C. Wietzel

Ø Herrn Dir.Dr.Müller-Cunradi.

3389-5M-389

1830014 99

Ammoniaklaboratorium Oppau

10. Januar 1940.
Dr.Sa./Fr.

Neuanmeldung

Verfahren zur Gewinnung von Aceton aus Acetylen.

Es ist bekannt, Zinkoxyd als Katalysator für die Herstellung von Aceton aus Acetylen und Wasserdampf zu verwenden. Es sind auch eine große Anzahl von Kontakten beschrieben, die ZnO als Grundsubstanz enthalten und daneben noch andere Stoffe wie z.B. Al_2O_3, Oxyde von Mangan und Eisen u.s.w. Alle diese Stoffe führen auch bei verdünntem Acetylen (8-10%) bei geeigneten Temperaturen (350°-450° und Verweilzeiten (~ sec 0,1)zu einem nahezu vollständigen Umsatz des Acetylens.

Zur technischen Durchführung des Verfahrens ist es nun von entscheidender Bedeutung, daß ein derartiger Kontakt möglichst lange seine Aktivität beibehält. Besonders wichtig ist das bei Verwendung verdünnten Acetylens, das durch thermische Behandlung von Kohlenwasserstoffen gewonnen wurde, da solches Acetylen in der Regel noch Verunreinigungen wie Äthylen, höhere Acetylene u.s.w. enthält, die leicht zur Verschmutzung und Inaktivierung des Kontaktes führen. Zwar kann man bekanntlich derartig verschmutzte Kontakte durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wieder beleben, aber es ist für die technische Durchführung wichtig, daß eine derartige Wiederbelebung nicht zu oft erforderlich ist, und daß der Kontakt auf Grund seiner mechanischen und chemischen Haltbarkeit eine ausreichende Anzahl derartiger Regenerationsperioden aushält. Zwar ist es bekannt, die mechanische Haltbarkeit eines Kontaktes dadurch zu erhöhen, daß man die katalytisch wirksame Sub-

183001500

stanz auf ein festes Gerüst, z.B.irgendeinen Träger aufträgt. Es wird jedoch häufig durch eine derartige Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gerade die chemischen Eigenschaften wie Haltbarkeit und Aktivität verschlechtert.

Wir haben nun gefunden, daß man auch ohne Anwendung von Trägern Zinkoxydkontakte von ausgezeichneten mechanischen und chemischen Eigenschaften erhalten kann, wenn man bei der Herstellung dieser Zinkoxydkontakte spezielle Maßnahmen anwendet.

Es hat sich dabei im besonderen ergeben, daß schon reines ZnO ohne besondere aktivierende Zusätze ein ausgezeichneter Kontakt ist, wenn es durch Abrösten von basischem Zinkkarbonat gewonnen wird. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Abröstung oberhalb 250° und unterhalb 450° durchzuführen.

Wir haben gefunden, daß man zur Gewinnung eines geeigneten Kontaktes die Fällung mit Kohlensäure in Gegenwart von Ammoniumion vornehmen muß. Man kann dabei z.B. derart verfahren, daß man zu der Zinksalzlösung zunächst NH_3 zugibt, wobei ein Zinkhydroxyd-Zinkoxydgemisch ausfällt, und dieses Gemisch durch Einleiten von Kohlensäure in das gewünschte Produkt umwandelt. Man kann weiterhin auch NH_3 und CO_2 gemeinsam in die Zinksalzlösung einleiten, oder z.B. eine Lösung aus Ammoniumkarbonat oder Ammoniumbikarbonat zufließen lassen. Man kann schließlich auch in die Zinksalzlösung unter Rühren feste Stücke von z.B. Ammoniumbikarbonat eintragen; die Fällung geht dann in dem Umfange und mit der Geschwindigkeit vonstatten mit der sich das Ammoniumsalz löst.

Wir haben gefunden, daß es zweckmäßig ist, Alkali- auch in kleinen Mengen bei der Fällung auszuschließen.

1830015O1

Die auf diese Weise gefällten Niederschläge werden in der Wärme, zweckmäßig bei 80 bis 150° getrocknet und dann bei 250° - 450° abgeröstet. Zum Zwecke der Gewinnung eines festen Kontaktes aus dem so hergestellten Zinkoxydpulver kann man das ZnO mit organischen Bindemitteln, wie z.B. Dextrin, Stärke oder Gelatine anpasten, trocknen und die organische Substanz abrösten. Die eigentliche Härte liegt erst bei dem fertigen abgerösteten Kontakt vor. Oder man kann das Zinkoxyd mit geringen Mengen HNO_3 anknoten und anschließend trocknen und abrösten. Durch diese Schlußbearbeitung des ZnO-Pulvers hat man es in der Hand, die Festigkeit und die chemischen Eigenschaften in gewissem Sinne zu beeinflussen; entscheidend für die Güte des Kontaktes ist es aber unter welchen Bedingunge und in welcher kolloidchemischen Form und Zusammensetzung der Niederschla gefällt wurde, da der mechanische Zusammenhalt der Teilchen und die chemische Aktivität hiervon weitestgehend abhängt.

Die folgenden Beispiele schildern einige Herstellungsarten genauer:

Beispiel 1)

Eine Lösung von 3,5 kg $Zn(NO_3)_2$ in 5 Ltr. Wasser wurde unter Eiskühlung mit 6570 cm^3 10%igen Ammoniaks versetzt und 16 Stunden unter Rühren mit CO_2 gesättigt. Das filtrierte und gut ausgewaschene Fällungsprodukt wurde bei 110° getrocknet und dann bei 250° abgeröstet. 1000 g des so erhaltenen ZnO-Pulvers wurden mit 20 g Dextrin und Wasser angepastet und in einer Knetmaschine zu einem zähen Brei durchgeknetet. Dieser Brei wurde auf ein Al-Blech gestrichen, zu Würfeln von 8 mm Kantenlänge gerillt, bei 110° getrocknet und zuletzt wurde das Dextrin bei 400° im Luftstrom abgeröstet.

Beispiel 2)

Eine dreifach molare Zinknitratlösung wurde bei 90° mit einer heißgesättigten Lösung technischen Ammonkarbonats solange versetzt bis in

183001502

einer Filtratprobe nichts mehr ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen, bei 110° getrocknet und bei 450° abgeröstet.

1000 g des so erhaltenen Zinkoxyds wurden mit einer Lösung von 12,4 g konz. HNO_3 in 428 cm^3 H_2O angepastet und in der Knetmaschine zu einem festen Teig durchgeknetet. Dieser Teig wurde durch eine Strangpresse gedrückt, bei 110° getrocknet und zuletzt wurde die Salpetersäure bei 400 - 500° abgeröstet.

Beispiel 3)

3780 g $Zn(NO_3)_2$, in etwa 7 Ltr. Wasser gelöst, wurden bei 80-90° mit 2750 g Ammonbikarbonat in kleinen Stücken unter Rühren versetzt. Die Temperatur wurde bei 80° gehalten. Nach beendeter CO_2-Entwicklung wurde noch 10 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt, dann filtriert, ausgewaschen, bei 110° getrocknet und bei 300° abgeröstet. Das Zinkoxydpulver wurde in der gleichen Weise wie Beispiel 1 zum Kontakt verfestigt.

Beispiel 4)

Eine 20°warme Lösung von 10 Mol $Zn(NO_3)$ in 5 Ltr. Wasser wurde unter Rühren mit 1670 g gemahlenem Ammonbikarbonat versetzt, wobei die Temperatur auf 10° herabsank. Nach etwa einstündigem Weiterrühren wurde filtriert, ausgewaschen und in der Wärme getrocknet. Das bei 300° abgeröstete Zinkoxydpulver wurde wie bei Beispiel 1) zum Kontakt weiter verarbeitet.

Die auf diese Weise hergestellten Kontakte wurden zur Umsetzung eines verdünnten Acetylens (8%) verwendet, das durch thermische Umsetzung von Methan mit Sauerstoff gewonnen wurde und einen geringen Anteil an höheren Acetylenen enthielt. Dieses Gas wurde ohne weitere Reinigung in die Acetenkontaktöfen geleitet. Die Versuche wurden teils 7-8 Monate

DE001503

und länger durchgeführt. In dieser Zeit wurde der Kontakt einige Male wiederbelebt durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen. Ein entgültiges Nachlassen der Aktivität konnte in diesen Zeiträumen nicht festgestellt werden. Die Ausbeute an Aceton auf aufgewendetes Acetylen war während der ganzen Zeit zwischen 90% und 95%.

Patentanspruch

1) Verfahren zur Gewinnung von Aceton aus Acetylen an einem gleichmäßig aus Zinkoxyd bestehenden Kontakt, dadurch gekennzeichnet, daß man das Zinkoxyd durch Abrösten von basischem Zinkkarbonat herstellt.

2) Verfahren nach 1) dadurch gekennzeichnet, daß man das basische Karbonat durch Ausfällen aus Zinksalzlösungen mit Kohlensäure in Gegenwart von Ammoniumion und Trocknen des Niederschlags in der Wärme gewinnt.

3) Verfahren nach 1) dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung in Abwesenheit von Alkali ausgeführt wird.

gez. Sachsse.

ppa. Koch

183001504

Utilization of Propargyl Alcohol

2078

30/4.03

Ludwigshafen

I. G. Ludwigshafen

Coloristische Abteilung

2078-184E

30/4.03

An I. G. Frankfurt

Verkaufsgemeinschaft Chemikalien, Abt. L

Durchschl. Kolabt.Lu ✓	
Erledigt durch (Sachbearbeiter)	Ludwigshafen a. Rh.
Lmre-Fr.Sehm/Mi.	24. August 1944

Erledigung

zu Auftrag L vom 18.8.44 Bg/Mk.

Betreff: Firma Hugo Schneider A.G., Leipzig O.5.

Solpamol A.

Bei dem Einsatz von Solpamol FL bzw. 3 handelt es sich um die gebremste Oxydierung mit Kaliumpermanganat bei mit Hilfe von Natron, die neben diesen noch einen weiteren Zusatz an Solpamol enthalten. Die Einwirkung des Solpamol auf die Faser selbst übt dem gegenüber jedoch untergeordnete Rolle. Da es sich nun um ein Verfahren handelt, die eine Färbereitechnik, Lösungsmittel und Lösen betreffen, so bleibt doch die Solpamolfrage auf die im besonderen Rolle die Lösungsmittel, die in der Stellungnahme vollkommen unberücksichtigt bleibt.

Es scheint somit, daß die Lösung der Frage unvollständig ist bzw. von einer nicht durchgeführten Lösung gesprochen werden. Wir bitten deshalb um weitere ausführliche Lösung.

Anlagen:

16.8.44 V II

I. G. Farbenindustrie

Verkaufsgemeinschaft Chemikalien, Abt. L

Verkaufs-Abteilung

L a r o
Ludwigshafen

Durchschlag an
Diol-Abt. Ba

Frankfurt (Main) 70
18. Aug. 1944

Auftrag

Kunden-Name
Hugo Schneider A.-G., Leipzig C.5

Betr.
Colpanol B / Unser Schreiben vom 8.7.44 (Dr.S/Mc)

Wir haben die Hasag im Sinne Ihres Schreibens vom 12.7.44 durch V.L. Leipzig unterrichten lassen und einen Übergang von Colpanol FL auf Colpanol B angeregt. V.L. Leipzig erhielt darauf die Antwort, daß weder Colpanol FL noch Colpanol B in Zukunft in Frage kommen, weil man neuerdings in der galvanischen Abteilung mit Beizeinrichtungen arbeite, die aus säurebeständigen hochkunststoffgefüllten Massen gefertigt sind. Diese Bemerkung ist insofern nicht verständlich, als dabei die Schutzwirkung des Colpanol gegenüber den Beizen, auf die es ja in der Hauptsache ankommt, unberücksichtigt gelassen hat. Haben Sie unter technischen Gesichtspunkten sonst noch etwas zu den Ausführungen der Hasag zu bemerken ?

VERKAUFSGEMEINSCHAFT
Abt. L
gez. Krieger

I. G. Ludwigshafen

Coloristische Abteilung

An I. G. Frankfurt
Verkaufsgemeinschaft Chemikalien, Abt. [illegible]

Durchschrift	
Lfd. Nr. 101 – Abt. [illegible]	
Erledigt durch (Bearbeiter/in)	Ludwigshafen a. Rh.
Lacro-Fr. Sohn/Abt.	12. Juli 1944

Erledigung

zu Auftrag d. vom 8.7.44 Nr. 9/Abt.

Betr.: Firma Bayer Schnellgerberei A.G. – Hemd – Ludwigshafen

Produkt D.

In Ergänzung unserer Mitteilung vom 8.7.44 betr. Produkt D teilen wir Ihnen mit, daß bei Produkt D die Ausrüstung in konzentrierten Flotten von 5–10 % im Foulard, und zwar auf Baumwolle bei Temperaturen von 40–60° C, durchgeführt werden muß. Produkt D kann entweder nach Imprägnierung mit Ammoniumcarbonat oder Ammoniak bei Raumtemperatur oder durch Dämpfen bei 100° C fixiert werden. Die Fixierung mit Ammoniumcarbonat ist [illegible] Produkt D [illegible] Temperatur. Die Waschechtheit, die Licht- und Schweißechtheit [illegible] Produkt D [illegible] Behandlung mit Soda [illegible] Produkt D [illegible] Produkt D [illegible] Produkt D

184001508

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Werk
Diol-Abteilung

Fabrikbuchhaltung
Herrn Hey

184001508

Dt.Sth/kr 4.Juli 1944

Produkt B
Produkt 161043/1

Produkt B, das z.Zt. von der Werk.Abt.L als Sparbeize eingeführt wird und letzten Endes das physiologisch nicht einwandfreie Produkt PL ersetzen soll, enthält als wirksame Substanz Butindiol. Das Produkt B stellt eine modifizierte Lösung von Butindiol in Wasser dar, die noch geringe Anteile von Formaldehyd usw. enthält.

Die in der Diol-Abteilung Lu anfallende technische Butindiollösung ist infolge ihrer wechselnden Konzentration und der anhaftenden Verunreinigung (z.T. physiologisch nicht einwandfrei) nicht ohne weiteres zum Verkauf geeignet. Deshalb wird sie bei uns auf eine bestimmte Konzentration, im Durchschnitt 37,5 %, eingestellt und Reinigungsprozessen unterworfen. Diese Arbeitsprozesse werden bis jetzt noch im Labormaßstab mit einem verhältnismässig grossen Aufwand durchgeführt.

-/-

4346-10M-4102
P 0267

Durchschlag

betr. 161043/1

Aus technischen Gründen kann Butindiol bis jetzt noch nicht in einer reinen annähernd 100 %igen Form geliefert werden. Bei Bestellung von Butindiol (z.B. Produkt 161043) haben wir bisher stets das oben beschriebene Produkt B abgegeben, damit in Bezug auf Reinheit und Konzentration eine reproduzierbare Ware vorliegt. Aus Zweckmässigkeitsgründen möchten wir zunächst diese Regelung aufrecht erhalten, d.h. also nur ein Produkt herstellen und abgeben.

Die im Schreiben von Frankfurt vom 14.v.M. angezogenen Selbstkostenpreise entsprechen dem wirklichen Aufwande nicht und eine genaue Kalkulation ist dementsprechend noch nicht möglich. Mit der im Vorbereitung befindlichen Apparatur werden wir überschlagmässig einen Gestehpreis von 75.- RM für 37,5 %ige Ware errechnen, als 100 %ige Ware gerechnet, also RM 200.-.

Wir bitten, uns diese Gestehpreise für Produkt B und Produkt 161043/1 gutzuschreiben.

Wie bisher, bitten wir, das Produkt B und Butindiol (161043/1) getrennt zu führen, da sich bei der technischen Entwicklung des Produkts B als Sparbeize ergeben könnte, dass eine andere Konzentration als 37,5 % wirksamer wäre. Ausserdem soll die Verrechnung von Butindiol auch weiterhin als 100 %ige Ware gerechnet, vorgenommen werden, während das Produkt B tel quel verkauft wird.

gez. Nie[illegible]

185001510

2079-185
1/1 30/403

Hauptlaboratorium Lu

Dr.Krz/Ru. 12.5.1944. Papier-Wi/Sp. 8.7.1944.

S u c o l B

Sucol B eignet sich für folgende Anwendungsgebiete in der Papier- bezw. Papier verarbeitenden Industrie:

1) Als Weichmacher für technische Papiere.
2) Als Weichmacher für Kaseinstreichmassen bei der Gasplanen-herstellung.
3) Als Imprägnierungsmittel für benzin-und treibstoff-feste Dichtungen aus Pappe.

Der reine 4.4'-Dioxydibutyl-äther würde sich in erhöhten Maße als Glycerinaustauscher eignen. Er müsste jedoch noch vom Standpunkt der physiologischen Eignung geprüft werden. Da die Ausgabe dieses Produkte vorläufig noch nicht aktuell ist, haben wir es unterlassen, das Produk unseren dafür in Betracht kommenden internen Stellen zur Prüfung zuzuleiten.

Ø Diol-Abt.Lu
" Laro-Lu

1732

2078–1867

Ing. Chem. F. Meyer
Diol-Abtlg. Lu 128.

Mai 1944.

30/4.03

Reaktionen an Propargylalkohol.

18800151 1

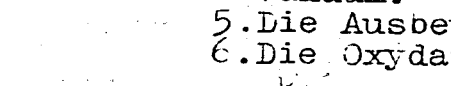
Bei den im August begonnenen Konzentrationsversuchen an azeotropischen Gemischen mit Kristallwasser bindenden Salzen konnte ich die interessante Beobachtung machen, dass Cu SO4 unter bestimmten Arbeitsbedingungen Propargylalkohol restlos oxydiert.

Meine hierauf systematisch aufgebauten div. Versuche führten am Ende, über einige bekannte Körper, zu neuen Polymerisationsprodukten mit vorerst erkannten, bösten lacktechnischen Eigenschaften:

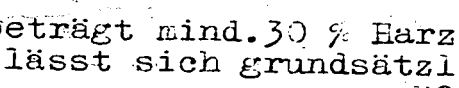
1. Zur Gewinnung von A c r o l e i n in grösserer Menge im Luftstromdestillat.
2. Zur Gewinnung von Methylglyoxal unter bestimmten Arbeitsbedingungen, die bis jetzt noch nicht abgeschlossen sind.
3. Zur Gewinnung von P r o p i o n s ä u r e.
4. Zur Gewinnung eines an Caramel erinnernden, harzähnlichen Produktes.
5. Zur Gewinnung eines dunkelbraunen, glasig-harten Harzes.

Bei diesen Versuchen habe ich bestimmte Arbeitsbedingungen, die auch grosstechnisch anwendbar sind, ausgearbeitet:

1. Die restlose Oxydation von wässrigem Propargylalkohol (z.B. 42%) gelingt am besten bei 80–90° und ist je nach Zusatz von 25 bis 5 % Cu SO4 in 20–100 Stunden beendet.
2. Die Oxydation ist rein katalytisch, wenn unter Rühren oder in Ruhe erwärmt wird; das Cu SO4 lässt sich wiedergewinnen.
3. Das Cu SO4 wird ~~restlos~~ zu Cu2 O reduziert, wenn Luft während der Operation hindurchgeleitet wird, wobei aber das gleiche Endprodukt entsteht.
4. Die Oxydation gelingt auch im Stickstoff-Strom, nicht aber im Vakuum.
5. Die Ausbeute beträgt mind. 30 % Harz und 20 % "Caramel".
6. Die Oxydation lässt sich grundsätzlich an Substanzen des Typs:



und



durchführen.

Ich habe bisher den glycerinähnlichen Caramelkörper als den wichtigsten und intressantesten angesehen und war deshalb bestrebt, diese Körper in grösserer Menge und Reinheit darzustellen.

Wenn wässriger Propargylalkohol auf dem Wasserbad bei 80–90° mit 5 % Cu SO4 erwärmt wird, tritt nach einer Stunde ein Farbumschlag von blau über grün nach gelb ein. Nach vollständigem Auflösen des Katalysators schlägt die intensiv gelb färbende Lösung nach braun um, wobei sich allmählich an der Glaswand geringe harzteilchen absetzen. Wenn während der Operation Luft hindurchgeleitet wird, kann schon nach kurzer Zeit im Luftstrom Acrolein nachgewiesen werden. Diese Manipulation ist aber nicht zu empfehlen, da der Prozess ~~nicht katalytisch verläuft und~~ nicht beschleunigt wird.

Die restlose Oxydation des Propargylalkohols beträgt für 1 % rund 2 Stunden.

x) noch nicht einwandfrei bewiesen

Ing. Chem. F. Meyer

18.001512

Nach dem Abfiltrieren der Reaktionslösung befinden sich ca 5-10 % eines plastischen Harzkörpers im Kolben, je nach dem, ob während des Prozesses gerührt oder in Ruhe erwärmt wurde.

Die Reaktionslösung wird im Vakuum fraktioniert und zwar bei geringer Wärmezuführung fast der gesamte Anteil bis 32° / 15 m/m. Da bei dieser ersten Fraktion eine ölähnliche Abscheidung in der gekühlten Vorlage festzustellen ist, wird diese Fraktion allein fraktioniert. Hierbei kann man feststellen, dass noch ein ganz geringer Anteil dieses ölähnlichen Produktes den Siedepunkt des Wassers herabsetzt. Das Destillat ist in der Wärme klar und nach dem Abkühlen milchigtrübe. Mit Aether lässt sich der geringe Anteil " Oel "isolieren und mit Wasser analysenrein waschen. Leider ist die Menge dieses intressanten, leicht flüchtigen Körpers zu gering, um identifiziert zu werden. Meine im Anfang angenommene Vermutung, dass es sich um polymeres Methylglyoxal handeln würde, konnte ich bis heute nicht erhärten.

Die durch die Abtrennung der ersten Vakuum-Fraktion stark eingedickte Urlösung wird mit Aceton oder Essigester behandelt, wobei das Cu SO4 fast quantitativ auskristallisiert.

Nach dem vorsichtigem Abdestillieren des Lösungsmittels wird weiter im Vakuum fraktioniert, aber darauf geachtet, dass der Katalysator restlos entfernt ist, da bei höherer Erwärmung heftige Polymerisation oder Kondensation bis zur Zersetzung des gesamten Kolbeninhaltes eintreten kann. Der ab 100° /15 m/m destillierende goldgelbe Caramelkörper hat Glycerinkonsistenz und verharzt schon nach einigen Tagen bei gewöhnlicher Temperatur. Ebenso wie der unter 100° erhaltene Anteil Caramel mit niedrigem Molekulargewicht, gibt der bei gewöhnlicher Temperatur polymerisierte Körper in alkalischer Lösung beim Einleiten von Luft durch eine Glasdüse feinsten Schaum.

Wird die Vakuumdestillation bis zur Syrupkonsistenz durchgeführt, erhält man einen ätherlöslichen, rotgelben Harzkörper von hervorragenden lacktechnischen Eigenschaften. Das restlose Abdestillieren des Caramelkörpers führt zu einem in der Wärme plastischen und in der Kälte glasig-harten Harz, welches sich nicht in Aether löst, aber in Aceton aufgelöst einen gelben, hart auftrocknenden Lackfilm ergibt, der im Ofen getrocknet elastisch und acetonunlöslich wird.

Wird die Propionsäure durch fraktionierte Destillation entfernt, verbleibt bei sämtlichen bis zu 80° /15 m/m erhaltenen Vakuumfraktionen ein Caramelrest. Diese Reste werden mit dem höhermolekularem Caramel vereinigt, das entweder bis zur Syrupkonsistenz, zum Harzkondensat, oder nur bis 150° / 15 m/m konzentriert wird.

Bei der Abscheidung des Katalysators mit Aceton, verbleibt ein geringer Rest unlöslich, der aber in Wasser löslich ist und von mir bis jetzt als eine organische Kupferverbindung angesprochen wird.

Da das Auftreten von Acrolein nur beim Hindurchleiten von Luft festzustellen ist, in der Lösung selbst nicht, und ausserdem ein Ansatz des in der Vorlage zusammen mit Propargylalkohol gewonnenen Acroleins mit dem Katalysator wohl zur Harzbildung führt, ohne das Acrolein zu verändern, glaube ich nicht, dass es sich um Polymerisation über diese Oxydationsstufe handelt. Vielmehr vermute ich, dass beim Hindurchleiten von Luft eine zu heftige Oxydation vor sich geht, umsomehr das Cu SO4 ~~vollständig~~ farblos zu Cu2O reduziert wird.

Ich habe bis heute festgestellt, dass Methylglyoxal nur bei ganz geringem Cu SO4-Gehalt gewonnen werden kann. Da die Farbreaktion mit Piperidin der des Acroleins zu sehr ähnelt, kann ich der endgültigen Beweis erst nach Abschluss des neu angesetzten Versuches erbringen.

Ing. Chem. F. Meyer

186001513

Ich bin überzeugt, dass meine bisherige Arbeit noch unvollkommen ist, glaube aber zu einem späteren Zeitpunkt über weitere Erfahrungen Mitteilung machen zu können.

Da bei dem Oxydationsprozess wahrscheinlich komplizierte chemische Reaktionen eintreten, habe ich bewusst jede theoretische Erörterung vermieden, vielmehr möchte ich die exakte wissenschaftliche Aufklärung dieser Fragen berufener Stelle überlassen.

Am Schluss möchte ich nochmals in gedrängter Form anhand einer Tabelle über die Durchführung der Reaktionen, bei gleichzeitiger Nennung der Eigenschaften des Polymerisats berichten. Ebenso füge ich die bisher durchgeführten Analysen an.

==========

1. Das erste Vakuum-Destillat bis 32°/ 15 m/m enthält in der Hauptsache Propionsäure und wenig "Caramel". Ausserdem einen geringen Anteil eines ölähnlichen Körpers von eigenartigem Geruch. In Aether und Alkalien löslich. ~~Gibt mit Silbernitrat~~ ~~2,4 Dinitrophenylhydrazin~~ ~~K Mn 04~~

2. Das zweite Vak.-Dest. bis 50°/ 15 m/mm enthält noch Propionsäure, grösseren Anteil an Caramel, welches bei vorsichtigem Fraktionieren bis 141° nicht mit destilliert.

3. Das dritte Vak. Dest. bis 100°/ 15 m/m enthält in der Hauptsache den Caramelkörper, der in Wasser und Aether löslich ist. Polymerisiert an der Luft, in der Wärme schneller zu einem harzähnlichen Körper.
59,67% C; 7,39% H; 33,27% O; Mol. Gew. 155

4. Das vierte Vak. Dest. ist goldgelb, dickflüssig von angenehmem Caramel-Geruch. Polymerisiert schnell und verfärbt sich schnell, gibt allein schon einen vorzüglichen Lackfilm.
59,65% C; 7,34% H; 32,97% O; Mol. Gew 179

5. Der nicht bis zum plastischen Harzkörper abdest. Caramel hat Syrupkonsistenz, ist rotgelb und klar, Harzcharakter und ähnelt dem Leinölfirnis. Hervorragende lacktechnische Eigenschaften, in Aether oder Alkalien aufgelöst starke Schaumerzeugung beim Einleiten von Luft.

6. Das nach dem Abdest. verbleibende dunkelbraune Harz löst sich nicht mehr in Aether, gibt aber in Aceton gelöst elastischen Lackfilm, der nach dem Erwärmen auf 170° kratzfest ist und sich nicht mehr in Lösungsmitteln löst. In der Wärme lässt es sich zu hauchdünnen Fäden ziehen.
65,55% C; 7,03% H; 27,42% O; 1,47% H2O; Mol. Gew 557 = C32H40O
eine andere Formel: 65,72% C; 6,85% H; 28,32% O; 2,47% H2O; = C33H40O

7. Sämtliche Caramelkörper von verschiedenem Molekulargewicht in geringer Menge dem Harz beigegeben, wirken nicht nur als Weichmacher, sondern vergüten den Lackfilm in hohem Masse, besonders aber der wasserunlösliche Caramelkörper.

Ing. Chem. F. Meyer

1850015 14

Auf dem Wasserbad werden 6980 g 42 % Propargylalkohol = 2900 g mit 150 g Kupfersulfat auf 80-90° erwärmt. Nach ca 2 Stunden ist die anfangs blaue Lösung über grün nach gelb umgeschlagen. Nach dem restlosen Auflösen des Kupfersulfats wird die Lösung allmählich braun, um gegen Schluss der Reaktion dunkelbraune Harzteilchen abzusondern. In ca 100 Stunden ist die restlose Oxydation des Propargylalkohols beendet.

Nach dem Abkühlen filtriert:

- Rückstand ca 400 g Harz mit geringem Anteil met. Cu. In Aceton gelöst; Vak. dest.
  - Mit Aether extrahiert: Geringe Menge Oeltröpfchen, identisch mit der Abscheidung im der Vorlage.
  - 1. Frkt. 80-100
    2. Frkt. 100-141°
    3. Frkt. 141-145°
    Kolbenrückstand = Caramelähnlich.
- Geringe Abscheidung eines ölähnlichen Körpers.
- spez. Gew. 1,065, PH 2,
- 6500 g Mutterlösung v. Im Vak. bei mässiger Wärmezuführung bis 32° dest. fraktioniert:
  - konz. Mutterlösung
    - 1. Nachfrkt.
    - 2. Frkt.
    - 3. Frkt.
    - 4. F.
    - Harz
  - Ausscheidung des Kupfersulfats und eines geringen in Wasser lösl. Körpers = organ. Kupferverbindung?
- 3500 g Kolbenrest, mit Aceton oder Essigester extrahiert:
  - Mit Aether extrahiert:
    - Propionsäure fraktioniert:
      - Propionsäure insges. mind. 20 %
      - Aufkonzentrieren der anfallenden Caramelanteile. insges. mind. 20 %
      - - 150°/15 mm Rückstand Harz insges. mind. 30 %

Meyer.

2075-187

30/4.03

I. G. Ludwigshafen

Zwischenprodukten-Gruppe

An Herrn Dr. Niemann
Herrn Dr. Steinhofer
Diol-Abteilung, Herrn Dr. Joost.

1870001515

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen Zw.-Abtlg.	Ludwigshafen a. Rh.
				Dr.Kö/Kr.	25.5.44

Betreff Propargylalkohol

Zwecks Gewinnung von Propargylalkohol-azeotrop wurden 201,5 t Ihrer Propargylalkohol-Lauge in Destillation genommen. Die 4 Einfüllungen zeigten folgenden Gehalt an

1. Formaldehyd 1,8 % - 1,8 % - 5,0 % - 7,8 %
2. Propargylalkohol ca 3,3 %

Somit im ganzen ca. 6700 kg Propargylalkohol. Bei der ersten Destillation wurden erhalten:

1. Methanol als Vorlauf 6,9 t
2. Propargylalkohol-Konzentrat 28,4 t

Dieses enthält infolge des hohen Formaldehydgehalts der beiden letzten Anlieferungen neben ca. 16,5 % Propargylalkohol = im ganzen ca.4700 kg (= 70 % der Einfüllung), 6,6 % Formaldehyd, trotzdem das Destillat bei etwa 8 - 10 fachem Rücklauf mit 100 kg/Std. Geschwindigkeit abgenommen worden ist.

Die 28,4 t Propargylalkohol-Konzentrat wurden nach Verdünnung mit der gleichen Menge Wasser wiederum derselben vorsichtigen Kolonnendestillation unterworfen und dabei erhalten:

1. Methanol als Vorlauf	3,7 t	
2. Propargylalkohol-azeotrop	11,6 t	ca. 37 %ig=ca.4300 kg Propargylalkohol rein
3. Propargylalkohol-azeotrop-Nachlauf	2,8 t	ca. 14,5 %=ca. 400 kg Propargylalkohol rein.

Der Gehalt an Formaldehyd von 2. beträgt 3,6 %, bei 3. sogar 9,7 %. Vom Gesamtinhalt an Propargylalkohol wurden somit 70 % = 4700 kg erhalten.

Der gesamte Vorlauf -10 600 kg - sowie der Anfall von Propargylalkohol-azeotrop wurden Ihnen in den Kesselwagen 532 325 (1), 515 421 (2) und 515 882 (3) zur Verfügung gestellt.

-/-

272

4136-5M-4.50
P 0257

187001516

Die Spesen % kg Destillat belaufen sich auf RM 3.-. Bei einem Gesamtanfall von 53400 kg Destillat müssen wir Ihr Konto 60809 demnach mit RM 1600.- belasten.

Körbing

Schiemann

Auf Kto. Lo Zoffl. Technikum wurden 5,5 % berechnet. Monat Mai

Ø: Herrn Dir. Dr. Reppe.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT (MAIN) 20

18 0015 17 2078-18 f

Abteilung L, im Hause. ✓ Col.Abt. Lacc. Lm. 30/4 e 3

Diol-Abteilung, Lm.

Herrn Dr. Niemann

Herrn Dr. Steinhofer

Rechtsabt.Chem. 22.August 44.
Vs.909/I-1.

Wortzeichen "Golpanol" Nr. 521 218.

Nachdem uns die Patentabteilung Höchst nunmehr die Akten für diesen Warenzeichen zugestellt hat, nehmen wir das für unsere Verwaltung. Über dem Schutz machen wir Ihnen die folgenden Angaben:

Eintragungs-Nr.: 521 218.
Anmeldetag: 20.5.39.
Eintragungstag: 17.5.40.
Aktenzeichen J 21 472/6 Vs.

Warenverzeichnis:

"Chemische Erzeugnisse für gewerbliche, wissenschaftliche und Lichtbildzwecke, Feuerlöschmittel, Härte- und Lötmittel, mineralische Rohstoffe. Dichtungen und Packungen, Wärmeschutz- und Isoliermittel, Farbstoffe, Farben, Firnisse, Lacke, Beizen, Harze, Kunstharze, Klebstoffe, Mittel zum Putzen und zum Haltbarmachen von Leder, Appretur- und Gerbmittel, Bohnermasse, Gummi, Gummi-

948 -150 T 4123

Durchschlag b.w.

23. 8. 44

1880015518

ersatzstoffe und Waren daraus für technische Zwecke, Seifen für technische Zwecke, Wasch- und Bleichmittel, Stärke und Stärkeerzeugnisse für Waschzwecke, Farbmuster zur Wäsche, Fleckenentfernungsmittel, Rostschutzmittel, Putz- und Poliermittel (ausgenommen für Leder), Schleifmittel."
Kl. 6,7,11,13,18,34.

Da kein Auslandsschutz besteht, bitten wir um Mitteilung, in welchen Ländern das Warenzeichen geschützt, auch ob internationaler Schutz herbeigeführt werden soll. Wegen der Kosten verweisen wir auf die anliegende Aufstellung, aus der gleichzeitig hervorgeht, für welche Länder zur Zeit Warenzeichenschutz beantragt werden kann.

RECHTSABTEILUNG CHEMIKALIEN
i.A.
gez. Leonhard

Le/Ham.

1.April 1943

18/001519

Übersicht

über
Kosten und Schutzdauer der Warenzeichen in den z.Zt. in Betracht kommenden Ländern.

A.) Internationaler Schutz (Madrider Abkommen).

Hierunter fallen folgende Länder:	Kosten:
Belgien	für ein Zeichen:
Deutschland Protektorat Böhmen und Mähren	sfrs.15o.-- (bei gleichzeitiger Anmeldung mehrerer Zeichen sfrs.1oo.-- vom zweiten Zeichen ab) und RM 5o,-- pro Zeichen Reichsgebühr.
Frankreich, Algerien und Kolonien	
Italien Aegäischen Inseln, Erithrea und Libyen	
Serbien	**Schutzdauer:** 2o Jahre
Liechtenstein	
Marokko (franz.Zone)	**Voraussetzung**
Niederlande Surinam, Curaçao	für die internationale Anmeldung ist die Eintragung des Zeichens in Deutschland.
Portugal nebst Azoren und Madeira	
Rumänien	
Schweiz	
Slowakei	
Spanien (spanische Zone von Marokko)	
Türkei +)	
Tunis	
Ungarn	

+) In der Türkei werden internationale Markeneintragungen von der Eintragungsbehörde zwar anerkannt, jedoch ist es fraglich, ob sie von den Gerichten im Streitfalle berücksichtigt werden. Es empfiehlt sich also dort die nationale Eintragung.

18/001520

23.8.44 V. I
Biol-Abteilung. Lu.

B) Länder, in denen der Schutz z.Zt. durchgeführt werden kann

		Kosten (unverbindlich)	Schutzdauer
+Bulgarien	Lewa	4.81o.— (= ca.RM 146,7o)	1o Jahre
+Dänemark	Kr.dän.	15o.— (= ca.RM 79,5o)	1o "
+Finnland	Fmk.	1.66o.— (= ca.RM ~~87,3o~~ 83.-)	1o "
Generalgouvernement	Zloty	25o.— (= RM 125,—)	1o "
+Griechenland	RM ~~85,—~~ 94.-	(bei mehreren Klassen geringe Mehrkosten)	1o "
Kroatien	Kn.	~~2.46o,—~~ 1.700.- (= RM ~~66~~ 185.-)	1o "
Norwegen	Kr.	1oo,— (= RM 57,—)	1o "
	(Kl.Geb.	Kr ~~15~~ ca.RM ~~8,55~~)	
+Schweden	Kr.	13o,— 145.- (= RM 78,— 14.25)	1o "
~~Slowakische Rep. (wird dem Internat. Abkommen beitreten)~~	~~Slowakische Kronen~~	~~5oo,— (= cu.RM 3o,—)~~	~~1o~~ "
++~~Türkei~~	~~türk.Pf.~~	~~(= ca.RM 165,—)~~	~~15~~ "

~~Unsere Gebühren sind = Pf. 0.405.~~

\+ = Nachweis der Eintragung in Deutschland erforderlich.

++ = gehört auch zum Madrider Abkommen (internationale Eintragung)

C) Übriges Ausland

Im übrigen Ausland ist der Schutz aus verschiedenen Gründen (mangelnde Postverbindung, Devisensperre, Feindstaaten etc.) z.Zt. nicht durchführbar. Es wird in jedem Fall gebeten anzugeben, ob der Auslandsschutz nach Kriegsende überprüft werden soll.

RECHTSABTEILUNG CHEMIKALIEN

Abschrift/H.

2078-189
3e/9.03

I.G. Ludwigshafen
Coloristische Abt.

An
Verkaufsgemeinschaft Chemikalien
Abteilung L
Frankfurt am Main

189001521

Ø Diolabteilung Lu.
Hauptlabor Lu.

Kg./Lu. 3.3.44. Laro-Dr.Schu/J.d. 4.4.1944.

Betreff: Produkt PL (Propargylalkohol)!

Aufgrund der Erfahrungen bei der Dillinger Hütte und im Hinblick auf die Preisgestaltung halten wir es für zweckmäßig, nicht Produkt PL, sonder nunmehr Produkt B (Butindiol) in den Vordergrund zu stellen, zumal dasselbe physiologisch weit harmloser ist. Soweit Produkt PL der Kundschaft bereits vorliegt, bitten wir Sie, dieselbe dahin zu informieren, daß es umgelungen ist Produkt PL zu verbessern, in Sonderheit bezüglich der physiologischen Wirkung, und daß nunmehr statt Produkt PL "Produkt B" geliefert wird. Bei neuen Kunden empfehlen wir, von vornherein Produkt B anstelle von Produkt PL zur Verfügung zu stellen und lediglich bei der Dillinger Hütte und bei der Hasag halten wir eine Aufklärung dahin, daß es sich um ein etwas andersartiges Produkt handelt, für notwendig. Bei der Dillinger Hütte sind diese Ausführungen bereits gemacht; die Hasag werden wir zu gegebener Zeit entsprechend informieren. Wir sehen deshalb davon ab, das Merkblatt für Produkt PL neu zu entwerfen, sondern lassen Ihnen vielmehr einen Merkblatt-Entwurf betreffend Produkt B zugehen.

Merkblatt-Entwurf.

COLORISTISCHE ABTEILUNG
gez. Prillwitz

Hoffentlich werden die Fe-Behälter, in denen Produkt B aufbewahrt nicht durchgefressen.
gez. Steinhofer

Abschrift/kä.

I.G. L u d w i g s h a f e n
Coloristische Abteilung

Merkblatt-Entwurf 1890015??

Betreff: Produkt B als Sparbeize und Entrostungsmittel.

Beschaffenheit:
Produkt B ist eine wässerige, schwach gefärbte Lösung mit etwa 35 % Gehalt an wirksamen Sparbeizkörper, welcher eine gringe Neigung zur Verdunstung und nur einen sehr schwachen Geruch aufweist. Produkt B ist mit Wasser und Salzsäure beliebig mischbar.

Wirkungsweise:
Produkt B zeigt zweierlei Wirkungen:

1.) Als Sparbeizzusatz verhindert es den Angriff der Salzsäure und von Salzsäure/Schwefelsäuregemischen auf blankes Eisen bezw. Stahl, während das erstrebte Abbeizen von Oxydschichten nicht beeinflusst wird. Erforderlich sind (auf 100%ige Salzsäure gerechnet) 0,5-1 % wirksame Substanz, entsprechend 1,5-3 % Produkt B.

Die Salzsäure kommt in Konzentrationen von 5-20 % zum Einsatz, und zwar am besten bei Temperaturen von 40-60° C.

Im Vergleich zu anderen Sparbeizen des Handels, deren Wirksamkeit nur beim Abbeizen mit Schwefelsäure erzielt wird, ist somit die einzusetzende Menge an Produkt B etwas grösser, jedoch wird der Eisenangriff bei gleicher Beizwirkung auf die Metalloxyde sehr stark herabgedrückt. Infolgedessen können mit Produkt B hergestellte Salzsäure- und Salzsäure/Schwefelsäurebäder bei Betriebsstörung bezw. vorübergehenden Stillegungen ohne Gefahr für das Beizgut eingesetzt bleiben. Ferner bleibt der Beizzusatz gut wirksam, sodass beim Nachschärfen nur geringe Mengen zur Säure beigegeben werden müssen.

2.) Als Zusatz zu Entrostungsbädern. Stark verrostete Metallteile, z.B. Schraubenmuttern und dergl., können durch einlegen in das mit Produkt B hergestellte Salzsäurebad bei Zimmertemperatur oder 40-60° völlig blankgebeizt werden, ohne dass an metallischem Eisen Substanzverluste eintreten bezw. die bestehende Form des metallischen Werkstückes verändert wird. Bereits Zusätze von 0,01 % wirksame Substanz (auf 100%ige Säure gerechnet) sind hervorragend wirksam. Zur schnellen Entrostung kann der Zusatz bis auf 0,25 % gesteigert werden. Je nach dem Verrostungsgrad genügen Bäder von ½-3 Std., jedoch kann auch ohne Gefahr das Bad 24-48 Std. auf die Werkstücke einwirken.

Besondere Gesichtspunkte:

Produkt B wird dem Salzsäure-bezw. Salzsäure/Schwefelbad in üblicher Weise durch Umrühren zugesetzt. Die Gebinde von Produkt B sind stets gut verschlossen zu halten.

Ø Diol-Abteilung Lu
Hauptlabor Lu

Diol-Abteilung

Lu., den 18.Febr.1944
Dr.N/Ke

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

[redacted]
Diol-Abteilung

an: Herrn Dir.Dr.Ambros
" Dir.Dr.Reppe
" Dr.Jordan
" Dr.Prillwitz
" Dr.Steinhofer
" Dr.Joost

2078-190
30/4.03

1900001523

N o t i z

Betr.: Entrostungsmittel Produkt PL.

Propargylalkohol besitzt nach Ansicht der Laro gute entrostende Eigenschaften, besitzt aber nicht den Vorzug, das Nachrosten zu verhindern, daher glaubt man, dass das Produkt einen verhältnismässig geringen Anwendungsbereich haben wird. Es wird in 1%iger Lösung und 20%iger Salzsäure wesentlich besser beurteilt, als die bekannten Sparbeizen. Sollte das Produkt wirklich Anlass zu Beanstandungen geben, so wird in Aussicht genommen, Butindiol einzusetzen, das zwar weniger wirksam ist, doch physiologisch praktisch einwandfrei und das in der Wirksamkeit etwa den handelsüblichen Sparbeizen entspricht.

Es wurde vereinbart, einen neuen Typ in Form einer 25%igen Propargylalkohollösung aufzustellen. Dr.Jordan und Dr.Prillwitz haben aus physiologischen Gründen keine Bedenken, diese Lösung zu verkaufen. Da man den Transport von wässriger Salzsäure heute nicht verantworten kann, wird davon abgesehen, den Propargylalkohol in Gemisch mit Salzsäure in den Handel zu bringen.

Als Preis für Produkt PL in der neuen Form wird 0,75 RM/kg vorgeschlagen.

(Gestehpreis)

Durchschlag

4346-10M-4102
P 0267

190

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

[redacted] Abtlg.
Diol-Abteilung

ZW-Abteilung

Herrn Dr.Köring

19000153 B

Dr.Jo/Ko. 9.Juni 1943

Propargylalkohol.

Absprachegemäss senden wir Ihnen anliegend ein Gutachten des Herrn Prof.Dr.Gross, Elberfeld über das Ergebnis der gewerbehygienischen Prüfung von Propargylalkohol, mit der Bitte um möglichst baldige Rückgabe nach Einsichtnahme.

Ferner erhalten Sie beifolgend eine Siedekurve des Produkts zur Kenntnisnahme.

gez. Jost
Köh

Anlagen.

4346-10M-4102
P 0267

Durchschlag

I.G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium

An

Diol-Abteilung
Herrn Dr. Niemann

Herrn Dr. Steinhofer

ø Herrn Dr. Hügel
" Dr. Joost-ha

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Hausruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
				Dr. Tr/Sch	12. Juni 1943.

Betrifft

Wir bestätigen die mit Ihnen erfolgte Absprache über die Lieferung von Propargylalkohol:
Die Herstellung von 30%igem als auch von 100%igem Propargylalkohol wird bis auf weiteres vom Hauptlaboratorium vorgenommen, von wo aus auch alle eingehenden Bestellungen erledigt werden (Verdünnungsmittel, Siedefeld, partielle Hydrierung usw.).
Die Diolabteilung stellt dem Hauptlaboratorium die dann erforderlichen Mengen verdünnter wässriger Lösung zur Verfügung (vorerst aus den Kopfabscheidern nach Anfall der Rohmolekolonne aus dem Eisenblau dieser Kolonne).
Die Aufkonzentrierung wird das Hauptlabor z.T. selbst vornehmen, z.T. in der Z.V.-Abteilung (soweit dort freie Destillationskapazität vorhanden ist) vornehmen lassen.
Nach Anlaufen der Vakuumdestillation in Ludwigshafen wird die Produktabteilung die Herstellung und den Versand der 30%igen wässrigen Lösung übernehmen.
Die Herstellung und die Abgabe des 100%igen Propargylalkohols wird auch nach Fertigstellung der Vakuumdestillation im L. 458 vom Hauptlabor vorgenommen werden. Sachbearbeiter seitens des Hauptlabors ist Herr Dr. Hügel, seitens der Produktabteilung Herr Dr. Joost.

Abschrift Sch.

190

I.G.Frankfurt
Verkaufsgemeinschaft Chemikalien Abt.L allgem.

Col.Abteilung 19001525

Laro, Ludwigshafen

Schreiben zurück an Hptlb. beantwortet

Hauptlabor.Lu

be/W. 6.8.43.

Dr.Keller & Bohacek, Rostschutz-gesellschaft, Halle/Saale 10

Herrn Dr. Niemann

Herrn Dr. Steinhofer

Produkt PL

Aus Ihrem Schreiben vom 24.d.M. (Laro-Dr.Os/Wn) an das Haupt-labor.Lu., haben wir ersehen, dass das Gewerbehygienische I.G.-Laboratorium erhebliche Bedenken gegen eine Verwendung von Produkt PL (Propargylalkohol) hat und dass eine Propagierung unterbleiben sollte. Wir fragen bei Ihnen an, ob sich dies nur auf den Fall Dr.Keller & Bohacek beschränkt, oder ob wir allgemein mit Propargylalkohol zurückhalten sollen.

VERKAUF CHEMIKALIEN
Abteilung L
gez. Barthelmes

Abschrift an Diélabt.

12.8.43.
3566

Sch

Dr. Friedmann

Herrn Dr. Niemann

Herrn Dr. Steinhorst

11.8.45

Nr. 1

Berthelmann

I. G. Ludwigshafen
Coloristische Abteilung

2048 - 191

Empfänger **Aktennotiz.** Unsere Zeichen Lare-Ir.Pww/Lü. Tag 20.12.43 Blatt

Betreff Entrostungsmittel E / Josef Vögele , Mannheim. 30/4.03

Die Firma Josef Vögele wurde am 6. und 7.12.43 wunschgemäß von unserem Hilfsmeister Koll besucht, um dort das Entrostungsmittel E vorzuführen.
Dr.Lissenkamp, unter dessen Aufsicht die Versuche in Mannheim stattfinden sollten, teilte zunächst mit, daß 1 Faß des Entrostungsmittels E den Transport nicht überstanden habe und ausgelaufen sei. Er bittet zu prüfen, ob eventuell kostenlos ein Ersatz geliefert werden könne.
Die Versuche ~~xxx~~ mit Entrostungsmittel E wurden im Freien und unter einer mit Wellblech gedeckten, aber sonst nach allen Seiten offenen Halle vorgenommen.
Es wurden 2 emaillierte Eisenkübel für die Beiz- und Sodalösung sowie 2 gewöhnliche Eisenkübel mit Rheinwasser bereitgestellt.
Die Beizversuche mit teilweise stark verrosteten Schrauben und Muttern wurden derart ausgeführt, daß letztere zunächst in das Beizbad kamen, dann wurde mit Wasser nachgespült, mit Sodalösung neutralisiert und nochmals mit Wasser nachgewaschen.

Hinsichtlich der Frage der Beizdauer wurde mitgeteilt, daß je nach dem Grad der Korrosion 1-2 Stunden bei gewöhnlicher und 50-60 Min. bei erhöhter Temperatur notwendig sind. Dabei wurde auch gleichzeitig darauf hingewiesen, daß bei Durchführung der Beize bei erhöhter Temperatur für genügende Entlüftung zu sorgen ist.
Dr. Lissenkamp erklärte sich am 2. Besuchstage mit dem erhaltenen Ergebnis außerordentlich zufrieden.

Die näheren Versuchsbedingungen waren folgende:

Beizdauer	2 Stunden
Außentemperatur	10-12°.

Dr.Lissenkamp teilte noch mit, daß vor längerer Zeit schon einmal Beizversuche mit einer sog. Vogelbeize - Firma Rasquin, durchgeführt worden seien, er sei aber wieder davon abgegangen, weil das Ergebnis den Erwartungen nicht entsprochen hätte.

Dr.Lissenkamp, dessen Abteilung durch die bekannten Ereignisse vollkommen zerstört wurden, versprach, nach Wiederbeschaffung einigermaßen tragbarer Arbeitsbedingungen Beizversuche mit dem Entrostungsmittel E ausführen zu wollen.

gez. Prillwitz
gez. Jordan

i/ Abt.L,Mt.
Hauptlabor.Lü. ✓

24. Dez 1943

Durchschlag

Vordruck No.12

I. G. Ludwigshafen

Coloristische Abteilung

E

An I. G. Frankfurt

Verkaufsgemeinschaft Chemikalien, Abt. L

Durchschlag an: Hauptlabor.Lm ✓

Erledigt durch (Sachbearbeiter): Laro-Dr.Prw/Hi.

Ludwigshafen a. Rh., 22. Dezember 1943

Erledigung

zu Auftrag

Betreff: Firma Josef Vögele, Mannheim.

Propargylalkohol.

In der Anlage übersenden wir Ihnen eine kurze Aktenmotiz über die mit Entrostungsmittel E bei Vögele durchgeführten Entrostungsversuche.
Um die Angelegenheit zu fördern, wurde bei obiger Firma nicht mit Produkt PL, sondern gleich mit fertigeingestelltem Entrostungsmittel E (Salzsäure + Produkt PL) gearbeitet.
Das Ergebnis der Versuche wurd als günstig bezeichnet, und man versprach uns, bei nächster Gelegenheit auf die Angelegenheit zurückzugreifen.
Wir haben daher an Vögele gemäß Anlage geschrieben und gleichzeitig das Hauptlabor gebeten, für das ausgelaufene Fass Entrostungsmittel E Ersatz zu leisten.

2 Anlagen:

2553-2M-463/6 Nr. 5a

24. Dez 1943

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Chemikalien, Abt. L

Verkaufs-Abteilung

Chem. Abt. Berg, Ludwigshafen

Hauptlabor, Durchschlag Ludwigshafen

Auftrag

Kunden-Nr.

Dr. Friedmann

Sachbearbeiter: Abt.L Dr.S./Se.

Frankfurt (Main) 20, 3.Jan.1944

Ihr Schr.v.22.12.43/Kuero-Dr.Prw./Mü.

Josef Vögele, Mannheim.
Betr.: Propargylalkohol.

Wir danken Ihnen für die Übermittlung Ihres Berichtes über die Versuche bei der obigen Firma. Leider lag jedoch eine Kopie Ihres Schreibens an Vögele, die Sie uns als Anlage avisierten, nicht bei und wir bitten Sie, diese uns noch zuzusenden. Im übrigen nehmen wir an, dass Sie bei dem Kunden das fertige Desinfektionsmittel (Salzsäure + Produkt Pl) zunächst nur eingesetzt haben, um Fehlschläge bei den Versuchen zu vermeiden, dass aber beabsichtigt ist, im Bedarfsfall bei den Kunden mit den [illegible] Komponenten getrennt vorzugehen.-

I.G. FARBENIND. CHEMIKALIEN
Abteilung L.

gez. Krieger

5. Jan. 1944

I.G. Ludwigshafen
Zwischenprodukten-Gruppe

Herrn Dr. Niemann
Herrn Dr. Steinhofer

Bitte zurück an Diol-Abtg.

An
Diol-Abtlg.
Herrn Dr. J o o s t.

2078-192
30/4.03
1530

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unser Fernruf	Unsere Zeichen	Ludwigshafen a. Rh.
				Zw.Abt.Dr.Kö/W.	31.5.43

Betreff: **Destillation von Propargylalkohol-Lauge.**

Wir erhielten von Ihnen zur Destillation

1.) 59 200 kg
2.) 46 190 "
zus. 105 390 kg

einer wässerigen Lauge, die neben Propargylalkohol Methanol und Formaldehyd enthielt. Gemäss Absprache fraktionierten wir folgende Läufe aus dem Gemisch heraus:

			Formald.-Geh.
1.)	Methanol	7 270 kg	0,9%
2.)	Propargylalkohol-azeotrop	13 140 "	4,5%
3.)	" " hochproz.	1 680 "	0,8%
	Gesamtdestillat	22 090 kg	

Die von den zwei Destillationen verbleibenden Blasenrückstände wurden in Ihren Kesselwagen zwecks Ablassung in den Sonderkanal für störende Abwässer nach Opp. 87 geleitet.

Da über eine Verwendungsmöglichkeit des angefallenen Methanols

./.

2. Juni 1943

2818

2931-10M-462
P 6257

noch keine Klarheit besteht, wurde Fraktion 1 in einem K.W. auf das Abstellgleis 58 ausgelagert, desgl. Frakt. 2, die baldmöglichst in unserer Versuchskol. auf Propargylalkohol aufgearbeitet werden soll. Frakt. 3 wurde im K.W. 515 616 an das Hauptlabor. Lu 41 zur Ablieferung gebracht.

Die entstandenen Destillationskosten in Höhe von RM 660.— (RM 3.— % kg Destillat). werden wir pro Mai auf das Konto 62 428 = Katalyt. Technik. (Hauptlabor.) belasten.

Förding

Lüning

193001532

Lu., den 13.Nov.1942.
Dr.Bau/fr.

2078-193
30/4.03

Vortragsunterlage.

Propargylalkohol nach REPPE (kontinuierliche Darstellung).

Die Propargylalkoholsynthese aus C_2H_2 + HCHO nach REPPE hat in letzter Zeit zu solchen Fortschritten geführt, dass die technische Darstellung im kontinuierlichen Betrieb in Aussicht gestellt werden kann. Vorerst sind noch kleine Versuchsapparaturen von 1 Ltr.Kontaktinhalt im Gebrauch, eine grössere Versuchsanlage von ca. 200 Ltr. Kontaktraum steht jedoch in Lu 295 vor ihrer Fertigstellung und wird voraussichtlich Ende des Jahres anfahrbereit sein.

Die Hauptschwierigkeit, die einer technischen Durchführung der Propinolsynthese bisher im Wege stand, war die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute. Durch Säuerung der Reaktionsflüssigkeit einerseits, Anwendung hochaktiver Kontakte andererseits ist es gelungen, Raum-Zeit-Ausbeuten von 1 kg Propargylalkohol je Liter Kontakt und Tag und darüber zu erreichen. Dieses Ergebnis ist allerdings noch als Spitzenleistung zu betrachten, die einstweilen nur an relativ wenigen aufeinander folgenden Betriebstagen erzielbar war. Zunächst wird mit einer R.Z.A. von 0,75 kg je Ltr.Kontakt und Tag zu rechnen sein, mit einem Nebenanfall von Butindiol in etwa derselben Grössenordnung, so dass eine Gesamtleistung von 1,5 kg Alkinol je Ltr.Kontakt und Tag erhalten wird.

Ob sich das Propargylalkohol/Butindiolverhältnis über 2, einen Wert, der schon mehrmals erreicht wurde, verbessern lässt, ob insbesondere eine butindiolfreie Betriebsweise, die technischen Anforderungen genügt, möglich ist, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Es liegen diskontinuierliche Lösungsmittelversuche vor (Aceton), bei denen ausschliesslich Propargylalkohol und keine Spur von Butindiol erhalten wurde. Dieser Versuchsverlauf konnte kontinuierlich (bei 10 at Gesamtdruck, gegenüber 27 at in den Bombenversuchen) bisher nicht realisiert werden.

Selbst wenn das mit einem Gew.Teil Propargylalkohol : 1 Gew.Tl. Bd. ungünstig angenommene Verhältnis bei der Uebertragung der Versuche in grösserem Masstab unverändert bleiben sollte, ergibt sich hinsichtlich der Propargylalkoholfabrikation nach dem in Rede stehenden Verfahren gegenüber der Propargylalkoholgewinnung als Nebenprodukt des Butindiolverfahrens ein bedeutender Vorteil. Während nach dem

-/-

19300153

Butindiolverfahren auf 1 kg Propargylalkohol mindestens 7 kg Butindiol erzeugt werden müssten (unter der Voraussetzung, dass die Rückführung des Propargylalkohols unterbleibt), erhält man nach dem Propargylalkoholverfahren auf 1 kg Propargylalkohol weniger als 1 kg Butindiol. Dabei ist die Raum-Zeit-Ausbeute des Propargylalkoholverfahrens günstiger als die des Butindiolverfahrens (1:1,5 gegen 1:1).

Die Kontaktfrage ist noch etwas im Fluss. Bezüglich des Trägermaterials ist zwischen Kieselgel und Kieselsträngen zu entscheiden, die beide vorzügliche Ergebnisse geliefert haben. Andere Träger, z.B. Bimsstein oder Al_2O_3 erwiesen sich ungeeignet. Die katalytische Grundsubstanz ist das REPPE'sche Cu_2C_2, allerdings aktiviert durch gewisse Zusätze. Gute Aktivatoren sind Co, Mg, Pb, Fe. Die Haltbarkeit der Kontakte in unseren Versuchsöfchen betrug 5 bis 6 Wochen, dann traten zunehmende Verstopfungen auf. Hin und wieder beobachteten wir vorzeitige Verstopfung, die entweder mit groben Betriebsstörungen (Trockenwerden des Kontaktes) oder mit der Art der Begleitsubstanzen auf dem Kontakt zusammenhängen dürften. (Ni, W, NO_3 usw.)

Gegenwärtig arbeiten wir kurz folgendermassen:
Eine etwa 10% Formaldehyd, 65% Tetrahydrofuran, 0,01 - 0,1% H_2SO_4 enthaltende Lösung wird mit C_2H_2 bei einem Gesamtdruck von 10-12 at und einer Temperatur von 90-100° durch ein mit dem Katalysator beschicktes Druckrohr geleitet. Im Ofenabscheider sammelt sich das Reaktionsgut an und wird periodisch in ein Austraggefäss abgedrückt. Der Austrag hat etwa folgende Zusammensetzung:

C_2H_2	0,2 %
Formaldehyd	0,8 %
Propargylalkohol	6,7 %
Butindiol	6,0 %
Tetrahydrofuran	60,0 %
H_2O	26,25%
H_2SO_4	0,05%
	100,00%

Anm.: Ueber Nebenprodukte kann keine Aussage gemacht werden.

Das Gemisch wird zunächst vom Tetrahydrofuran durch einfache Destillation befreit. Anschliessend erfolgt die Propargylalkoholdestillation, die man zweckmässigerweise zur weitgehenden Abtrennung des Formaldehyds, im Vakuum bei 60-120 mm Hg vornimmt. Man erhält so einen etwa 40%igen wässrigen Propargylalkohol. Höher lässt sich wässeriger Propargylalkohol durch einfache Destillation wegen Azeotropismus (42,5% PA) nicht aufkonzentrieren. Wird wasserfreier Propargylalkohol gewünscht, muss die wässrige Lösung entweder ausgesal-

-/-

zen, extrahiert oder durch Entwässerungsdestillation (z.B. Meotrop-destillation) mittels Dimethyltetrahydrofuran vom Wasser befreit werden. Obwohl der Ofenaustrag an Propargylalkohol nur verdünnt anfällt, ist der Energieaufwand zur Destillation nicht hoch, erheblich geringer als zur Aufkonzentrierung des als Nebenprodukt der Butindioldarstellung anfallenden, bedeutend verdünnteren Propargylalkohols erforderlich ist. Das ist einerseits dem grösseren Molekulargewicht des als Lösungsmittel dienenden Tetrahydrofuran zuzuschreiben, andererseits der Gestalt der Gleichgewichtskurve des Systems Propargylalkohol/Wasser.

Wir haben die Produktionsverhältnisse überschlagen, die sich ergeben würden, wenn ein Reserveofen der B 3-Anlage auf Propargylalkohol betrieben würde, unter der Voraussetzung, dass die Ergebnisse der Versuchsöfchen auf das 30 000-fache übertragbar sind. Wir kommen dabei auf 730 Moto Propargylalkohol und 680 Moto Butindiol. In einem B 3-Ofen könnte also mehr als 3mal soviel Propargylalkohol erzeugt werden, als bei der vorgesehenen Produktion von 2 000 Moto Buna in allen Butindiolöfen zusammen als Nebenprodukt gewinnbar ist.

Durch den Krieg sind die Arbeiten zur Nutzbarmachung des Propargylalkohols stark aufgehalten worden. Unmittelbar kann Propargylalkohol in grösserer Menge als Entrostungsmittel bzw. Sparbeize verwendet werden. Ferner ist er die gegebene Basis für Glycerin und den zur Isoprendarstellung wichtigen Propionaldehyd. Durch oxydative Vereinigung von 2 Mol Propargylalkohol gelangt man zum Hexadiindiol, das leicht total zu Hexandiol, partiell zu Hexadiendiol hydriert werden kann. Vom Hexandiol führt über die Oxydation zu Adipinsäure ein Weg in das Polyamidgebiet. Ein weiterer Weg eröffnet sich über das Propargylchlorid, das sich mittels SO_2Cl_2 leicht aus Propargylalkohol herstellen lässt. Das Chloratom ist sehr beweglich und zu mancherlei Umsetzungen befähigt, so dass sich wahrscheinlich über Propargylchlorid Hexa-, Hepta- und Oktamethylendiamin darstellen lassen wird. Durch Oxydation (elektrolytisch) erhält man den Propargylaldehyd. Die Isomerisierung führt zu Acrolein. Wenn sich unsere Erwartungen bestätigen, dass Acrolein nach diesem Verfahren wirtschaftlich darstellbar ist, würden sich dem Propargylalkohol weitere wichtige Kunststoffgebiete erschliessen.

(Phenolkondensate, Acrylharze).
Propargylalkohol ist physiologisch hochwirksam und könnte, da sich der Propargylrest z.B. über den p-Toluolsulfosäureester, Propargylchlorid, Chlorpropargylalkohol usw. in zahlreiche organ. Verbindungen

-/-

19300153

einführen lassen dürfte, in der pharmazeutischen Industrie Bedeutung erlangen. Vielleicht ist er auch auf dem Kampfstoffgebiet brauchbar, wobei an Umsetzungen mit $AsCl_3$, Cl_2, H_2S, NO_2 usw. zu denken sein wird, die zu Produkten nach Art des Chlorvinylarsinchlorids, Lost, Chlorpikrin etc. führen würden. In dieser Richtung ist noch kaum gearbeitet worden (ein von uns dargestellter lostähnlicher Körper; Dichlordiallylsulfid ist unwirksam). Auch in der Schädlingsbekämpfung müssten Propargylalkohol-Abkömmlinge brauchbar sein.

Ueber weitere Anwendungsmöglichkeiten, die z.T. bearbeitet werden, ist es verfrüht zu berichten.

19300153

Darstellung von Hexadiindiol.

Salkind hatte im Jahre 1937 gefunden, dass sich tertiäre Diacetylenglykole aus tertiären Acetylenalkoholen herstellen lassen. Die Reaktion ging in wässeriger Lösung vor sich. Als Oxydationsmittel wurde Sauerstoff benutzt. Katalysator war Cu Cl bei Gegenwart von NH_4Cl. Sie erfolgte nach folgender Gleichung:

$$2\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot C\equiv CH + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot C\equiv C-C\equiv C-C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Sekundäre und primäre Diacetylenglykole nach denselben Methoden aus den entsprechenden Acetylenalkoholen darzustellen, gelang Salkind nicht.

Durch geeignete Führung der Versuche gelang es nun, sekundäre und auch primäre Diacetylenglykole in sehr guten Ausbeute nach dem Salkindschen Verfahren zu gewinnen. Die Reaktionen scheinen nach folgendem Schema zu verlaufen:

1.) $2\,RH + 2\,CuCl \rightarrow 2\,[RH\,CuCl]$ (RH = Propargylalkohol C)

2.) $2\,[RH\,CuCl] + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow R_2 + 2\,CuCl + H_2O$

Wird nun mehr O_2 eingeleitet, so geht die Reaktion weiter:

3.) $2\,CuCl + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow Cu_2OCl_2$, d.h. basisches Kupferoxychlorid fällt aus. Gibt man aber

19300153?

laufend Isopropylalkohol zu dem Maße wird wie er zu Hexadiendiol oxydiert wird, daß trotz Reaktion 3.) nicht zu, sondern der Katalysator Kleid abelben (Cu^{II}-salze sind zu saurer Lösung umzusetzen). Man findet also bei dieser Reaktion in der Endlösung und Katalysatoren Mengen Cu^{I}-salzen vor.

Im vorliegenden mit Klein Mengen Cu II auszuwerten geht nicht, da die Reaktion dann zu langsam verläuft. Das entstehende Hexadiendiol fällt zum großen Teil aus u. kann laufend aus der Reaktionsmasse entfernt werden.

Um mit möglichst wenig Cu II auszukommen, ist es wichtig, das Hexadiendiol weitgehend aus Katalysatorlösung zu befreien.

13. XI. 42. Kr.

~~1330~~01538

(O) Purification of Acetylene

2078

20/4.03

Ludwigshafen

2078-194
30/4.05

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

19400153 9 Dr.Nie/B. 30.5.41 1-

Aktennotiz betr. Acetylenreinigung.

Bei der Besprechung mit den Herrn Dr. GRIEB und Dr. FISCHER, Schkopau, und der Besichtigung der dortigen Acetylenreinigungsanlage erhielten wir für den Bau der Acetylenreinigung in S III vor allen Dingen zwei wichtige Hinweise:

1.) Schkopau ist in letzter Zeit dazu übergegangen, die Reinigung nicht mehr mit Chlorwasser bzw. unterchloriger Säure vorzunehmen, sondern mit einer Hypochloritlösung, deren pH 8 beträgt. Dies hat folgende Gründe: Bei der Reinigung mit unterchloriger Säure besteht die Gefahr, dass bei einem Überschuss an Chlor gegenüber dem zu reinigenden Acetylen grössere Mengen chlorierte Acetylene entstehen. Diese stören in der Hydrierung. Da über das normale Mass hinausgehende Verunreinigungen immer stossweise auftreten und zu spät bemerkt werden, als dass man die Chlorkonzentration rechtzeitig danach einstellen könnte, kommt es gelegentlich vor, dass die Reinigung ungenügend ist.

Bei der Verwendung von Hypochlorit dagegen, kann man ohne Gefahr einer Überchlorierung stets mit einem gewissen Überschuss fahren, der die Verunreinigungen auf alle Fälle beseitigt.

In der Reinigung in Lu ist ein Turm für die Chlorwäsche, 2 Türme für Natronlaugewäsche und ein weiterer Turm zum Auffangen von mitgerissenen Tröpfchen vorgesehen. In dieser Einrichtung soll an sich nichts geändert werden, aber es sollen nun die 2 ersten Türme für Hypochloritwäsche und nur 1 Turm für evtl. Natronlaugewäsche dienen. Möglicherweise kann aber auch die Natronlaugewäsche ganz ausfallen. Es hängt dies noch von dem Ergebnis der erst seit kurzem durchgeführten neuartigen Reinigung in Schkopau ab. Ein Vorratsbehälter für die Einstellung des Chlorwassers kann fortfallen, da beabsichtigt ist, die Hypochloritlösung kontinuierlich auf die gewünschte Konzentration zu bringen.

2.) In Lu muss bei der grossen Entfernung der Acetylenreinigung von der Kalkstickstoffabrik eine Leitung von etwa 2 Türmen für Rein-

-/-

Durchschlag

1940015410

acetylen verlegt werden. Es war beabsichtigt, diese Leitung zu gummieren, was einen Betrag von etwa RM 80 000.- ausmacht. Bei der Reinigung mit Hypochlorit besteht zwar nach Angabe Schkopaus ebenfalls noch die Möglichkeit, dass Salzsäure im Reinacetylen mitgerissen wird; gefährdet ist jedoch nur der Teil der Leitung, der unmittelbar an die Acetylenreinigung anschliesst, und wir kamen überein, nur etwa 50 m der Acetylenleitung mit Auskleidung zu versehen, für den Rest der Leitung ist vorsichtshalber eine Besprühung mit Natronlauge vorzusehen.

gez. Niemann

Durchschlag an:

Herrn Dir.Dr.Ambros
Konstr.Büro Buna
Herrn Dr. EISFELD
" Dr. STEINHOFER
" Dr. TRIESCHMANN
" Dr. CHRIST.

195001541

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Abschrift/He I.G. Ludwigshafen Hauptlaboratorium

2076-195
30/4.03

Hauptlabor.
Herrn Dr.Bauer

Phys.BetriebLu
Dr.Bi. 11.5.42/W.

Betreff: Absorption von Acetylen.

Wir haben zunächst die Absorption von C_2H_2 in Mischungen bei Atmosphärendruck untersucht und folgende Resultate erhalten:

Mischung: 60% Tetrahydrofuran, 30% Wasser, 10% Formaldehyd	T	absorbierte Menge in cc Lösung
	10°C	6,5 cc Gas von 20°C
	20°C	4,5 cc "
	30°C	2,7 cc
	40°C	1,7 cc
	50°C	1,5 cc
	(100°C	0,5-1 cc)

Die Mischung hat bei 67° bereits einen Dampfdruck von 1 Atm., so dass wir einigermassen genau nur bis 50°C messen konnten. Die Absorption bei 10-20 Atm. wird näherungsweise den 8-16-fachen Betrag ergeben. Die Messungen in Formalinlösungen folgen in Kürze. Bei höherem Druck und Temperatur werden wir ebenfalls in Kürze Messungen anstellen.

gez.Binkele

Durchschlag

mit etwa 0,24 bis 0,25 g Chlor pro ltr. Wasser beträgt. Durch Zugeben von Frischwasser besteht außerdem die Möglichkeit, die Konzentration weiter herabzusetzen und gleichzeitig die Beaufschlagung zu erhöhen. Der Ablauf vom Wascher beträgt ohne Zugabe von Frischwasser 10 m^3/h fast chlorfreies Wasser, das bei etwa 10 m^3 Acetylen darin gelöst sind. Die Belastung des Waschturmes liegen gasseitig bei

minimal 450 m^3/m^2 Wascher
normal 600 " " "
maximal 850 " " "

bei etwa 20 m^3/m^2 Wascher Beaufschlagung.

Der Ablauf des Waschers kann zur Vorkühlung in [illegible] geführt werden, wobei das gelöste Acetylen [illegible] wieder gewonnen wird.

[illegible] des Chlorwassers erfolgt in [illegible] Natronlauge, Wasser und Chlor [illegible] Natronlauge zugeführt werden. Die [illegible] mit einem Anfall von [illegible] Stunden, sodaß [illegible] Stunden vorhanden ist. [illegible] und eine weitere Erweiterung [illegible] Acetylen (Zahl von [illegible] groß gewählt.

[illegible] des Acetylens erfolgt [illegible] Gegenstrom-Waschern mit dem [illegible] Natronlaugewaschern wird der [illegible] Die Frischlauge wird im [illegible] Syphon dem nächsten Waschturm zu[illegible] einen Syphon in den Kanal. Es genügt die [illegible] ltr. ~5 bis 10 %iger Natronlauge. Der [illegible] freies Natriumhydroxyd. Die Belastung der [illegible] ist dabei die gleiche wie bei dem Chlorwascher.

Natronlauge wird mit 35 bis 40 % angeliefert [illegible] von 20 m^3 Nutzinhalt auf 5 bis [illegible] ist ebenfalls ausgekleidet. [illegible]

Reserve für den Chlorwasser Ansetzbehälter zu dienen.

Zum Schluß wird das Acetylen über einen ausgekleideten Abscheider zum Abscheiden der mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen in den Gasbehälter geleitet.

Die Anlage besteht aus:

[illegible] für 20 %ige Schwefelsäure 1800 mm ø x 11 000 mm hoch, [illegible] aus 2 Schalen je 4000 mm lang mit Vinidur ausgekleidet, [illegible] x 75 x 4 mm säurefestem Steinzeug, Roste aus [illegible] Rundeisen, [illegible] Weg.

[illegible] für Chlorwasser, Ausführung wie oben.

[illegible] für Natronlauge, Ausführung wie oben.

[illegible] (Kokskühler) 1800 mm ø 7500 mm hoch, [illegible] Füllung [illegible]

[illegible] und Unterteile werden bei allen Türmen konisch [illegible] ausgeführt, sodaß die Teile untereinander [illegible] Ersatzteil vorrätig zu halten.

[illegible] zum Ansetzen der 20 %igen Schwefelsäure, 4000 [illegible] mit Cyclo-Getriebe N = 5 kW, n = 1500/22, der Behälter mit Vinidur ausgekleidet, der Rührer gummiert.

[illegible] zum Ansetzen des Chlorwassers 3000 mm ø x 3600 mm [illegible] mit Cyclo-Getrieben N = 5 kW, n = 1500/22, die Rührer [illegible] gummiert, die Behälter mit Vinidur ausgekleidet.

[illegible] wie vor, zum Ansetzen der verdünnten Natronlauge, [illegible] ebenfalls mit Vinidur ausgekleidet um auch [illegible] Chlorwasserbehälter zu dienen.

[illegible] m³ 20 %ige konzentrierte Schwefelsäure,

[illegible] m³ 50 %ige konzentrierte Natronlauge, Ausführung wie bei [illegible] Ansetzbehälter jedoch ohne Rührwerk.

[illegible] 400 mm ø x 5000 mm lang, mit Viridurauskleidung.

[illegible] für Acetylen-Eingang und -Ausgang.

[illegible] aus Ferro-Silizium zum Zerkleinern von 0,5 bis 1 m³/h.

[illegible] 54 bis 140, H = 10 m bis H = 15 m.

6 Pumpen aus Ferro-Silizium zum Fördern von 40 m^3/h Schwefelsäure, Chlorwasser oder Natronlauge γ = 1 - 1,2, H = 30 m.

2 Pumpen aus G.E. zum Fördern von 5 m^3/h Natronlauge, γ = 1,5 bis 1,06, H = 15 m bis H = 30 m.

1 Schleuderventilator zum Absaugen von 100 m^3/h bei einem Druck von 30 mm WS.

1 Schutzgebläse für 2500 m^3/h Acetylen und eine Druckerhöhung auf 1500 mm WS.

1 Behälter von 1500 m^3 Inhalt für gereinigtes Acetylen.

Die Durchgangszahlen betragen für einen Gasdurchgang von 1000 m^3/h

Schwefelsäure 40 %ig	~ 20	kg/h
Wasser	~ 10	m^3/h
Chlor	~ 14	kg/h
Natronlauge	~ 25	kg/h 30 %ig
Kochsalzlösung	70	kg
Wasserstoff zum Spülen.		

Anlage

TB/Bu-Lb/B3/Lu 137 7.5.1941/E.

2078-197
30/4,03

Besprechung vom 7.5.1941

Anwesend: Herr Dr.Niemann
" Dr.Christ
" Dr.Trischmann
" Dr.Gauß
" Dr.Krannich
" Dipl.Ing.Isting
" Dr.Laube

Für die Acetylen-Reinigung B 3, Lu 137 wurde festgelegt, daß die Rührbehälter zum Ansetzen des Chlorwassers mit Vinidur ausgekleidet, die Rührer mit Para hart 28 gummiert werden. Die Waschtürme und der Abscheider werden mit Vinidur ausgekleidet. Die Gastauchung hinter dem Abscheider ist so zu fahren, daß pro Stunde etwa 100 - 200 Ltr. Frischwasser zugegeben werden. Unter diesen Umständen ist es nicht notwendig einen Korrossionschutz an der Gastauchung anzubringen. Ein evtl. Anstrich mit Klebemittel 1 ist nachträglich jederzeit möglich. Die Leitung für das Reinacetylen von dem Bau Lu 137 nach Lu 128 ist mit NW 400 zu verlegen und so zu bestellen, daß jederzeit nachträglich eine Auskleidung mit Vinidur möglich ist, d.h. sämtliche Schweißstellen sind porenfrei zu schweißen und nachträglich zu schleifen. Für den Korrossionsschutz der Leitungen selbst, ist z.Zt. ein Anstrich mit Klebemittel 1 in Aussicht genommen. Diesbezügliche Versuche werden von Herrn Dr.Krannich in Verbindung mit dem Betrieb unternommen. Falls dieser Anstrich ungeeignet ist, ist die nachträgliche Auskleidung mit Vinidur jederzeit möglich.

Der Reinacetylen-Behälter Lu 136 wird im Nebenschluß gefahren. Irgendwelcher Korrossionsschutz ist dabei unnötig. Vom Betrieb ist darauf zu achten, daß das Sperrwasser des Gasometers durch zugeben von Natronlauge stets schwach alkalisch ist.

./.

Die Gasleitungen zwischen den Waschtürmen werden gummiert, ebenfalls die Flüssigkeits-Leitungen für Chlorwasser und zwar mit Para hart 28. Die Kreislaufleitungen der Natronlaugewaschtürme werden ohne Korrossionsschutz verlegt.

Verteiler:

Bauabt. D.I. Dr.Mach
" Dr.Niemann
" Dr.Christ
" Dr.Trischmann
" Dr.Gauß
" Dr.Krannich
" D.I.Isting
" Dr.Laube
Bautenreg.Lu 389.

Dr. Kretzschmar

2078-198
30/4.03

Piesteritz, d. 28.11.1940.

193001548

Bericht

über

Acetylen-Hydrierversuche in Piesteritz

(Prüfung des Trockenvergaser-Acetylens)

Als Acetylenlieferant soll die VT.-Anlage neben Naßvergasern auch den Trockenvergaser, wie er z. Zt. versuchsweise in Piesteritz läuft, bekommen. Nach den bisherigen Erfahrungen weicht das in diesem Trockenvergaser entwickelte Acetylen in seiner Reinheit, insbesondere im Schwefelgehalt von dem in Schkopau verarbeiteten Acetylen wie auch von dem Naßvergaser-Acetylen wesentlich ab. Seine Eignung zur katalytischen Hydrierung zu Äthylen mußte daher erst geprüft werden. Die Ergebnisse der im Oktober/November 1940 in Piesteritz durchgeführten Versuche sind im folgenden erörtert.

Reinheit des verwendeten Acetylens:

Das den Trockenvergaser verlassende Acetylen geht in Piesteritz ohne jegliche Waschung mit Ausnahme einer Wasserberieselung zum Verbraucher. Im Gegensatz zum naßvergasten Acetylen enthält es verhältnismäßig große Mengen Schwefel, der nach Versuchen von Dr. Neubner, Bayerische Stickstoff-Werke, Aktiengesellschaft, Piesteritz, fast vollständig in organisch gebundener Form vorliegt. Der Schwefelgehalt nimmt zeitweise die ca. 10-fache Größenordnung gegenüber dem Schkopauer Rohgas und Naßvergaser-Acetylen ein. Beim Phosphorgehalt liegen die Verhältnisse nicht so kraß.

19300 1549

In der Zeit, in der die Hydrierungsversuche liefen, wurden im Rohacetylen folgende Analysen festgestellt:

Datum	Phosphor mg/m³	Schwefel mg/m³
14.10.40	582	965
15.10.40	594	1264
16.10.40	557	1619
17.10.40	627	1134
21.10.40	650	940
22.10.40	668	907
23.10.40	690	836
24.10.40	649	1819
29.10.40	658	973
2.11.40	655	797
4.11.40	577	1537
8.11.40	667	662
12.11.40	754	657
13.11.40	621	598

Das naßvergaste Rohacetylen enthält demgegenüber nach Angaben von Herrn Dr. Dolde, Bayerische Stickstoff-Werke, Aktiengesellschaft, Piesteritz, im Durchschnitt nur 100-250 mg Schwefel/m³, während der Phosphorgehalt in gleicher Höhe zwischen 500-700 mg/m³ liegt.

In Schkopau hat das Rohacetylen eine Reinheit von:

100-250 mg Schwefel/m³

600-700 mg Phosphor/m³,

und das zur Hydrierung verwendete Gas nach der Chlorwäsche hat nur mehr

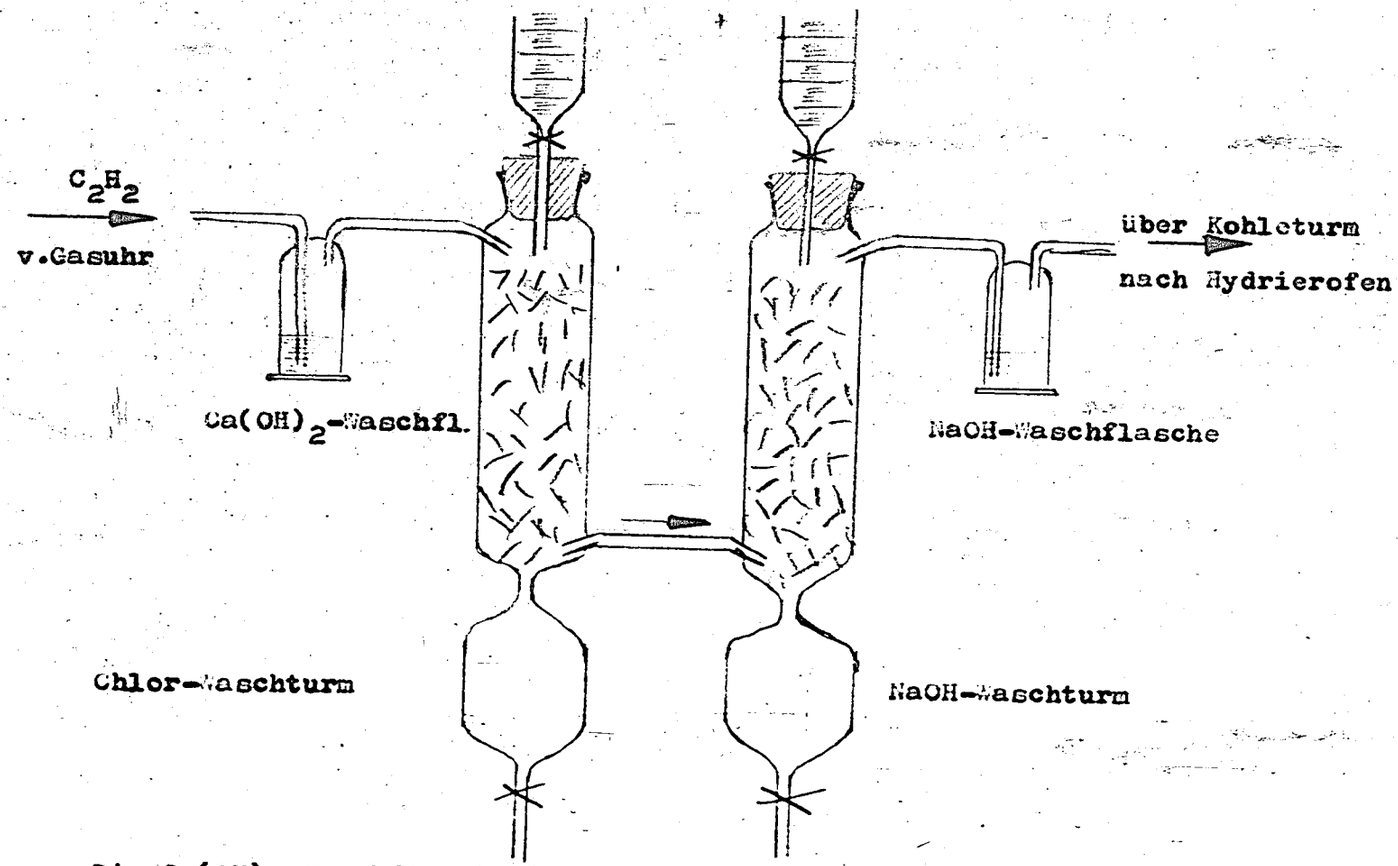
19301530

Verunreinigungen von:

50 mg Schwefel/m^3, maximal und
50-150 mg Phosphor/m^3,

Die Ergebnisse mit diesem gewaschenen Gas waren in Schkopau bei der Großhydrierung seither im allgemeinen recht befriedigend. Das Piesteritzer Rohgas enthält demgegenüber teilweise über 30 mal soviel Schwefel als das Schkopauer Reinacetylen und es war die Eignung des Rohacetylens zur Hydrierung äusserst fraglich.

Da in Piesteritz keine Gasreinigung vorhanden ist, mußte das Gas im Laboratorium gewaschen werden. Ich bediente mich dazu folgender Apparatur, die in Anlehnung an die Großreinigung aufgebaut ist und im allgemeinen recht ordentlich funktionierte.



Die $Ca(OH)_2$-Waschflasche ist mit einer 3 %igen $Ca(OH)_2$-Suspension gefüllt (100 ccm) und wird bei einem C_2H_2-Durchgang von 20 l/Stde. alle 6 Stunden gewechselt. Der Chlor-Waschturm von 400 cm^3 Inhalt ist mit Glasringen gefüllt und wird im Gleichstrom in der Stunde mit 300 cm^3 0,03 %igem Chlor-

193001551

wassers berieselt. Der NaOH-Turm, der im Gegenstrom arbeitet, ist gleich wie der Chlorturm gebaut und wird pro Stunde mit 4oo cm^3 einer 3 %igen NaOH berieselt. Anschließend noch eine NaOH-Waschflasche, um letzte Reste von Chlor zu binden. Nach dieser Waschung geht das Gas noch über einen mit gekörnter Kohle gefüllten Turm und von da zum Hydrierofen.

Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf einen Acetylen-Durchgang von 2o l/Stde. Bei Mehrbelastung sind die Mengen entsprechend erhöht.

Probeweise wurden auch Analysen von dem so gewaschenem Gas gemacht. Sie ergaben:

Nach Kalkwäsche: S = 68,0 mg/m^3; P = 63,0 mg/m^3
Vergleichsversuch: 618 " 645 "

Nach Chlorwäsche: S = 44 mg/m^3; P = 50 mg/m^3
Vergleichsversuch: 520 " 679 "

Ein Teil des Schwefels und Phosphors wird noch in der A-Kohle festgehalten. Nach Beendigung einer Versuchsserie wurden in ihr folgende Werte festgestellt:

1.) S = 1,66 %; P = 0,61 %
2.) 1,78 % 0,87 %
Vergleich : S = 0,08 %; P = 0 %.

Durchführung der Hydrierungsversuche.

Zur Hydrierung wurden pro Ofen jeweils 2oo cm^3 Kontakt mit einem Gehalt von 0,015 % Pd, gemischt mit 1oo cm^3 Glasringen eingefüllt. Bei einer Temperatur von 6-7 M.V. wurde zunächst mit einer Acetylenbelastung von 2o l C_2H_2/Stde. gefahren, später auf 25-3o l C_2H_2/Stde. gesteigert. Darauf wurde die Belastung wieder auf 2o l C_2H_2/Stde. gesenkt, um zu sehen, ob der Kontakt durch die Überlastung geschädigt wurde. Schaffte er auch diese Belastung nicht mehr befriedigend, so wurde die Temperatur auf 11-12 M.V. erhöht. Bei stärkerem Nachlassen wurde der Kontakt mit Wasserdampf und Wasserstoff regeneriert und anschließend wieder die Hydrierung bei 6-7 M.V. später bei 11-12 M.V. aufgenommen.

Die Wasserstoffbelastung betrug immer das Doppelte der C_2H_2-Menge.

19CC1552

Nach diesem Arbeitsgang wurde zunächst das Schkopauer Gas mit Frischkontakt und reg. Kontakt geprüft. Die Ergebnisse sind in Versuchsreihe 5 u. 6 zusammengestellt. Anschließend wurden die Versuche in Piesteritz in gleicher Weise mit den gleichen Kontakten durchgeführt. In Versuchsreihe 1, 2, 3, 4 sind diese Versuche tabellarisch aufgeführt.

Im Großen arbeiten wir mit 4 m^3 Kontakt bei einer stündlichen Belastung von 150-200 m^3 C_2H_2. Auf den großen Ofen umgerechnet, würde bei einer Belastung von 20 l C_2H_2/Stde. im kleinen Ofen, dies eine Belastung von 400 m^3 C_2H_2/Stde. ergeben. Für das verhältnismäßig rasche Abklingen des Kontaktes ist diese Überlastung zu berücksichtigen.

A.) Versuche mit dem Schkopauer Gas.

1.) Hydrierung mit Frischkontakt: Vergl. Versuchsreihe Nr. 6.

Der Kontakt springt bei Verwendung von Frischkontakt bei 6-7 M.V. lebhaft an und verarbeitet spielend das zugeführte Acetylen von 20 l/Stde. Die Äthanbildung ist zu Anfang wie bei allen neuen Kontakten hoch, läßt nach einigen Tagen jedoch schon merklich nach und nimmt normale Größenverhältnisse an. Entsprechend läßt auch die zu Anfang sehr stürmische Aktivität nach; nach 155 Stde. Laufzeit ist im Abgas noch kein Acetylen nachzuweisen. Die Reaktion hat sich schon soweit gemildert, daß zur Einhaltung der Temperatur die Heizung eingeschaltet werden muß.

Auch nach Erhöhung der Acetylenbelastung auf 25 l/Stde. arbeitet der Kontakt noch ausgezeichnet. Wie aus dem gleichmäßigen Wasserzulauf zu ersehen ist, verläuft die Reaktion normal. Nachdem der Kontakt 3 Tage bei 25 l C_2H_2/Stde. gelaufen ist, läßt er leicht nach. Eine höhere Belastung von 30 l C_2H_2/Stde. schafft er nicht mehr. Daraufhin wurde die Belastung wieder auf 20 l C_2H_2/Stde. gedrosselt. Aber der Kontakt war schon so stark ermüdet, daß er bei der Anfangstemperatur von 6-7 M.V. auch die 20 l C_2H_2 nicht mehr schaffte; die Ilosvay-Reaktion war schon rotflockig. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf 11-12 M.V. arbeitete der Kontakt wieder besser, wenn er auch nicht alles C_2H_2 mehr umsetzte. Er verschlechterte sich allmählich mehr und mehr und mußte schließlich regeneriert werden. Jedoch war die Regeneration nicht von sichtbaren Erfolg. Der Kontakt war schon zu weitgehend vergiftet worden.

Bemerkenswert ist bei diesem Schkopauer Versuch, daß die zu Anfang hohe Äthanbildung verbunden mit starker Aktivität, wie es weiter das Kennzeichen aller guten Frischkontakte ist, sehr bald nachläßt, eine Erscheinung, die bei den

193001553

späteren Piesteritzer Versuchen nicht gemacht wurde. Dort war die Reaktion wesentlich stürmischer und erst nach längerer Zeit beruhigte sich der Kontakt langsam.

Die Ölbildung zeigte sich recht schwankend, sicherlich durch Meßfehler und sonstige apparative Schwierigkeiten bedingt. Jedoch dürfte sie um ca. 1o % liegen.

2.) Hydrierung mit reg. Kontakt: vergl. Versuchsreihe Nr. 5.

Zur Hydrierung angewandt wurde ein in Leuna regenerierter Kontakt von guter Beschaffenheit. Bei 6-7 M.V. arbeitete der Kontakt befriedigend. Die Reaktion hielt sich in mäßigen Grenzen und das Acetylen konnte bei schonender Behandlung des Kontaktes gerade noch verarbeitet werden; bald schlug es jedoch im Abgas schon durch. Die Äthanbildung war von Anfang an - für reg. Kontakt charakteristisch - sehr niedrig und betrug meist unter 1 % des Abgases. Entsprechend der mäßigen Reaktion, hatte der Ofen von Anfang an schon Heizung. Die eigene Wärmetönung hielt die Temperatur nicht aufrecht.

Eine Belastung von 25 l C_2H_2/Stde. schaffte der Kontakt auch noch so leidlich; bei einer Erhöhung auf 3o l C_2H_2/Stde. arbeitete er jedoch unbefriedigend. Erst bei Erhöhung der Temperatur auf 11-12 M.V. setzte er wieder besser, wenn auch nicht vollständig, das Acetylen um. Die Regeneration des Kontaktes mit Wasser und Wasserstoff zeigte in der Hydrierung keinen Effekt.

Äthan-, u. Ölbildung liegen normal; die Ölbildung ungefähr in gleicher Höhe wie beim Frischkontakt.

Über Umsätze und Ausbeuten der Schkopauer Versuche läßt sich nichts aussagen, da das Abgas wegen Mangels an Gasuhren nicht gemessen werden konnte.

193C01554

B.) Piesteritzer Versuche.

In Piesteritz wurden im einzelnen folgende Versuche ausgeführt:

Versuchsreihe 1.) Hydrierung des Rohgases ohne jegliche Wäsche mit Frischkontakt.

" 2.) Hydrierung des durch Kalkwäsche gereinigten Rohgases mit Frischkontakt.

" 3.) Hydrierung des durch Kalkwäsche gereinigten Gases mit regeneriertem Kontakt.

" 4.) Hydrierung des durch Kalkwäsche und Chlorreinigung gereinigten Gases mit Frischkontakt.

1.) Prüfung von Rohgas mit Frischkontakt: Vergl. Versuchsreihe 1.

Entsprechend dem hohen Phosphor- und Schwefelgehalt des Trockenvergaser-Acetylens war anzunehmen, daß der Kontakt schon nach kurzer Zeit vergiftet sein würde. Die Versuche ergaben jedoch ein wesentlich anderes Bild. Mit 2o l C_2H_2/Stde. sprang der Kontakt äusserst lebhaft an und lieferte sofort ein C_2H_2-freies Abgas. Auch im weiteren Verlauf der Hydrierung milderte sich die stürmische Reaktion nicht. Nur mit Mühe konnte die Reaktionstemperatur gehalten werden, und auch dann nur unter Zugabe von wesentlich mehr Wasser als in Schkopau. Die Heizung wurde erst eingeschaltet, als die Temperatur auf 11-12 M.V. erhöht wurde. Dementsprechend war die Äthanbildung von Anfang an sehr hoch und ließ nur sehr langsam nach (vergl. die Äthanzahlen des Abgases von Versuchsreihe 6 u. 1). Die Ölbildung war niedriger als in Schkopau. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß die C_4-Menge, die in Schkopau effektiv ausgewogen wurde, bei den Piesteritzer Versuchen aus den C_4-Zahlen errechnet werden mußte, da keine Tiefkühlmöglichkeit zur Verfügung stand. Die Piesteritzer Zahlen sind daher eher zu niedrig als zu hoch anzusehen. Daß die Ölbildung trotzdem bei diedem Versuch niedriger ist als in Schkopau, zeigt ein Vergleich der im Abscheider anfallenden höher siedenden Öle; es konnten nur ganz unwesentliche Mengen festgestellt werden.

Die Belastung von 2o l C_2H_2/Stde. wurde von dem Kontakt leicht geschafft. Bei Erhöhung auf 25 l C_2H_2/Stde. arbeitet der Ofen ebenfalls noch fast vollkommen negativ. Die Reaktionsfähigkeit des Kontaktes hat sich auch bei dieser

193001555

Belastung kaum gemildert, und die Äthanbildung ist immer noch ausserordentlich hoch. Zu dieser Zeit hatte die Äthanbildung in Schkopau schon längst normale Größenverhältnisse angenommen. Die Temperatur läßt sich kaum halten und dann nur unter Zusatz von relativ großen Wassermengen. Die Belastung von 25 l C_2H_2/Stde. wird noch wie in Schkopau vollkommen umgesetzt. Erst bei Belastung auf 3o l/Stde. schafft der Kontakt nicht mehr alles; gleichzeitig geht auch die Äthanbildung zurück. Bei Drosselung auf 2o l C_2H_2/Stde. trat zwar wieder etwas besserer Umsatz ein, jedoch nur von kurzer Dauer. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 11-12 M.V., bei der der Schkopauer Ofen nochmals ansprang, (bis dahin hatte der Ofen keine zusätzliche Heizung bekommen) war bedeutungslos, desgleichen die Regeneration mit Wasser und Wasserdampf.

Es ist also bei diesem Versuch die anfängliche äusserst stürmische Aktivität, andererseits nach Überlastung des Kontaktes das schnelle Abklingen bemerkenswert. Letzteres läßt sich erklären, daß nach einer bestimmten Laufzeit der Kontakt durch den hohen Schwefelgehalt des Gases vergiftet ist. Jedoch ist die weit höhere Aktivität in der ersten Versuchshälfte gegenüber in Schkopau ein Effekt, der nicht zu erwarten war. Er läßt sich nur so erklären, daß der Schwefel zu Anfang aktivierend wirkt, was auch die hohe Äthanbildung besagt. Der Kontakt ist jedoch nach gewisser Laufzeit stärker vergiftet als in Schkopau. Die Ergebnisse bestätigten sich weitgehend auch in den folgenden Versuchen.

19300156

2.) Prüfung von Rohgas mit Kalkwäsche und Frischkontakt.

vergl. Versuchsreihe Nr. 2

Bevor das Gas zum Ofen ging, passierte es eine Waschflasche mit 100 cm^3 einer 3 %igen $Ca(OH)_2$-Suspension, in der das Rohgas wie Eingangs erwähnt, bis auf: kg S/m^3 und mgP/m^3 gereinigt werden konnte.

Mit diesem Gas trat wie mit dem Rohgas gleich stürmische Reaktion ein. Die Belastung von 20 l C_2H_2/Stde. wurde leicht geschafft. Die Temperatur war nur schwer, und wie im vorhergehenden nur mit Hilfe eines großen Wasserzulaufs zu halten. Desgleichen war die Äthanbildung sehr hoch. Bei Erhöhung der C_2H_2-Zufuhr auf 25 l/Stde. ließ die Aktivität etwas nach. Doch wurde das Acetylen noch weitgehend hydriert. Die Äthanbildung ging stärker zurück als beim Rohgas-Versuch. Bei 30 l Belastung war die Umsetzung nicht mehr befriedigend. Die Wirkung der Kalkwäsche zeigte sich erst im weiteren Verlauf der Hydrierung. Während das Rohgas bis dahin den Kontakt schon weitgehend gelähmt hatte, sprang mit dem gereinigten Gas bei Drosselung der Belastung mit 20 l C_2H_2/Stde. der Kontakt wieder ganz schön an, und die Äthanbildung erreichte wieder ein Maximum, ließ dann im Verlaufe wieder nach, um auch nach der Regeneration nur mehr kurz - wie die erhöhte Äthanbildung zeigt - anzuspringen.

Die Ölbildung lag in dieser Versuchsreihe normal und ergab durchwegs einigermaßen konstante Werte.

Die aufgeführten Acetylenanalysen sind mit Vorbehalt zu werten; sie sind im allgemeinen zu hoch, jedoch liegt das in der Art der Bestimmung. Eine sichere Beurteilung läßt sich aus den Ilosvay-Proben ersehen.

Die angegebenen niedrigen Ausbeutezahlen, insbesondere die der Versuchsreihe 1 sind auf fehlerhafte Gasuhren zurückzuführen.

Gegenüber Versuchsreihe 1 zeigen diese Versuche deutlich den Effekt der $Ca(OH)_2$-Wäsche. Zwar verläuft die Hydrierung wie zuvor äußerst aktiv. Jedoch ist das rasche Absacken des Kontaktes nicht zu beobachten. Der Kontakt hat im späteren Verlaufe der Hydrierung eine bessere Aktivität bewahrt als bei Hydrieren des Rohgases.

19360155?

Nach Beendigung der ersten beiden Piesteritzer Versuche wurden die Kontakte und Kohletürme ausgebaut und auf Schwefel und Phosphor analysiert, wobei folgende Werte festgestellt wurden:

	Schwefel %	Phosphor %
1.) Frischkontakt nach Hydrierung von Rohgas ohne Wäsche.	0,11	1,83
2.) Frischkontakt nach Hydrierung von Rohgas nach $Ca(OH)_2$-Wäsche	0,17	2,07
Vergleichsbestimmung im Frischkontakt	0,08	0,11
1.) A-Kohle zu 1.)	1,66	0,61
2.) A-Kohle zu 2.)	1,78	0,87
Vergleichsbestimmung in Frischkohle	0,08	0

In der $Ca(OH)_2$-Suspension wurden nach Gebrauch festgestellt:

33,0 mg Schwefel/l

5,4 mg Phosphor/l.

193001358

3.) Prüfung von Rohgas mit Kalkwäsche u. reg. Kontakt:

vergl. Versuchsreihe Nr. 3

Der Kontakt ist entsprechend den Bewertungen gleich zu Beginn in Äthan- u. Ölbildung niedrig, bei normaler Aktivität. Es braucht nur wenig Wasser zugegeben zu werden. Die Versuchsperiode mit 2o l C_2H_2-Belastung/Stde. schafft der Kontakt einwandfrei. Es ist zu bemerken, daß zu dieser Zeit in Schkopau schon merklich Acetylen durchschlug. Auch mußte dort von Anfang an geheizt werden, während hier die Reaktionstemperatur durch eigene Wärmetönung aufrecht gehalten werden konnte. Bei Erhöhung der Belastung auf 25 l C_2H_2/Stde. arbeitete der Kontakt ebenfalls noch gut, zum mindesten so wie in dem Parallelversuch in Schkopau. 3o l C_2H_2/Stde. wurden nicht mehr befriedigend aufhydriert. Nachträgliche Senkung der Belastung auf wieder 2o l C_2H_2/Stde. und Erhöhung der Temperatur auf 11-12 M.V. ließen den Kontakt nochmals leicht anspringen; die Regeneration mit Wasser und Wasserstoff zeigte in der nachfolgenden Hydrierung bei 11-12 M.V. einen deutlichen Effekt.

Dieser Versuch zeigt ebenfalls die Wirkung $Ca(OH)_2$-Wäsche. Er ist dem Schkopauer Versuch mit reg. Kontakt in seinem Ergebnis zum mindesten als gleichwertig zu betrachten.

Die in Versuchsreihe 3 u. wie folgt in 4 aufgeführten Ausbeuteergebnisse kommen den wirklichen nahe. Die Abgasmessungen wurden durch stündliches Abstoppen überprüft und ergaben mit den effektiv abgelesenen erten übereinstimmende Zahlen.

19301559

4.) Prüfung des über die Chlorwäsche gereinigten Rohgases mit Frischkontakt. (vergl. Versuchsreihe Nr. 4)

Die Wäsche wurde wie eingangs beschrieben, durchgeführt. Wie in den früheren Versuchen mit Frischkontakt, setzt die Reaktion stürmisch ein, verbunden mit hoher Äthanbildung. Die Temperatur läßt sich äusserst schwer halten und steigt bei einem Wasserzulauf, wie wir ihnin Schkopau einhielten bis 9-11 M.V. Die anfänglich hohe Äthanbildung läßt bei Verwendung des gereinigten Cases bald nach und erreicht normale Größen; zur Zeit als bei Hydrierung des Rohgases (vgl. Versuchsreihe 1) noch ein Äthangehalt von 11,7 % im Abgas festgestellt wurde, beträgt er bei diesem Versuch nur mehr 0,4 %; er steigt jedoch bald wieder auf höhere Werte, was aber durch den zur Einhaltung der Temperatur notwendigen größeren Wasserzulauf, - verbunden mit gleichzeitiger Regeneration des Kontaktes - bedingt ist. Die Belastung von 2o u. 25 l C_2H_2/Stde. wird vollkommen umgesetzt. Bei 3o l C_2H_2/Stde. ist die Umsetzung unbefriedigend und wird auch bei nachfolgender Senkung der Belastung auf 2o L nicht wieder besser. Erst die Erhöhung der Temperatur auf 11-12 M.V. läßt den Kontakt wieder besser arbeiten. Bei dem Rohgasversuch war um diese Zeit der Kontakt schon weitgehend erschöpft. Nach Regeneration des Kontaktes sprang der Kontakt bei 11-12 M.V. nochmals an.

Verglichen mit dem Rohgasversuch ist bemerkenswert, daß die stürmische Reaktion verbunden mit großer Äthanbildung, zwar anfänglich auch vorhanden ist, jedoch bald stärker abklingt. Der Wascheffekt ist deutlich zu verzeichnen und der Kontakt arbeitet äusserst gleichmäßig, ähnlich wie bei den Schkopauer Versuchen. Die Ölbildung liegt normal. Die Abgasmessungen waren einwandfrei und ergaben Ausbeutewerte, die den im Betrieb erzielten gleichkommen.

Die Chlor- u. Natronlaugewäsche arbeitete äusserst zufriedenstellend. Nur einmal treten sehr wahrscheinlich durch Überdosierung in der Chlorwäsche kleine Schwierigkeiten auf. Das überschüssige Chlor ging bis in den Ofen und die Tiefkühlervorlagen und muß da mit Äthylen u. Schwefel reagiert haben, denn in der Vorlage wurden nach Kampfstoff riechende Öle, die eine deutliche Schwefel- und Chlorreaktion zeigten, festgestellt. Chlor- und Natronlaugewäsche müssen deshalb, was auch für die spätere Großreinigung zutrifft, in ihrer Dosierung äusserst scharf überwacht werden.

193001550

Zusammenfassendes Ergebnis der Versuche.

Nach Durchführung der Versuche ergibt sich das in folgendon Punkten zusammengefaßte Ergebnis:

1.) Das in dem Piesteritzer Trockenvergaser entwickelte Acetylen besitzt gegenüber dem im Naßvergaser und im Schkopauer Vergaser hergestellten Gas, bei kaum höherem Phosphorgehalt, wesentlich größere Verunreinigungen von in der Hauptsache organisch gebundenem Schwefel.

2.) Die Hydrierungsversuche mit ungewaschenem Rohgas ergeben die überraschende Feststellung einer übermäßig stürmischen Anhangsaktivität. Damit verbunden ist eine enorme Äthanbildung. Die hohe Reaktionsfähigkeit hielt ziemlich lange an, ließ dann aber ziemlich schnell nach. Das unerwartete Verhalten läßt sich nur dadurch erklären, daß der hohe Schwefelgehalt zu Anfang aktivierend wirkt, insbesondere unter Aufhydrierung der Doppelbindung zu Äthan. Ist jedoch der Kontakt einmal vergiftet, so ist er auch nicht mehr durch Regeneration zu besserem Arbeiten zu bringen.

3.) Die Kalkwäsche des Rohgases zeigt in der Hydrierung einen deutlichen Effekt. Die Reaktion ist zwar zu Anfang auch äusserst stürmisch unter Bildung von viel Äthan, jedoch wird ein so plötzliches Abklingen des Kontaktes nicht beobachtet.
Bei Prüfung des reg. Kontaktes mit so gewaschenem Rohgas konnten sogar etwas bessere Ergebnisse als in Schkopau festgestellt werden.

4.) Die Reinigung des Gases über Chlor- u. Natronlaugewäsche arbeitete zufriedenstellend. Die Hydrierung des so gewaschenen Gases verlief recht ordentlich, wenn auch zu Anfang sehr stürmisch und ergab einen Reaktionsverlauf, der dem der analogen Schkopauer Versuche gleichwertig ist.
Zur Vermeidung von Nebenreaktionen ist eine gleichmäßige Dosierung der Chlor- u. Natronlaugetürme, was für den späteren Großbetrieb von Wichtigkeit ist, genauestens einzuhalten.

D.a. Dr.Berthold, Ludwigshafen
D.a. Dr.Schäfer, Schkopau
D.a. Dr.Eichel , Schkopau.

Versuchsreihe Nr. 1; Piesteritz.

Acetylen: Rohgas aus Trockenvergaser ohne jegliche Waschung.

Kontakt: Frischkontakt von Lu; Sendung v. 19.1.4o, Gas Nr. 1o1

Datum 1940	Ofen-temp. °C	Versuchs-dauer Stde.	Acetylen pro Stde. l	Acetylen Gesamt l	Wasserstoff pro Std. l	Wasserstoff Gesamt l	Wasser Stde. cm³	Blosvay-Probe	Analysen %: C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_4	Rest	Olanfall: C_4 ber. gr	Abscheider gr	Gesamt gr	d.Th. %	Abgas l	Umsatz % d.Th.	C_2H_4 rein l	Ausbeute % d.Th.	Äthan % d.Th.
11.1o.	6-7	3,5	2o	7o	4o	14o	o	neg.	-	38,2			3,1		5,7	o	5,7	7,o	79	1oo	2o,1	43,3	
12.1o.	6-7	9,5	2o	19o	4o	38o	2o	neg.	-	45,3	14,6	33,1	3,o	4,o	9,7	o	9,7	4,4	139	1oo	63,1	33,3	1o,7
13.1o.	6-7	9,5	2o	19o	4o	38o	13	neg.	-	52,6	-	-	2,8		7,6	o	7,6	3,5	116	1oo	6o,9	32,1	
14.1o.	6-7	22	2o	44o	4o	88o	23	neg.	-	43,6	17,1	32.2	2,7	4,4	41,1	1,o	42,o	8,3	65o	1oo	283	64,4	25,3
15.1o.	6-7	3o	2o	6oo	4o	12oo	32	neg.	-	39.o	18,2	33,5	2,1	7,2	22,7	2,o	24,7	3,5	465	1oo	182	3o,3	14,1
16.1o.	6-7	18	2o	36o	4o	72o	67	neg.	-	4o,9			1,3	4,4	12,2	5,5	17,7	4,2	4o3	1oo	165	45,9	
17.1o.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	59	neg.	-	48,6	13,1	28,7	1,6	8,o	19,8	1o,2	3o,o	5,4	532	1oo	258	53,8	14,5
18.1o.	6-7	17	2o	34o	4o	68o	79	neg.	-	44,8	1o,o	35,1	1,3	8,8	17,5	2,o	19,5	4,9	576	1oo	259	76,1	16,9
19.1o.	6-7	11,5	25	288	5o	576	118	neg-Spur	-	25,o			o,9		7,1	o	7,1	2,1	336	1oo	84	29,2	
2o.1o.	6-7	2o	25	5oo	5o	1ooo	85	neg.	-	44,o	11,7	38,2	1,3	4,8	17,5	6,2	23,7	4,1	576	1oo	254	5o,7	13,5
21.1o.	7-9	24	25	6oo	5o	12oo	87	neg.	-	39,o	1o,8	44,8	o,8	4,6	15,9	2,9	18,8	2,7	9o6	1oo	354	59,o	16,4
22.1o.	7-9	24	25	66o	5o	12oo	3o	neg-Spur	-	41,4	7,5	46,o	o,5	2,6	9,1	o,8	9,9	1,4	779	1oo	323	53,8	9,8
23.1o.	7-9	2o,5	3o	615	6o	123o	57	rot-dunkelrot flockig	4,9	41,7	1,o	46,2	o,8	5,4	18,8	6,7	25,5	3,6	1oo7	92,o	42o	68,3	1,6
24.1o.	6-7	16,5	2o	33o	4o	66o	16	schw.Spur-dunkelrot	4,o	45,2	2,8	42,4	o,8	4,8	8,3	5,o	13,3	3,5	458	94,4	2o7	62,7	3,9
25.1o.	11-12	23	2o	46o	4o	92o	17	rotflockig	4,6	43,6	1,6	44,1	1,3	4,8	18,4	7,7	26,1	4,9	628	93,7	264	59,6	2,2
26.1o.	11-12	25	2o	52o	4o	1o4o	19	rotflockig	4,5	35,7	1,4	5o,8	1,4	6,2	27,3	4,9	31,3	5,2	835	92,8	298	57,3	2,3
27.1o.	11-12	24	2o	48o	4o	96o	21	rotflockig	4,9	33,2	1,o	52,8	1,3	7,8	24,5	3,1	27,6	5,o	8o2	91,8	266	55,4	1,7
28.1o.	11-12	16	2o	32o	4o	64o	3o	rotflockig	6,1	31,o	o,8	55,8	1,5	4,8	21,2	3,4	24,6	6,6	6o5	88,9	187	58,5	1,5
29.1o.	13-14	Kontaktregeneration																					
3o.1o.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	34	dunkelrot-flockig	14,9	23,8	1,1	55,o	1,6	3,6	3o,2	2,2	32,4	5,8	8o7	74,9	192	4o,2	1,9
31.1o./1.11.	11-12	4o	2o	8oo	4o	192o	27	dunkelrot-flockig	14,2	24,7	o,8	53,1	1,2	6,o	39,7	5,3	45,o	4,o	1416	79,o	35o	36,4	1,2

19800 1531

Versuchsreihe Nr. 61 Piesteritz.

Acetylen: Kohgas aus Trockenvergaser mit anschließender Kalkwäsche.

Kontakt: Frischkontakt Lu; Sendung vom 19.1.1940, Faß Nr. 101

Datum 1940	Ofen-temp. °C. V.	Versuchs-dauer Stde.	Acetylen pro Std l	Acetylen Gesamt l	Wasserstoff pro Std l	Wasserstoff Gesamt l	Wasser Stde. cm³	Ilosvay-Probe	Analysen %: C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_4	Rest	Blanfall C_4 ber. gr.	Blanfall Abscheider gr.	Blanfall Gesamt gr.	Blanfall d.Th. %	Abgas l	Umsatz % d.Th.	C_2H_4 rein l	Ausbeute % d.Th.	Äthan % d.Th.
11.1o.	6-7	3,5	2o	7o	4o	14o	o	neg.	-	58,1			2,6		6.2	-	6.2	7.6	1o3	1oo	59.8	85.5	
12.1o.	6-7	9,5	2o	19o	4o	38o	25	neg.	-	55.7			3,2		14.2	-	14,2	6,5	19o	1oo	1o6	55,7	
13.1o.	6-7	9,5	2o	19o	4o	38o	18	neg.	-	55,9			3,8		16,4	-	16,4	7,5	185	1oo	1o7	55,9	
14.1o.	6-7	22	2o	44o	4o	88o	23	neg.	-	49,5	19,3	21,9	3,3	6,o	32,9	3,6	36,5	7,2	428	1oo	211	47,9	18,7
15.1o.	6-7	3o	2o	6oo	4o	12oo	41	neg.	-	45,8	15,1	3o,8	2,1	6,2	39,7	2,o	41,7	6,o	8o7	1oo	37o	6o,7	2o,3
16.1o.	6-7	18	2o	36o	4o	72o	94	neg.	-	48,4	19,9	24,3	2,2	5,2	24,5	1o,4	34,9	8,4	476	1oo	232	64,o	26,3
17.1o.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	83	neg.	-	47,4	13,5	27,o	2,3	9,8	33,6	5,4	39,o	7,o	626	1oo	297	61,8	17,6
18.1o.	6-7	17	2o	34o	4o	68o	92	neg.-Spur	-	49,6	11,5	32,4	2,1	4,4	22,4	3,7	26,1	6,6	456	1oo	226	66,4	15,4
19.1o.	6-7	11,5	25	288	5o	576	117	neg.stark Spur	-	49,8	4,1	37,7	2,6	5,8	15,4	—	15,4	4,6	353	1oo	175	6o,7	5,o
2o.1o.	6-7	2o	25	5oo	5o	1ooo	112	rot-dunkelrot	7,7	52,6	9,7	2o,1	2,1	7,8	31,3	2,5	33,8	5,8	629	91,3	325	65,1	12,2
21.1o.	7-9	24	25	6oo	5o	12oo	9o	fst neg.	-	53,2	6,3	34,4	1,2	4,8	31,5	3,2	34,7	5,o	993	1oo	528	88,1	1o,4
22.1o.	9-1o	24	25	6oo	5o	12oo	43	fast neg.-Spur	2,6	58,8	4,3	3o,8	1,1	2,4	22,9	1,1	24,o	3,5	892	96,1	525	87,5	6,4
23.1o.	9-1o	2o,5	3o	615	6o	123o	53	rot-dunkelrot flockig	4,1	51,2	3,3	36,o	1,6	3,8	36,8	1,9	38,7	5,4	987	93,4	5o6	82,2	5,3
24.1o.	6-7	16,5	2o	33o	4o	66o	56	fst neg.schw.Spur	2,9	56,8	13,o	21,6	1,2	4,8	11,8	5,6	17,4	4,5	419	96,3	237	71,9	16,5
25.1o.	11-12	23	2o	46o	4o	92o	16	fast neg.schw. Spur	4,o	58,1	3,3	29,1	1,9	3,6	3o,3	3,2	33,5	6,3	7o4	93,7	4o8	88,9	5,1
26.1o.	11-12	26	2o	52o	4o	1o4o	22	fst.Spur hellrot	4,5	58,4	1,3	27,5	2,1	6,2	43,1	1,2	44,3	7,3	855	92,6	8oo	96,2	2,1
27.1o.	11-12	24	2o	48o	4o	96o	45	schw.Spur-rot	4,6	54,7	1,7	31,5	2,1	6,4	31,9	7,4	39,3	7,1	672	93,6	368	76,7	2,4
28.1o.	11-12	16	2o	32o	4o	64o	29	Spur-hellrot	1o,o	56,5	1,1	25,2	2,3	5,o	27,o	6,2	33,2	8,9	527	83,8	292	93,o	1,8
29.1o.	13-14	Kontaktregeneration																					
3o.1o.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	57	rot-dunkelrot-flockig	12,3	36,1	1o,1	27,6	1,3	1o,6	31.3	2,8	34,1	6,1	723	81,4	288	57,9	15,2
31.1o. 2.11.	11-12	48	2o	96o	4o	192o	28	dunkelrot-flockig	13,5	41,5	1,2	37,9	1,4	4,2	36,2	8,4	44,6	4,o	11o3	84,5	461	47,9	1,4

19800152

Versuchsreihe Nr. K; Hostenitz.

Acetylen: Rohgas aus Trockenvergaser mit anschließender Kalkwäsche.

Kontakt: Regenerierter Kontakt aus Leuna.

Datum 1940	Ofen-temp. n.V.	Versuchs-dauer Stde.	Acetylen pr.Stde. l	Acetylen Gesamt l	Wasserstoff pr.Std. l	Wasserstoff Gesamt l	Wasser Stde. cm³	Mosvay-Probe
5.11.	6-7	15	2o	3oo	4o	6oo	18	neg.
6.11.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	1o	neg.
7.11.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	-	neg.
8.11.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	-	neg.
9.11.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	5	neg.
1o.11.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	5	neg.
11.11.	7-9	24	25	6oo	5o	12oo	-	neg.
12.11.	9-1o	24	25	6oo	5o	12oo	-	fast neg.
13.11.	7-9	24	25	6oo	5o	12oo	-	neg.
14.11.	7-8	18	25	45o	5o	9oo	-	fast neg.
15.11.	o-1o	2o	3o	6oo	6o	12oo	-	rot
16.11.	6-7	2o	2o	4oo	4o	8oo	-	hellrot-rot
17.11.	11-12	2o	2o	4oo	4o	8oo	25	dunkelrot-flockig
18.11.	11-12	24	2o	48o	4o	96o	-	spur-rot
19.11.	11-12	21	2o	42o	4o	84o	-	hellrot-rot
2o.11.	11-12	16	4o	64o	4o	64o	-	rot
21.11.	13-14	24	-	-	2o	48o	5o-1oo	Kontaktregeneration
22.11.	o-7	5	2o	1oo	4o	2oo	25	rotflockig
23.11.	11-12	11	2o	22o	4o	44o	13	rotflockig
24.11.	11-12	1o	2o	2oo	4o	4oo	11	spur-st.spur
25.11.	11-12	1o	2o	2oo	4o	4oo	12	schw.spur-st.spur
26.11.	11-12	1o	2o	2oo	4o	4oo	21	rotflockig

Analysen %: C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_4	Rest	Ölanfall: C_4 gr	Abscheid. gr	Gesamt gr	d. Th. %	Abgas l	C_2H_4 rein l	Ausbeute d.Th. %	Äthan d.Th. %	Umsatz %
-	45,8	1,2	44,4	1,8	6,8	2o,3	5,1	25,4	7,3	482	221	73,7	1,9	1oo
-	45,3	o,4	49.1	1,8	3,4	31,3	3,1	34,4	6,2	743	337	7o,2	o,6	1oo
-	52,3	o,2	4o,3	1,2	6,o	21,7	2,4	24,1	4,3	77o	4o3	84,o	1,o	1oo
-	5o,7	o,8	41,6	o,7	6,2	1o,5	2,3	12,8	2,3	864	438	91,4	1,4	1oo
-	49,o	o,6	43,4	1,o	6,o	17,1	4,7	21.8	3,9	73o	358	74,6	o,9	1oo
-	51,4	o,6	42,1	1,3	4,6	23,8	3,8	27,6	5,o	786	4o5	84,4	1,o	1oo
-	47,3	o,5	46,8	o,8	4,6	19,4	2,8	22,2	3,2	1o27	487	81,2	o,9	1oo
-	47,2	o,2	46,3	o,9	5,4	21.o	2,o	23,o	3,3	1o17	48o	8o,o	o,4	1oo
-	44,6	o,4	49,2	1,6	4,o	39,5	2,8	42,3	6,1	1o47	469	78,2	o,7	1oo
-	43,6	o,5	49,o	o,7	6,2	13,8	1,o	14,8	2,8	841	366	81,4	o,9	1oo
3,6	45,2	o,2	47,o	1,2	2,8	31,3	1,8	33,1	4,8	1119	5o1	83,5	o,4	93,5
4,9	56,9	6,8	29,5	1,5	6,4	21,7	7,5	29,2	6,3	62o	353	88,2	1,2	92,4
7,9	3o,8	o,1	48,o	1,o	4,2	44,1	5,7	49,8	7,7	1o5o	4o8	72,9	o,2	85,2
4,9	42,8	o,2	46,1	1,1	5,2	19,1	3,9	23,o	4,1	744	319	66,5	o,3	92,9
3,8	44,4	o,2	5o,2	1,2	3,2	24,6	6,9	31,5	6,4	878	364	86,6	o,4	92,1
3,o	43,2	o,2	45,6	1,2	4,8	14,o	1,8	15,8	4,3	499	226	67,4	o,3	92,2
9,4	28,6	o,7	53,9	1,4	6,o	7,3	2,3	9,6	6,3	222	63,8	63,8	1,5	79,1
3,7	3o,9	o,4	56,1	1,5	5,4	15,o	3,6	18,6	7,3	429	129	58,8	o,8	92,8
1,6	35,8	o,3	6o,7	1,o	o,6	1o,2	o,2	1o,4	3,7	432	158	65,9	o,5	97,1
2,2	42,2	o,3	48,8	o,7	5,8	8,o	1,4	9,4	3,4	488	2o6	85,8	o,6	95,3
3,9	46,8	o,6	41,9	1,6	5,2	12,7	4,4	17,4	6,1	355	166	83,o	1,1	93,1

198CC1563

Versuchsreihe 4: Piesteritz.

Acetylen: Rohgas aus Trockenvergaser mit Kalkwäsche und Chlorreinigung.

Kontakt: Frischkontakt aus Lu.; Sendung vom 19.1.1940, Faß Nr. 101

Datum 1940	Ofen-temp. d. V.	Versuchs-dauer Stde.	Acetylen pro Std. l	Acetylen Gesamt l	Wasserstoff pr. Std. l	Wasserstoff Gesamt l	Wasser Stde. cm³	Ilosvay-Probe
5.11.	6-7	15	2o	3oo	4o	6oo	33	neg.
6.11.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	7o	neg.
7.11.	7-8	24	2o	48o	4o	96o	83	neg.
8.11.	7-8	24	2o	48o	4o	96o	28	neg.
9.11.	8-9	24	2o	48o	4o	96o	14	neg.
1o.11.	7-9	24	2o	48o	4o	96o	26	neg.
11.11.	9-11	24	25	6oo	5o	12oo	13	neg.
12.11.	9-11	24	25	6oo	5o	12oo	2o	neg.
13.11.	6-7	24	25	6oo	5o	12oo	67	neg.
14.11.	6-7	18	25	45o	5o	9oo	116	fast neg.
15.11.	6-7	2o	3o	6oo	6o	12oo	115	rot
16.11.	6-7	2o	2o	4oo	4o	8oo	69	rot
17.11.	11-12	28	2o	56o	4o	112o	22	fast neg.-Spur
18.11.	11-12	24	2o	48o	4o	96o	21	Spur
19.11.	11-12	21	2o	42o	4o	84o	22	rot
2o.11.	11-12	16	2o	32o	4o	64o	25	rot
21.11.	13-14	24	-	-	2o	48o	5o-1oo	Kontaktregeneration
22.11.	6-7	6	2o	12o	4o	24o	5o	rotflockig
23.11.	11-12	11	2o	22o	4o	44o	23	rotflockig
24.11.	11-12	12	2o	24o	4o	48o	22	rotflockig
25.11.	11-12	12	2o	24o	4o	48o	23	Spur-rot
26.11.	11-12	1o	2o	2oo	4o	4oo	29	rotflockig

Analysen %: C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_4	Rest	Ölanfall: C_4 bezw. gr	Abscheid gr	Gesamt gr	d.Th. %	Abgas l	Reinäthylen l	Ausbeute d.Th. %	Äthan d.Th. %	Umsatz %
-	5o,5	14,3	27,4	2,2	5,6	2o,1	13,5	33,6	9,7	391	167	55,6	18,7	1oo
-	55,2	8,5	27,1	2,2	7,o	43,6	4,8	48,4	8,7	652	363	75,6	11,6	1oo
-	55,2	7,8	39,6	1,6	5,8	35,7	5,o	4o,7	7,3	659	475	75,8	1o,7	1oo
-	51,4	4,4	38,1	o,9	5,2	15,9	4,4	2o,3	3,7	756	388	8o,8	7,o	1oo
-	53,4	1,5	36,7	1,o	5,4	18,8	3,7	22,5	4,1	8o7	431	89,8	2,5	1oo
-	52,4	1,8	38,5	o,9	6,4	17,7	6,o	23,7	4,3	844	443	92,2	3,2	1oo
-	48,2	o,5	45,7	1,2	4,4	3o,8	2,2	33,o	4,7	1163	516	85,9	o,9	1oo
-	49,4	o,4	43,8	1,4	5,o	33,4	5,5	38,9	5,6	1125	5o7	84,5	o,7	1oo
-	48,2	6,1	41,1	1,4	3,2	31,8	4,2	36,o	5,2	973	469	78,2	9,9	1oo
-	46,4	7,7	36,o	1,1	8,8	19,1	1,7	2o,8	4,o	743	346	76,9	12,7	1oo
2,5	51,o	4,3	33,7	1,7	6,8	42,2	3,1	45,3	6,5	1o63	542	9o,3	7,2	95,6
4,o	56,2	7,7	23,8	1,1	7,2	15,o	4,6	19,6	4,2	577	325	81,2	11,1	94,2
3,o	55,2	2,7	32,5	1,6	5,o	31,9	8,5	4o,4	6,2	856	472	84,4	4,1	95,4
3,6	61,6	2,6	24,8	1,8	5,6	29,8	6,5	36,3	6,6	7o3	435	9o,7	8,o	94,7
5,o	81,2	4,1	3o,8	1,9	7,o	31,7	9,9	41,6	8,5	714	366	87,2	7o,o	91,5
4,8	52,7	1,2	35,o	1,3	5,o	16,7	2,7	19,4	5,2	55o	29o	9o,6	2,1	91,7
8,5	39,7	3,3	42,4	1,3	4,8	6,5	2,4	8,9	6,4	215	85,5	71,2	5,9	74,7
5,7	45,3	1,2	42,o	1,8	4,o	15,4	1,6	17,o	6,7	366	166	78,3	2,o	91,5
4,6	44,9	2,7	42,2	1,8	3,8	17,8	2,8	2o,6	7,4	423	19o	79,2	4,8	92,o
3,2	47,o	2,7	4o,3	1,2	5,6	11,8	2,2	14,o	5,o	421	198	82,4	4,7	94,4
4,7	46,5	1,3	4o,9	1,6	5,o	13,5	4,3	17,8	7,7	362	168	84,3	2,4	91,5

19CC1534

Versuchsreihe Nr. 21 Entgau.

Acetylen: gereinigt über Alkawäsche, Chlorreinigung, Natronlauge Wäsche und A-Kohlereinigung.

Kontakt: regenerierter Kontakt von Leuna.

1900021355

Datum 1940	Ofen-temp. °C	Dauer des Verbrauchs Std.	Acetylen pro Std. l	Acetylen gesamt l	Wasserstoff pro Std. l	Wasserstoff gesamt l	Wasser-Std. cm³	Flowray-robe	Analysen: C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_4	Rest	Kondens gr	Abscheid gr	Gesamt gr	d.Th. %	Bemerkungen:
17./18.6.	6-7	37	20	746	40	1480	20-30	neg.	-	52,4	0.6	41,7	0,4	4,9	124	35	159	18,5	
19.6.	6-7	26	20	520	40	1040	20-30	Spur hellrot	-	49,4	1,1	43,3	3,0	3,2	72	6	78	12,9	
20.6.	6-7	24	20	480	40	960	20-30	neg.hellrot	-	53,2	0,8	39,8	2,0	4,2	62	3	65	11,7	
21.6.	6-7	24	20	480	40	960	20-30	hellrot	-	52,6	1,2	40,6	1,8	3,8	63	4	67	12,0	
22.6.	6-7	24	20	480	40	960	20-30	hellrot	1,4	51,4	2,4	38,2	3,2	4,8	65	4	69	12,4	
23.6.	6-7	24	25	600	50	1200	20	hellrot	-	51,8	0,6	42,4	1,4	3,8	91	6	97	13,9	C_2H_2-Belastung auf 25 l/Stde. erhöht.
24.6.	6-7	24	25	600	50	1200	20	Spur	1,8	51,2	0,2	41,6	1,0	4,2	70	5	75	10,8	
25.6.	6-7	22 1/4	25	555	50	1110	20	Spur-neg.	-	51,2	0,4	41,2	3,2	3,0	60	4	64	10,0	
26.6.	6-7	16 1/2	25	413	50	825	25	Spur-neg.	-	48,8	0,8	44,6	1,6	4,8	36	3	39	8,1	
27.6.	6-7	20 1/2	30	615	60	1230	20	hellrot-rotflockig	2,6	55,2	0,3	35,5	2,6	3,8	57	3	60	8,4	C_2H_2 a.30 l/Stde.erhöht
28.6.	6-7	16 1/2	20	330	40	660	30	hellrot-dunkelrot	2,8	49,6	0,6	39,6	1,4	5,2	65	3	68	17,8	C_2H_2 a.20 l/Stde. gedrosselt
29.6.	11-12	23	20	460	40	920	20	hellrot	1,6	52,4	0,8	39,0	1,4	4,8	22	4	26	4,9	Temp.a.11-12 H.V.erhöht
30.6.	11-12	24	20	480	40	960	20	hellrot	2,2	54,0	0,8	36,8	2,2	4,0	48	5	53	9,5	
1.7.	11-12	15 1/2	20	310	40	620	20	hellrot	3,0	56,8	1,2	33,0	2,2	3,8	60	4	64	11,5	
2.7.	13-14	Regeneration des Kontaktes							2,6	55,6	0,9	34,1	2,0	4,8	9	1	10	2,8	
3.9.	6-7	22	20	440	40	880	30	rot	2,4	50,8	0,6	38,2	1,8	5,2	45	5	50	9,8	
4.9.	11-12	23	20	460	40	920	30	rot	3,2	50,0	0,7	39,4	2,1	4,6	10	8	18	3,2	
5.9.	11-12	15 1/2	20	270	40	990	30	rot	3,6	52,0	1,7	34,2	2,3	6,2	9	3	12	3,8	

Versuchsreihe Nr. 6, Schkopau.

Acetylen: Über Chlorreinigung wie in Versuchsreihe Nr. 5.

Kontakt: Frischkontakt; Sendung vom 19.1.1940, Faß Nr. 101

19000[illegible]36

Datum	Ofen-temp. M.V.	Versuchs-dauer Std.	Acetylen pro Stde. l	Acetylen Gesamt l	Wasserstoff pro Stde. l	Wasserstoff Gesamt l	Wasser Stde. cm³	Ilosvay-Probe	Analysen: % C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	H_2	C_4	Rest	Ölanfall Kond. gr.	Abscheid gr	Gesamt gr	d.Th. %	Bemerkungen
17./18.8.	6-7	37	2o	74o	4o	148o	2o-3o	neg.	-	49,4	7,8	37,8	o,4	4,6	122	52	174	2o,2	
19.8.	6-7	26	2o	82o	4o	1o4o	2o-3o	neg.	-	47,6	6,3	35,9	2,4	7,8	68	1o	78	12,9	
2o.8.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	2o-3o	neg.	-	5o,8	3,1	37,5	2,2	6,4	5o	13	63	11,3	
21.8.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	2o-3o	neg.	-	51,2	4,3	35,8	2,1	6,6	53	1o	63	11,3	
22.8.	6-7	24	2o	48o	4o	96o	2o-3o	neg.	-	44,4	1,2	47,o	2,8	4,6	45	14	59	1o,6	
23.8.	6-7	24	25	6oo	5o	12oo	2o	neg.	-	46,4	1,o	47,4	1,o	4,2	72	1o	82	11,7	
24.8.	6-7	24	25	6oo	5o	12oo	2o	neg.	-	46,o	o,6	43,4	3,6	4,4	65	25	9o	13,o	
25.8.	6-7	22 1/4	25	555	5o	111o	2o	neg.	-	42,6	o,2	42,o	2,2	4,o	69	14	83	12,9	
26.8.	6-7	16 1/2	25	413	5o	825	2o	hellrot	4,o	46,4	o,8	41,4	2,6	4,8	4o	18	58	12,1	
27.8.	6-7	2o 1/2	3o	615	6o	123o	25	dunkelrot flockig	4,4	57,8	o,8	28,6	2,4	6,o	48	1o	58	8,1	
28.8.	6-7	16 1/2	2o	33o	4o	66o	3o	dunkelrot-rot	5,8	4o,2	o,8	46,7	2,3	4,2	33	5	38	9,9	
29.8.	11-12	23	2o	46o	4o	92o	2o	Spur-hellrot	3,o	41,8	1,6	45,8	1,8	6,o	12	17	29	5,4	Abgas konnte wie in Versuchsreihe 1 nicht gemessen werden, da keine Gasuhren zur Verfügung standen. Es läßt sich deshalb über die Ausbeuten nichts aussagen.
3o.8.	11-12	24	2o	48o	4o	96o	2o	hellrot	3,o	48,o	o,8	43,6	2,2	2,4	2o	7	27	4,9	
31.8.	11-12	24	2o	48o	4o	96o	2o	hellrot	3,4	43,4	1,1	45,1	2,8	4,2	46	1o	56	1o,1	
1.9.	11-12	15 1/2	2o	31o	4o	62o	2o	rot	3,2	48,8	1,2	4o,4	2,4	4,o	6	3	9	2,5	
2.9.	Regeneration des Kontaktes.																		
3.9.	6-7	22	2o	44o	4o	88o	25	dunkelrot-flockig	5,o	39,8	1,5	46,2	2,3	5,2	43	12	57	11,2	
4.9.	11-12	24	2o	48o	4o	96o	3o	rotflockig	5,2	31,2	2,8	53,4	2,o	5,4	15	41	56	1o,1	
5.9.	11-12	13 1/2	2o	27o	4o	54o	2o	dunkelrot flockig.	4,6	37,2	1,7	5o,3	1,8	4,4	27	4o	67	21,4	

BENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Farbenfabriken Bayer 389.

...ma-Werke Gesellschaft mit
...beschränkter Haftung,
z.Hdn.von Herrn Dir.Dr.Wulff,
Schloßgasse über Herrsburg

2070-111
30/402

TB Dr.Ru/L. 18.5.40 Dr.H/Ma.

Treibstoffversuche

1930:1552

Für die ausführliche Durchführung der Treibstoffversuche bei [illegible] Gelegenheit danke ich Ihnen bestens.

Wir schicken Ihnen [illegible]

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Dr.W./Ko. 22.7.40 -2-

19.001.006

Bei der intensiven Kühlung des Acetylens der [illegible]
verfasser wird von einer gewissen Verdünnung [illegible]
man weiterhin berücksichtigt, dass [illegible]
Verhältnis nach vergleichbaren [illegible]
Verunreinigungen des Acetylens [illegible]
so weit wurde gearbeitet, als [illegible]
Stahl nötig schien. [illegible]
[illegible]
[illegible]
[

G. FARBENINDUSTRIE AKTIEN... LUDWIGSHAFEN A...

Zwischenprodukten-Gruppe

207 [illegible]

30 [illegible]

Fr../Ze. 6.5.40 -2-

über 140° bis zu 1500 mgr Schwefel und 200 mgr Phosphor gefunden.

Die Analysen-Methoden in Schkopau und Piesteritz sind verschieden und es wurde beschlossen diese Methoden auszutauschen und eine gemeinsame Methode auszuarbeiten.

Piesteritz misst auch die Wärmeleitfähigkeit des Gases und sieht darin eine Möglichkeit die Gaszusammensetzung laufend zu überwachen da z.B. bei zu hohen Vergasungstemperaturen die Leitfähigkeit sich sehr wesentlich ändert, auch wenn die Verunreinigungen nur um wenige Zehntel % zunimmt. So hat z.B. der Apparat bei hoher Vergasungstemperatur einen Acetylengehalt von [illegible] gemessen, während er tatsächlich nur um 0,1 - 0,2 % auf 99,5 % zurückgegangen war. Piesteritz führt dies auf flüchtige Polymerisationsprodukte zurück, die die Wärmeleitfähigkeit so stark beeinflussen, daß dieses Verfahren keine Möglichkeit die Zusammensetzung des Gases laufend ohne chemische Analysen zu überwachen. Es wurde daher beschlossen einen Apparat in Schkopau einzunehmen und damit Versuche zu machen.

Piesteritz ist der Ansicht, dass der Trockenvergaser nach entsprechender Ausarbeitung ein ebenso reines Gas wie der Schkopauer Vergaser liefern kann, da durch die in dem Drehofen befindlichen Kieselsteine eine sehr gute Vorreinigung gewährleistet wird. Der Drehofen mit einer Leistung von 2 1/2 to Carbid soll in Piesteritz im Juni in Betrieb kommen, der zweite Ofen für 6 to Carbid pro Stde. also wie in der VT-Anlage, soll im September in Betrieb genommen werden. Es besteht also dann noch die Möglichkeit die Fahrweise des Ofens auf Grund der bis dahin ausgearbeiteten Analysenmethoden genau auszuprobieren.

Es soll dann auch versucht werden durch intensivere Kalkwäsche

./.

Durchschlag

200

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Dr.Wi/Le. 6.5.40 -3-

des Gases und stärkere Chlorreinigung das unter Umständen stärker verunreinigte Piesteritzer Acetylen auf die Qualität des Schkopauer zu bringen.

Da in der VZ-Anlage für die 1.Fabrikationsperiode die Kalkmühle zum größten Teil für die Carbiderzeugung verbraucht wird, ist es möglich zunächst einmal die dort aufgestellten Nebvergaser zu betreiben. Erst wenn die PE-Fabrikation einsetzt, also in größerem Umfang, müßte der Trockenvergaser in Betrieb kommen. Hierbei ist der Anreiz, daß bis dahin die Versuche soweit abgeschlossen sind, daß auch dieser Trockenvergaser ein entsprechend reines Gas liefert.

Von Seiten der VZ-Anlage besteht an dem Trockenvergaser ferner großes Interesse, als der Trockenkalk mit dem Kalk aus den Nebvergasern gemischt werden und dann für die Kalkstickstoffherstellung Verwendung finden kann. Denn auf die Dauer können diese großen Kalkmengen nicht in den Öfen der Stickstoffwerke gebrannt werden.

Es wurde eine intensive Zusammenarbeit zwischen Schkopau und Piesteritz in dieser Angelegenheit vereinbart.

gez. Wittwer

Herr Dir. r. Ambros
Dr. Laube
Obering. Kurzler.

Durchschlag

~~1990015~~72

2078

30/4.03

Production of Organic chemicals

Ludwigshafen

20100157 3

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
19. DEZEMBER 1944

2078-201
30/4.03

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 749643

KLASSE 12 o GRUPPE 21

I 53574 IV c/12 o

Die Angabe des Patentinhabers unterbleibt
(VO. vom 15. 1. 44 — RGBl. II S. 5)

Verfahren zur Herstellung ungesättigter Carbonsäureamide

Patentiert im Deutschen Reich vom 7. November 1935 an

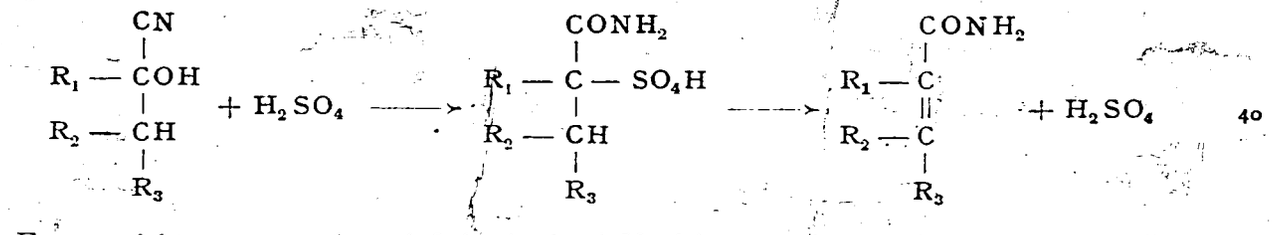
Patenterteilung bekanntgemacht am 4. Mai 1944

Die Priorität der Anmeldung in Großbritannien vom 7. November 1934 ist in Anspruch genommen

In der britischen Patentschrift 405 699 wird die Herstellung von Estern der Methacrylsäure beschrieben, und zwar durch Umsetzung von Acetoncyanhydrin mit Schwefelsäure oder Oleum, worauf dann das Reaktionsprodukt mit einem Alkohol erwärmt wird. In Abänderung dieses Verfahrens kann die Schwefelsäure oder das Oleum auch durch Alkylschwefelsäuren ersetzt werden.

Gemäß der Erfindung werden ungesättigte Carbonsäureamide dadurch hergestellt, daß man ein Ketoncyanhydrin, ausgenommen Acetoncyanhydrin, mit Schwefelsäure, Oleum oder einer Alkylschwefelsäure behandelt, anschließend die Reaktionsmischung erwärmt und dann daraus das ungesättigte Säureamid abtrennt.

Diese Reaktion beruht darauf, daß ein Wasserstoffatom von dem α-Kohlenstoffatom des Cyanhydrins weggenommen wird, also auch darauf, daß eine Umsetzung der Nitrilgruppe erfolgt. Diese Reaktion nimmt wahrscheinlich den durch folgende Formel ausgedrückten Verlauf:



Es war nicht vorauszusehen, daß das in der britischen Patentschrift 405 699 beschriebene Verfahren geeignet sein würde, diese Änderung im Aufbau der Cyanhydrine herbeizu-

20100157

führen, weil nämlich, wie allgemein bekannt ist, bei diesem Verfahren die Wasserstoffatome des Cyanhydrins durch andere Gruppen ersetzt werden und durch solche Substitutionen häufig die Reaktionsfähigkeit des Moleküls selbst beeinflußt wird.

Die Ketone, aus denen die im vorliegenden Verfahren verwendeten Cyanhydrine in bekannter Weise durch Umsetzung mit Cyanwasserstoffsäure hergestellt werden, lassen sich durch folgende allgemeine Formel ausdrücken:

$$\begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix} > CH - CO - R_1$$

In dieser Formel bedeuten R_1 einen Aryl- oder einen niederen Alkylrest, R_2 einen niederen Alkylrest oder Wasserstoff und R_3 einen niederen aliphatischen Rest oder Wasserstoff, wenn R_1 nicht eine Methylgruppe ist. Solche Ketone schließen Diäthyl-, Methyläthyl- und Methylbenzylketone ein. Es ist in dem Fall, in welchem R_2 einem Wasserstoff entspricht, möglich, daß die Gruppen R_1 und R_3 einen Teil eines Polymethylenringes darstellen. Ein Beispiel eines solchen Ketons ist Cyclohexanon.

Die Cyanhydrine können im allgemeinen ohne weitere Reinigung bei dem Verfahren gemäß der Erfindung verwendet werden. In diesem Fall ist während der Reaktion des Cyanhydrins mit der Säure ein Teil des Verdünnungsmittels zugegen. Es wurde jedoch nicht beobachtet, daß dies einen bemerkenswerten Nachteil darstellt, und es kann sogar eine gewisse Menge eines inerten Verdünnungsmittels zugegeben werden. Die Herstellung der Cyanhydrine ist nicht Gegenstand der Erfindung; es kann Cyanhydrin jeder beliebigen Herstellungsquelle verarbeitet werden.

Als Säure wird vorzugsweise 100%ige Schwefelsäure angewendet, obwohl auch ausgezeichnete Ergebnisse mit Säuren erhalten werden, die geringe Mengen Schwefeldioxyd enthalten, und auch Alkylschwefelsäuren, wie beispielsweise die sauren Methyl- und Äthylsulfate, sind geeignet. Hinsichtlich dieser letztgenannten Stoffe wurde gefunden, daß die Reaktionsbedingungen etwas weniger heftig sind, und es kann daher wünschenswert sein, solche Säuren anzuwenden, wenn die entsprechenden Alkylester von ungesättigten Säuren hergestellt werden. Das Molverhältnis von Säure zum Cyanhydrin kann etwas verschieden sein, jedoch sollte ein großer Überschuß an Säure nicht angewendet werden; die besten Resultate werden nämlich erhalten, wenn 1 bis 1½ Mol Säure auf jedes Mol Cyanhydrin angewendet wird. Die Reaktion zwischen dem Cyanhydrin und der Säure geht unter Freiwerden einer beträchtlichen Wärmemenge vonstatten, und es scheint sich eine saure Schwefelsäureverbindung zu bilden.

Infolge der frei werdenden Wärmemenge ist es zweckmäßig, während des Hinzufügens des Cyanhydrins zu der Säure zu rühren und zu kühlen. Beispielsweise wird die Temperatur ungefähr in den Grenzen zwischen 80 und 110° gehalten. Es wurde auch als wesentlicher Vorteil festgestellt, eine geringe Menge eines Antipolymerisationsmittels, beispielsweise Kupfer oder Bronzepulver, zuzugeben. Andere geeignete Stoffe für diesen Zweck sind Schwefel, Diphenylamin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gerbsäure und Resorcin. Wenn die Zugabe des Cyanhydrins zur Säure vollkommen durchgeführt ist, wird die Mischung einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur ausgesetzt, die vorzugsweise 140° nicht überschreitet. Bei dieser Temperatur hat sich eine 1stündige Erwärmung als wirkungsvoll für die Bildung des ungesättigten Säureamids erwiesen, die unter Abspaltung von Schwefelsäure aus der aus dem sauren Sulfat bestehenden Zwischenverbindung hervorgeht. Das Säureamid kann dann, falls erwünscht, als solches gewonnen werden.

In den folgenden Beispielen sind einige Ausführungsformen der Erfindung angegeben, worauf diese jedoch nicht beschränkt sein soll. Die Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

396 Teile rohes Methyläthylketoncyanhydrin (enthaltend 93,5% Cyanhydrin, 1,0% freie Cyanwasserstoffsäure, Rückstand Methyläthylketon) werden mit 588 Teilen Schwefelsäure gemischt, die 0,4% freies Schwefeltrioxyd und 1 Teil gefälltes Kupfer enthält. Die Temperatur der Mischung wird durch Kochen und Regelung der Cyanhydrinzugabe bei 75 bis 85° gehalten, wobei gut gerührt wird. Nach der Zugabe des Cyanhydrins wird die Mischung 1 Stunde auf 130° erwärmt und dann auf 60° abgekühlt. Die Reaktionsmischung, welche 33,5% Pentensäureamide enthält, was einer 88,8%igen Umwandlung des Methyläthylcyanhydrins entspricht, wird dann mit Wasser verdünnt. Die Schwefelsäure wird mit Calciumcarbonat abgestumpft und das Calciumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wird dann unter verringertem Druck verdampft und läßt ein braunes Öl zurück, das beim Stehen fest wird. Dieser Rückstand stellt eine Mischung von Pentenamiden dar, welche bei 50° sintern und bei 90 bis 110° schmelzen. Durch fraktioniertes Kristallisieren wird eine Fraktion mit einem Schmelz-

punkt von 122 bis 124° und eine Fraktion mit einem Schmelzpunkt der Temperaturspanne von 58 bis 70° erhalten. Durch Messungen der Bromzahl wurde festgestellt, daß jede Fraktion vollkommen aus Pentenamiden besteht. Die erste Fraktion besteht aus dem Angelicasäureamid und die zweite aus dem Tiglinsäureamid, das eine geringe Menge Angelicasäureamid enthält.

Beispiel 2

508 Teile rohes Methylisobutylketoncyanhydrin, das 89% rohes Cyanhydrin enthält, läßt man allmählich in eine gerührte und gekühlte Mischung von Kupferpulver (1 Teil) in 99,9%iger Schwefelsäure (588 Teile) einlaufen. Man läßt dann die Temperatur der Säure infolge der Umsetzung mit dem Cyanhydrin auf 80 bis 85° ansteigen. Wenn das Cyanhydrin zugefügt ist, wird die Temperatur der Mischung auf 110° erhöht und dabei 1 Stunde gehalten. Das Produkt zeigt bei der Analyse einen Gehalt an Heptensäureamid von 34,2%, was einer Umwandlung von 83,0% des Cyanhydrins entspricht.

Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt, wenn ein Teil des Amids sich beim Stehen als fest werdendes Öl abscheidet. Beim Neutralisieren der wässerigen Lösung mit Natronlauge wird eine weitere Menge Amid erhalten. Das rohe Amid wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liegt bei 82 bis 84°. Die Ausbeute an Amid beträgt 82,9%.

Beispiel 3

250 Teile rohes Cyclohexanoncyanhydrin, welches 92% reines Cyanhydrin enthält, werden mit 294 Teilen 100%iger Schwefelsäure, die 1 Teil Kupfer enthält, unter Kühlen gemischt. Die Geschwindigkeit der Zugabe des Cyanhydrins wird so eingestellt, daß in der Säuremischung eine Temperatur von 80° aufrechterhalten wird. Nach der Zugabe des Cyanhydrins wird die Mischung 1 Stunde auf 120° erwärmt und dann abgekühlt.

Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt, wenn ein Teil des Amids sich beim Stehen als fest werdendes Öl abscheidet. Beim Neutralisieren der wässerigen Lösung mit Natronlauge wird eine weitere Menge Amid erhalten. Das rohe Amid wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liegt bei 129°. Die Ausbeute an Amid beträgt 90%.

Beispiel 4

155 Teile rohes Methyl-n-hexylketoncyanhydrin, das 72% Cyanhydrin enthält, werden einer Mischung von 1 Teil gefälltem Kupfer und 150 Teilen 99,9%iger Schwefelsäure hinzugefügt. Die Temperatur der Mischung wird auf 80 bis 85° erhöht und die Mischung selbst gut gerührt.

Nach dem Hinzufügen des Cyanhydrins wird die Mischung 1 Stunde auf 110° erhitzt und dann abgekühlt.

Die Reaktionsmischung, die 33,6% Nonenamid enthält, was einer 92,1%igen Umwandlung des Cyanhydrins entspricht, wird mit Wasser verdünnt, wenn ein Teil des Amids sich beim Stehen als fest werdendes Öl abscheidet. Beim Neutralisieren der wässerigen Lösung mit Natronlauge wird eine weitere Menge Amid erhalten. Das rohe Amid wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Beispiel 5

165 Teile rohes Acetophenoncyanhydrin, welches 44% reines Cyanhydrin enthält, werden allmählich 49 Teilen 100%iger Schwefelsäure hinzugefügt, wobei die Temperatur gerade unterhalb 40° gehalten wird. Die Temperatur wird dann ½ Stunde auf 80° erhöht und die Mischung dann in Wasser ausgegossen und mit Äther ausgezogen. Der Äther wird dann abgedampft und das nicht umgewandelte Acetophenon, das in dem rohen Cyanhydrin zugegen ist, aus dem Rückstand durch Dampfdestillation entfernt. Das sirupartige Produkt wird dann im Vakuum destilliert, wodurch 7 Teile Atropasäureamid bei 140 bis 150° überdestillieren, das in der Vorlage auskristallisiert. Dieser Stoff wird dann aus Trichloräthylen umkristallisiert, und die entstehenden weißen Kristalle schmelzen bei 120 bis 122°. Das Amid entfärbt rasch alkalische Permanganatlösungen und absorbiert allmählich Brom.

Die Analyse ergibt folgende Zusammensetzung:

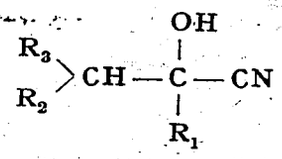
	C %	H %	N %
gefunden	72,3	6,5	9,5
berechnet für Atropasäureamid	72,5	6,1	9,5

Die nach der Erfindung herstellbaren Produkte sind zur Erzeugung von Polymerisaten oder Mischpolymerisaten brauchbar, welche formbare Massen darstellen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung ungesättigter Carbonsäureamide, dadurch ge-

kennzeichnet, daß man ein Ketoncyanhydrin der allgemeinen Formel



in der R_1 einen Aryl- oder einen niederen Alkylrest, R_2 und R_3 einen niederen Alkylrest oder Wasserstoff, wenn R_1 nicht eine Methylgruppe ist, bedeutet, ausgenommen Acetoncyanhydrin, mit konzentrierter Schwefelsäure, Oleum oder einer Alkylschwefelsäure bei Temperaturen bis etwa 110° behandelt, anschließend die Reaktionsmischung auf höchstens 140° erwärmt und dann daraus das ungesättigte Carbonsäureamid in üblicher Weise gewinnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Umsetzung des Cyanhydrins mit der Säure ein Antipolymerisierungsmittel zugegen ist.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Druckschrift in Betracht gezogen worden:

britische Patentschrift ..... Nr. 405 699.

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI.

20200157?

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
18. DEZEMBER 1944

2078-202
30/4.03

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 747 688

KLASSE 12 o GRUPPE 19 02

C 54453 IV d/12 o

Die Angabe des Patentinhabers und des Erfinders unterbleibt
(VO. vom 15. 1. 44 — RGBl. II S. 5)

Verfahren zur Herstellung von Pentachlorbutadien

Patentiert im Deutschen Reich vom 20. Oktober 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 24. Februar 1944

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Nach dem Verfahren des Patents 721 380 entsteht beim Erhitzen von Trichloräthylen auf 150 bis 300° C unter Druck dimeres Trichloräthylen von der Zusammensetzung $C_4H_2Cl_6$. Es wurde gefunden, daß man beim Erhitzen von Trichloräthylen an Stelle des dimeren Trichloräthylens Pentachlorbutadien gewinnen kann, wenn man die Druckerhitzung des Trichloräthylens in Gegenwart von geringen, aber die Chlorwasserstoffabspaltung mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit bewirkenden Mengen von Eisenchlorür oder Eisenchlorid vornimmt. Das primär entstandene Polymerisationserzeugnis zerfällt hierbei durch die katalytische Wirkung der Eisenverbindung bei der hohen Temperatur alsbald nach der Gleichung

$$C_4H_2Cl_6 = C_4HCl_5 + HCl.$$

Ein Überschuß an Eisenverbindung ist zu vermeiden, weil durch ihn der Polymerisationsvorgang selbst gehemmt wird. Die günstigste zuzusetzende Katalysatormenge schwankt mit der Beschaffenheit des Trichloräthylens. Man setzt deshalb dem Trichloräthylen zweckmäßig zunächst nur so viel Eisenverbindung zu, wie sich für eine mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit verlaufende Pentachlorbutadienbildung als erforderlich erweist, und fügt erst nach dem Erlahmen der Chlorwasserstoffabspaltung eine neue geringe Menge Eisenverbindung hinzu, worauf man die Operation so lange wiederholt, bis die Gasentwicklung aufhört. Im allgemeinen ist zur Herbeiführung einer mit brauchbarer Geschwindigkeit verlaufenden Chlorwasserstoffabspaltung ein Zusatz von ungefähr 1 bis 10 mg Chloreisenverbindung je Kilogramm Trichloräthylen erforderlich, jedoch kann es je nach dem Gehalt des Trichloräthylens an Verunreinigungen in einzelnen Fällen geboten sein, diese Menge zu unterschreiten bzw. zu überschreiten.

Statt der Eisenchloride können auch Eisen, Eisenoxyde, Eisenacetat, Eisencarbonyl oder andere Eisenverbindungen angewandt werden.

20200157 8

die beim Erhitzen mit dem Trichloräthylen in die Chloreisenverbindungen übergehen.

Beispiel

12 kg Trichloräthylen werden mit 0,02 g Eisenchlorid versetzt und im verbleiten Autoklaven auf 225 bis 230° C erhitzt. Nach 10 Minuten setzt reichliche Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach 30 Minuten wird nochmals die gleiche Eisenchloridmenge zugesetzt und bei der gleichen Temperatur 45 Minuten lang weitererhitzt. Die gesamte abgespaltene Chlorwasserstoffmenge beträgt 0,618 kg. Darauf wird das unveränderte Trichloräthylen abdestilliert. Es verbleiben 4 kg rohes Pentachlorbutadien. Die abgespaltene Chlorwasserstoffmenge würde theoretisch 3,85 kg Pentachlorbutadien entsprechen. Das durch Fraktionieren unter vermindertem Druck aus dem Rohprodukt in einer Menge von 3,6 kg erhaltene Pentachlorbutadien siedet bei 202° C (722 mm Druck) und hat einen Schmelzpunkt von — 31° C.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Pentachlorbutadien durch Erhitzen von Trichloräthylen mit einem Metallchlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trichloräthylen in Gegenwart von geringen, die Chlorwasserstoffabspaltung mit einer technisch brauchbaren Geschwindigkeit bewirkenden, die Polymerisation des Trichloräthylens aber noch nicht zu stark hemmenden Mengen von Chloreisenverbindungen unter Druck auf 150 bis 300° C erhitzt.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 64 (1931), S. 589 bis 600;
Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 433 (1923), S. 48 bis 50.

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI.

2003001579

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
25. NOVEMBER 1944

2078-203
30/4.03

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 749554

KLASSE 12 o GRUPPE 23 01

H 165494 IV d/12 o

Die Angabe des Patentinhabers und des Erfinders unterbleibt
(VO. vom 15. 1. 44 - RGBl. II S. 5)

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Sulfonierung und bzw. oder Neutralisation

Patentiert im Deutschen Reich vom 29. Mai 1941 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 4. Mai 1944

Es ist bekannt, Sulfonierungen auf einer oder mehreren sich mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit drehenden Scheiben durchzuführen. Für die Sulfonierung und Neutralisation von Fettstoffen, z. B. von Fettalkoholen mit Schwefelsäure, Oleum oder Chlorsulfonsäure ist diese Vorrichtung aber infolge unzureichender Kühlmöglichkeit und der bei der Langsamkeit des Durchsatzes auftretenden schädlichen Nebenreaktionen wenig geeignet.

Es wurde gefunden, daß sich diese Nachteile des bekannten Verfahrens vermeiden lassen, wenn man zur kontinuierlichen Sulfonierung von Fettstoffen oder anderen sulfonierbaren organischen Verbindungen sowie zur Neutralisation von nach beliebigen Verfahren erhältlichen Sulfonaten das folgende Verfahren benutzt.

Danach setzt man abgemessene Mengen des Sulfonierungsmittels und des zu sulfonierenden Stoffes bzw. des Sulfonates und des Neutralisierungsmittels auf einem sich mit mindestens 500 Umdrehungen je Minute drehenden Teller, der mindestens zwei senkrechte, oben nach innen umgebogene Begrenzungswände am äußeren Rand und in einigem Abstand davon trägt und der sich in einem kühlbaren Behälter befindet, unter ständigem Zu- und Ablauf, gegebenenfalls unter Hindurchleiten trockener Kühlungsluft, um.

Die genannten Begrenzungswände sind mit Durchbohrungen, die sich nicht gegenüberstehen dürfen, versehen. In diesen sind auswechselbare Düsen angebracht.

Die Umsetzungsdauer wird durch die Zuflußmenge und durch Regelung der Umlaufgeschwindigkeit des Tellers sowie durch Einstellung der Kühlung bedingt.

In der Zeichnung ist eine zur Durchführung dieses Verfahrens zur kontinuierlichen Sulfonierung und Neutralisation geeignete Vorrichtung dargestellt. Es bedeutet a einen säurefesten Behälter, der von einem Kühlmantel g umgeben und mit je einer Zu- und Ableitung für Kühlungsluft f und f_1 versehen ist. In dem Behälter a ist der Teller b angeordnet, der am äußeren Rand und in einiger Entfernung davon zwei senkrechte, oben umgebogene Begrenzungswände c und c_1 besitzt. Die Wände sind mit Bohrungen versehen, in denen Düsen d angebracht sind, die sich nicht gegenüberstehen. Über dem Teller b münden innerhalb der inneren Begrenzungswand c Zuleitungsrohre e und e_1, die in der Zeichnung ineinanderliegend dargestellt sind, die aber auch nebeneinander angeordnet sein können.

Das Arbeiten mit dieser Vorrichtung geschieht wie folgt:

Aus zwei Behältern, die mit Sulfonierungsgut, z. B. einem Fettalkohol, und einem Sul-

fonierungsmittel, z. B. Schwefelsäuremonohydrat, gefüllt sind, fließen die Umsetzungsteilnehmer durch die beiden Zuleitungsrohre e und e_1 über zwei Dosiergefäße (Rotastaten) auf den mit mindestens 500 Umdrehungen rotierenden Teller b, und zwar innerhalb der inneren Begrenzungswand c desselben. Schon an der Mündung der Zuleitungsrohre e und e_1 findet die Umsetzung statt, die auf dem Teller b zu Ende geführt wird. Das Sulfonierungsgemisch wird infolge der schnellen Drehung des Tellers b an die innere Begrenzungswand c geschleudert, aus der es durch die Düsen d zerstäubt austritt. Diese Flüssigkeitsnebel schlagen sich an der äußeren Begrenzungwand c_1 nieder, um dann schnellstens durch die Düsen d, die denen der inneren Begrenzungswand c nicht gegenüberstehen, abermals zerstäubt auszutreten. Das zerstäubte Sulfonat wird dann durch die Fliehkraft an der durch den Kühlmantel g gekühlten Wand des Behälters a niedergeschlagen und läuft an derselben ab. Um ein Übersteigen der Flüssigkeit zu vermeiden, sind die Begrenzungswände c und c_1 oben nach innen umgebogen. Durch die Anordnung wird erzielt, daß die Durchmischung der Umsetzungsteilnehmer in allerkürzester Zeit (in Bruchteilen einer Sekunde) stattfindet. Nötigenfalls wird mittels der durch f eintretenden und durch f_1 austretenden trockenen Luft gekühlt. Um zu vermeiden, daß feinstzerstäubte Teilchen des Umsetzungsgemisches mit dem durch f_1 austretenden Luftstrom abgeführt werden, muß die Fliehkraft des aus den Düsen d der Begrenzungswände c und c_1 austretenden Sulfonates größer sein als die Geschwindigkeit des Kühlungsluftstroms, was durch entsprechende Einstellung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Tellers b erreicht wird.

Die Neutralisierung mittels der beschriebenen Vorrichtung vollzieht sich in der gleichen Weise, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle des Sulfonierungsgutes das Sulfonat und an Stelle der Sulfonierungsmittel das Neutralisierungsmittel, d. h. basische Stoffe, wie Alkalihydroxyde oder kohlensaure Alkalien, organische Basen o. dgl., treten. Bei der Neutralisation werden u. U. besonders große Wärmemengen frei, die durch entsprechend starke Zufuhr trockener Kühlluft abgeführt werden müssen. Danach richtet sich auch, wie oben angegeben, die erforderliche Umdrehungsgeschwindigkeit des Tellers b.

Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich alle Fettstoffe kontinuierlich sulfonieren und ebenso ihre Sulfonate neutralisieren. Als Fettstoffe kommen Fette und Wachse natürlicher oder synthetischer Herkunft, z. B. Rizinusöl, Olivenöl u. dgl., ferner Spermöl und andere sulfonierbare Wachse in Betracht. Ebenso können die entsprechenden Fettsäuren, wie Ricinolsäure und Ölsäure und ihre Derivate, z. B. Ester, mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen und Amide verwendet werden.

Mit besonders gutem Erfolg läßt sich das Verfahren zur Sulfonierung höhermolekularer Alkohole und ihrer Derivate verwenden. Geeignet sind z. B. Fettalkohole, die durch Reduktion von Ölen, Fetten oder Wachsen, z. B. von Kokosöl, Palmkernöl, Spermöl u. dgl., oder von diesen zugrunde liegenden Fettsäuren sowie Gemischen dieser Alkohole erhalten sind, ebenso auch die durch Oxydation von Paraffinen entweder direkt oder indirekt und durch Reduktion der dabei erhaltenen Carbonsäuren hergestellten höhermolekularen Alkohole. Als Derivate von Fettalkoholen sind Äther und Ester, soweit sie sulfonierbare Gruppen, wie Hydroxylgruppen oder Doppelbindungen aufweisen, verwendbar. Als Äther sind die Äther mit mehrwertigen Alkoholen und deren Polymeren, wie Glykolen und Polyglykolen, Glycerin und Polyglycerinen, geeignet.

Weiter geeignete sulfonierbare organische Verbindungen sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe und alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe. Bei den letzteren kann die Alkylierung und Sulfonierung auch in einem Arbeitsgang mittels der beschriebenen Vorrichtung vorgenommen werden.

Gegebenenfalls kann unter Zusatz von Lösungs- und Verdünnungsmitteln bekannter Art oder von Wasser entziehenden Mitteln gearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die Vorrichtung arbeiten besonders einfach und ergeben einen hohen Sulfonierungsgrad. Ein besonderer Vorteil ist die Schnelligkeit des Durchsatzes. Dadurch, daß die Umsetzung in denkbar kürzester Zeit stattfindet und das Sulfonat sofort aus dem Umsetzungsgemisch entfernt wird, lassen sich manche Sulfonierungen, die man bisher beispielsweise bei Temperaturen zwischen —5 und +45° durchführen mußte, ohne Gefahr der Bildung von Neben- und Zersetzungsprodukten bei Temperaturen zwischen 50 und 80° ausführen, was für die Farbe der Sulfonate günstig ist. Dieselben Vorteile bietet auch das Verfahren bei der Neutralisation von beliebig erhaltenen Sulfonierungsprodukten.

Beispiele

1. 320 Gewichtsteile eines Fettalkoholgemisches mit der Hydroxylzahl 247, dem F. 20 bis 21° und dem spezifischen Gewicht 0,835/25° und 320 Teile Schwefelsäuremonohydrat laufen je Stunde durch zwei schräg

angeordnete Zuleitungsrohre *e* und e_1 auf den sich mit 700 Umdrehungen je Minute drehenden Teller *b* innerhalb der inneren Begrenzungswand *c*, wobei durch *f* ein trockener Luftstrom eingeleitet wird. Das mit 70 bis 75° aus den Düsen *d* der äußeren Begrenzungswand c_1 austretende Gut wird an die durch den Kühlmantel *g* gekühlte Wand des Behälters *a* geschleudert und rieselt dort mit einer Temperatur von etwa 25° in ein Sammelgefäß herab. Es entstehen je Stunde 640 Gewichtsteile des sauren Fettalkoholschwefelsäureesters. Diese laufen stündlich mit 887 Gewichtsteilen einer 18,5%igen Natronlauge in derselben Weise auf den Teller *b* der Neutralisationsvorrichtung, welcher mit 1500 bis 1800 Umdrehungen je Minute rotiert. Durch einen entsprechend starken Luftstrom und die Wandkühlung des Behälters *a* wird das aus dem Teller *b* austretende neutralisierte Sulfat von einer Temperatur von 60 bis 70° auf 30 bis 40° heruntergekühlt. Je Stunde werden 1487 Gewichtsteile des Natriumsalzes des Fettalkoholschwefelsäureesters erhalten.

2. 320 Gewichtsteile eines Fettalkoholgemisches mit der Hydroxylzahl 247, dem F. 20 bis 21° und dem spezifischen Gewicht 0,835/25° und 213 Gewichtsteile Oleum (20%ig) werden je Stunde in der gleichen Vorrichtung bei 75 bis 80° erhandelt und auf etwa 28° gekühlt. Man erhält je Stunde 533 Gewichtsteile des Fettalkoholschwefelsäureesters. Bei der Neutralisation werden 456 Gewichtsteile mit einer 18,5%igen Natronlauge in derselben Weise umgesetzt. Durch einen entsprechend starken Luftstrom und die Wandkühlung des Behälters *a* wird das aus dem Teller *b* austretende Neutralisationsprodukt von 50 bis 60° auf etwa 40° heruntergekühlt. Je Stunde werden 980 Gewichtsteile des Natriumsalzes des Fettalkoholschwefelsäureesters erhalten.

3. 160 Gewichtsteile Naphthalin und 116 Gewichtsteile eines Gemisches sekundärer Alkohole, erhalten durch Ketonisierung von Fettsäuren aus der Paraffinoxydation mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen und Hydrierung der entstandenen Ketone, werden gemischt und auf etwa 90° erhitzt. Das flüssige Naphthalinalkoholgemisch läuft mit Schwefelsäuremonohydrat im Molverhältnis Naphthalin : Schwefelsäure 1 : 2 auf den sich mit Umdrehungen/Minute drehenden Teller *b* innerhalb der inneren Begrenzungswand *c* unter Einleiten eines trockenen Luftstromes durch *f*, wobei die Temperatur bis auf 125° ansteigt. Das durch die Düsen *d* der äußeren Begrenzungswand austretende Umsetzungsgemisch wird nach dem Verlassen der Apparatur noch eine halbe Stunde bei 125° nachgerührt. Nas Neutralisieren geschieht mit 24%iger Natronlauge in derselben Weise wie im Beispiel 1.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Sulfonierung von Fettstoffen und anderen sulfonierbaren organischen Verbindungen und bzw. oder Neutralisation von Sulfonaten derselben im abgemessenen Mengenverhältnis, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sulfonierungsmittel und den zu sulfonierenden Stoff bzw. das Sulfonat und das Neutralisierungsmittel auf einem sich mit mindestens 500 Umdrehungen je Minute drehenden Teller, der mindestens zwei senkrechte, oben nach innen umgebogene Begrenzungswände am äußeren Rande und in einigem Abstand davon trägt, die mit Durchbohrungen und in denselben angebrachten auswechselbaren Düsen, die sich nicht gegenüberstehen, versehen sind, und der sich in einem kühlbaren Behälter befindet, unter ständigem Zu- und Ablauf, gegebenenfalls unter Hindurchleitung trockener Kühlungsluft, umsetzt.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem in einem säurefesten, mit einem Kühlmantel (*g*) und je einer Zu- und Ableitung für Kühlungsluft (*f* und f_1) versehenen Behälter (*a*) angebrachten Teller (*b*), der mindestens zwei senkrechte, oben umgebogene Begrenzungswände (*c* und c_1) am äußeren Rande und in einigem Abstand davon, die mit Durchbohrungen und in denselben angebrachten auswechselbaren Düsen (*d*), die sich nicht gegenüberstehen, versehen sind, trägt, sowie aus zwei über dem Teller (*b*) innerhalb der inneren Begrenzungswand mündenden Zuleitungsrohren (*e* und e_1).

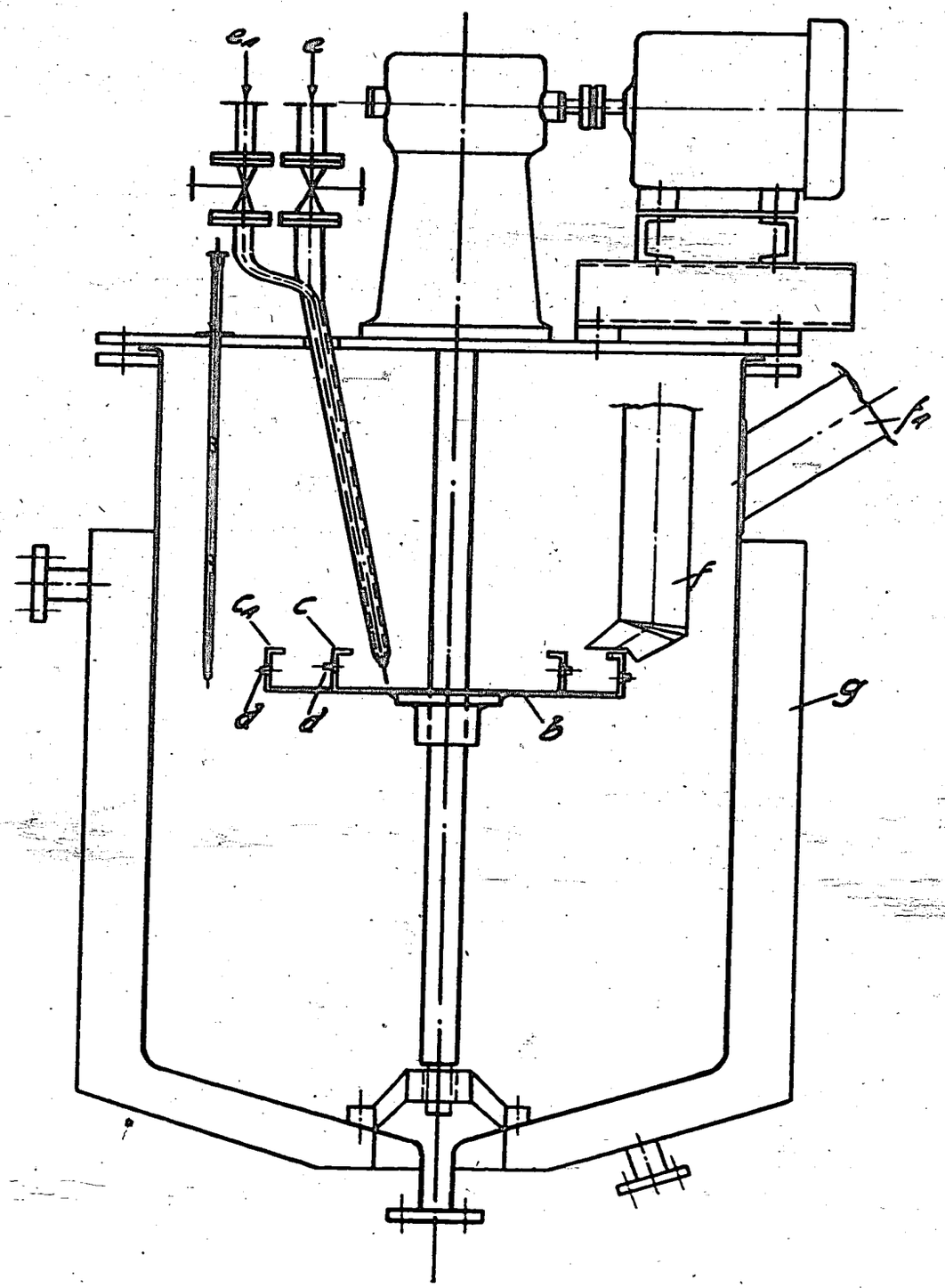
Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren keine Druckschriften in Betracht gezogen worden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI

2001582

Zu der Patentschrift **749 554**
Kl. **12 o** Gr. **23 01**



2040001583

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
24. NOVEMBER 1944

2078-204
30/4.03

REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 749553

KLASSE 12 q GRUPPE 20 04

Dr. Robert Grießbach in Wolfen, Kr. Bitterfeld,
Dr. Hans Wassenegger in Dessau und Dr. Erhardt Meier in Bitterfeld
sind als Erfinder genannt worden

Die Angabe des Patentinhabers unterbleibt
(VO. vom 15. 1. 44 — RGBl. II S. 5)

Verfahren zur Herstellung von kationenaustauschenden Kunstharzen

Patentiert im Deutschen Reich vom 23. Mai 1937 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 4. Mai 1944

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Es ist bekannt, daß Kunstharze aus mehrwertigen Oxybenzolen bzw. solche enthaltenden Gerbstoffen und Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, die unter besonderen Bedingungen dargestellt werden, die Eigenschaft zeigen, aus wässerigen Salzlösungen, gegebenenfalls unter Neutralsalzspaltung, Kationen auszutauschen. Die Austauscheigenschaften und die Leistung bei einem gegebenen p_H sind stark abhängig von der Art und der Anzahl der zum Austausch befähigten Gruppen. Viele Phenolharze zeigen, da sie nur OH-Gruppen als Säurereste enthalten, lediglich im alkalischen Medium eine technisch brauchbare Austauschwirkung, während der Austausch im sauren Medium ungenügend ist.

Andererseits sind nun aber Verbindungen mit stärker sauren Gruppen, die ein starkes Neutralsalzspaltungsvermögen und auch einen befriedigenden Austausch im sauren Medium in solchen Harzen hervorrufen könnten, im allgemeinen nur im beschränkten Maße zur Bildung von Harzen mit den für die Beschickung von Austauschfiltern erforderlichen physikalischen Eigenschaften geeignet. Solche Verbindungen sind z. B. Mono- und Polyoxybenzolsulfonsäuren und -carbonsäuren, wobei die Sulfonsäuregruppe und die Carboxylgruppe sowohl unmittelbar im Kern wie auch in einer Seitenkette gebunden sein kann.

Von diesen Verbindungen sind zwar schon eine größere Anzahl von Kondensations-

produkten mit Aldehyden bekannt, die aber alle verhältnismäßig niedrigmolekular und daher in Wasser und schwachen Alkalien löslich oder mindestens stark quellbar sind und infolgedessen als Austauschkörper große Mängel zeigen.

Erfindungsgemäß werden nun aus diesen Ausgangsstoffen mit stark sauren Gruppen vollwertige Austauschkörper erhalten, wenn man sie in geeigneten Mengenverhältnissen im Gemisch mit anderen Körpern, die gute Harzbildner sind, mit Aldehyden oder deren Äquivalenten kondensiert. Solche guten Harzbildner, die für sich allein noch keine brauchbaren Austauschkörper zu geben brauchen, sind z. B. die Mono- und Polyoxybenzole und deren Derivate sowie auch Harnstoff, Thioharnstoffe und deren Derivate bzw. deren Vorkondensationsprodukte. Man verwendet dabei mehr als ein Mol Formaldehyd oder seiner Äquivalente pro Mol der Komponenten. Die Menge der leicht harzbildenden Verbindungen ist jeweils abhängig von den harzbildenden Eigenschaften der anderen Komponenten.

Durch diese Mischkondensation werden Körper erhalten, die die guten Eigenschaften des Harzbildners mit den austauschaktiven Eigenschaften der anderen Komponente wirksam vereinigen. Auf diese Weise wird im Endkörper die Unlöslichkeit, Säure- bzw. Alkalibeständigkeit, Form- und Quellungsbeständigkeit vereinigt mit hohem Neutralsalzspaltungsvermögen und hoher Austauschleistung.

Es ist bereits bekannt, durch Kondensation von Phenolen, aromatischen Carbonsäuren und Aldehyden harzartige Produkte herzustellen, die in verdünnten Alkalien löslich sind. So wurden z. B. etwa 2 Mol Phenol mit 1 Mol Salicylsäure und 2,6 Mol Formaldehyd kondensiert. Verwendet man jedoch relativ größere Mengen der leicht harzbildenden Komponente, z. B. des Phenols, und die oben angegebenen Mengen des Formaldehyds, so erhält man in verdünnten Alkalien unlösliche Produkte, die als Kationenaustauscher auch im schwach alkalischen Medium brauchbar sind.

Gegenstand des älteren Patents Nr. 734 279 ist bereits ein Verfahren zur Herstellung von kationenaustauschenden Kunstharzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Phenole mit einem etwa molekularen Gemisch eines Sulfits und Formaldehyd im Unterschuß in an sich bekannter Weise kondensiert und das ω-Sulfonsäuren enthaltene Zwischenprodukt unter Zusatz von weiteren Mengen Aldehyd in eine unlösliche Harzgallerte überführt, welche unter Erhaltung der Gelstruktur getrocknet wird. Diese spezielle Arbeitsweise soll daher nicht unter den nachstehenden Patentanspruch fallen.

Beispiele

1. In diesem Beispiel wird zunächst gezeigt, in welcher Weise bei stofflich gleichartiger Zusammensetzung durch Abänderung der Reaktionsbedingungen Austauscheigenschaften und Harzbildungsvermögen beeinflußt werden können.

In 450 Gewichtsteilen 10%igen Formalins werden nacheinander 189 Gewichtsteile Natriumsulfit und 165 Gewichtsteile 1, 3-Dioxybenzol gelöst. Diese Lösung wird 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann in 3 gleiche Teile geteilt und jeder der Teile nach einer der folgenden Angaben weiterverarbeitet.

a) Das erste Drittel der nach vorstehenden Angaben erhaltenen Lösung von Methyl-1, 3-dioxybenzol-ω-sulfonsäure wird mit 100 Gewichtsteilen 30%igen Formalins 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wird etwas viscoser, die Bildung eines festen, unlöslichen Harzes findet nicht statt.

b) Das zweite Drittel der Lösung wird mit 190 Gewichtsteilen Wasser verdünnt, und 80 Gewichtsteile 1, 3-Dioxybenzol werden darin gelöst. Dann wird diese Lösung mit 150 Gewichtsteilen 30%igen Formalins bei 25° versetzt. Die Mischung erstarrt unter Selbsterwärmung nach etwa ½ Stunde zu einer homogenen Gallerte, die nach dem Trocknen bei 80° noch eine Quellung von 130% in Wasser aufweist. Das Produkt besitzt ausgezeichnete Basenaustauscheigenschaften, soll vorzugsweise aber nur bei gewöhnlicher Temperatur benutzt werden.

c) Das letzte Drittel der Lösung wird mit 290 Gewichtsteilen Wasser versetzt, worauf nach Lösung von weiteren 195 Gewichtsteilen 1, 3-Dioxybenzol 310 Gewichtsteile 30%iges Formalin bei 15° zugefügt werden. Die Mischung erstarrt nach etwa 15 Minuten unter Selbsterwärmung zu einer homogenen Gallerte. Nach Trocknen bei 80° weist sie ein Quellungsvermögen von nur mehr 50% auf. Dieses Produkt ist selbst gegen Dampf formbeständig. Es ist ein ausgezeichneter, schnell arbeitender Basenaustauscher, der sowohl als Wasserstoffaustauscher wie auch als Neutralaustauscher verwendet werden kann. Bei Verwendung zur Wasserenthärtung werden z. B. aus einem Brunnenwasser von etwa 22° d. H. von 100 kg dieses Harzes bei einer Belastung von etwa 3 cbm pro Stunde 15 bis 20 cbm restlos enthärtet.

2. Zu 36,5 Gewichtsteilen einer nach Beispiel 1 b dargestellten 1, 3-Dioxybenzol-methyl-1, 3-dioxybenzol-ω-sulfonsäurelösung werden 2,5 Gewichtsteile einer Dimethylolharnstofflösung gegeben, die durch Konden-

sation von 600 Gewichtsteilen Harnstoff mit 1860 Gewichtsteilen 30%igem Formalin in Gegenwart von 60 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in bekannter Weise erhältlich ist, und durch 15 Gewichtsteile 30%iges Formalin unter Zugabe von 6 Gewichtsteilen 10%iger Natronlauge zur Reaktion gebracht. Unter Selbsterwärmung erstarrt die Reaktionsmasse im Verlaufe von etwa 20 Minuten zu einer klaren, braunen Gallerte, die nach dem Trocknen und Nachhärten bei 80° einen ausgezeichneten Kationenaustauscher liefert. Im Vergleich zu dem im Beispiel 1b beschriebenen Austauschharz zeigt dieses ternäre Mischharz den Vorteil, daß es in der Form beständiger ist; vor allem liegen die Quellungs- und Entquellungswerte in den verschiedenen Medien günstiger.

Als H'-Austauscher betrieben, vermag dieses Harz nach Regeneration mit Salzsäure aus natürlichen Wässern 3,8 % seines Eigengewichts an CaO aufzunehmen.

3. Zu 24,4 Gewichtsteilen einer nach Beispiel 1b dargestellten 1,3-Dioxybenzolmethyl-1,3-dioxybenzol-ω-sulfonsäurelösung werden 16 Gewichtsteile einer Harnstofformaldehydlösung, die in bekannter Weise durch Kondensation von 800 Gewichtsteilen Harnstoff mit 2450 Gewichtsteilen 30%igen Formalins in Gegenwart von 5 Gewichtsteilen primärem Natriumphosphat erhältlich ist, gegeben und mit 60,6 Gewichtsteilen 30%igen Formalins in Reaktion gebracht, wobei sich unter Selbsterwärmung langsam eine klare Gallerte bildet. Nach dem Trocknen und Nachhärten bei 80° erhält man einen wirksamen Kationenaustauscher. Das Natriumsalz dieses Harzes tauscht z. B. aus natürlichen Wässern 30 % seines Eigengewichts an CaO gegen Na_2O aus.

4. Zu 24,4 Gewichtsteilen einer nach Beispiel 1b dargestellten 1,3-Dioxybenzolmethyl-1,3-dioxybenzol-ω-sulfonsäure werden 1,6 Gewichtsteile einer Harnstofflösung, wie sie in Beispiel 3 beschrieben wurde, gegeben. Durch Reaktion mit 6 Gewichtsteilen 30%igem Formalin bildet sich daraus unter Temperaturerhöhung eine feste, klare Gallerte. Nach dem Trocknen bei 80° erhält man daraus einen guten Austauschkörper.

Das Harz vermag aus neutralen verdünnten Lösungen Kationen zu entfernen, und zwar tauscht es z. B. aus natürlichen Wässern 3,6 % seines eigenen Gewichts CaO gegen Wasserstoff ein.

5. 75 Gewichtsteile Oxybenzol werden mit einer Lösung von 101 Gewichtsteilen Natriumsulfit in 200 Gewichtsteilen Wasser und 80 Gewichtsteilen Formalin von 30 % 8 Stunden auf etwa 100° erhitzt. Das Produkt wird dann mit 10 Gewichtsteilen Ätznatron, 220 Gewichtsteilen 1,3-Dioxybenzol und 300 Gewichtsteilen Wasser vermischt. In die so erhaltene Lösung werden dann bei 15° 400 Volumteile Formalin (30%ig) eingetragen und gut verrührt, worauf sie unter Selbsterwärmung zu einer Gallerte erstarrt. Nach Trocknung bei 80° und geeigneter Zerkleinerung des gehärteten Produktes ist dieses als Kationenaustauscher, z. B. zur Wasserenthärtung, geeignet.

Wird dagegen eine Lösung von 75 Gewichtsteilen Oxybenzol und 101 Gewichtsteilen Natriumsulfit in 200 Gewichtsteilen Wasser und 80 Teilen Formalin (30%ig) nach 8stündigem Erhitzen auf 100° mit 240 Gewichtsteilen Formalin (30%ig) ohne Zugabe weiterer Mengen eines Oxybenzols auf 150° erhitzt, so wird eine dickflüssige, wasserlösliche Masse erhalten, die als Austauscher unbrauchbar ist.

6. Zu 40 Gewichtsteilen 2,4-Dioxybenzol-1-carbonsäure, die in 90 Gewichtsteilen 10%iger Natronlauge gelöst sind, werden 100 Gewichtsteile einer Dimethylolharnstofflösung, wie sie in Beispiel 2 angegeben wurde, gegeben und mit 150 Gewichtsteilen 30%igem Formalin zur Reaktion gebracht. Unter Temperaturerhöhung entsteht eine klare Gallerte, die, bei 80° getrocknet, einen brauchbaren Basenaustauscher liefert. Aus ammoniakalischen Kupferlösungen vermag dieses Harz 1,5 % seines Eigengewichts an Kupfer aufzunehmen.

7. Zu 250 Gewichtsteilen 3-Oxybenzol-1-sulfonsäure, die in 250 Gewichtsteilen Wasser gelöst ist, werden 250 Gewichtsteile 1,3-Dioxybenzol, das in 500 Gewichtsteilen Äthanol gelöst ist, gegeben und in Gegenwart von 500 Gewichtsteilen 10%iger Natronlauge mit 350 Gewichtsteilen 30%igem Formalin bei 40 bis 50° kondensiert, wobei sich nach kurzer Zeit eine klare Gallerte bildet. Durch Trocknung bei 80° erhält man daraus einen guten Basenaustauscher.

Aus ammoniakalischen Kupferlösungen nimmt das Harz nach Regeneration mit HCl 5,2 % seines eigenen Gewichts an Kupfer auf.

8. 928 Gewichtsteile des Dinatriumsalzes eines Gemisches von o- und p-Kresol-ω-sulfonsäure werden zusammen mit 1128 Gewichtsteilen Oxybenzol und 420 Gewichtsteilen Ätznatron in 2000 Teilen Wasser gelöst und dann bei 60° mit 2000 Volumteilen einer 30%igen Formalinlösung versetzt. Diese Mischung verharzt und erhärtet nach etwa 20stündigem Stehen bei 100°. Die erhaltene Gallerte wird bei 75 bis 80° getrocknet, nachgehärtet und auf für Ionenaustauschreaktionen geeignete Korngröße gebracht.

Das Material nimmt bei Verwendung zur Wasserenthärtung aus einem Brunnenwasser

von etwa 24° d. H. 2,9% seines Gewichts an CaO auf.

9. 100 Gewichtsteile Oxybenzol, 37 Gewichtsteile 1-Oxybenzol-2-carbonsäure und 21 Gewichtsteile Ätznatron werden in 200 Gewichtsteilen Wasser und Formalin im Überschuß (mindestens 200 Teile) gelöst und 24 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt. Die Masse erstarrt nach einiger Zeit und erhärtet. Sie wird bei 80° getrocknet. Die Kapazität dieses Harzes entspricht der eines handelsüblichen Mineralaustauschers.

In den in den vorstehenden Beispielen angegebenen Verfahren, in welchen die Harzbildung durch Kondensation mit Formaldehyd vorgenommen wird, kann, falls notwendig, noch eine Nachhärtung durch Nacherhitzung des Harzes, gegebenenfalls in einem sauren Medium, vorgenommen werden, so daß immer wasser- bzw. alkaliunlösliche Endstoffe erhalten werden.

10. Ein nach Beispiel 8 dargestelltes Harz wird 5 Stunden in überschüssiger Salzsäure 1 : 1 auf Siedetemperatur gehalten und nach dem Erkalten mit Wasser säurefrei gewaschen. Das so behandelte Harz quillt in Wasser bzw. Säure nur noch um 10%, während das unbehandelte Harz um etwa 40 bis 50% im Volumen zunimmt. Das Harz ist auch bei Dauerbeanspruchung gegenüber Heißwasser beständig. Die Austauschleistung ist, auf die Gewichtseinheit bezogen, die gleiche.

11. 55 Gewichtsteile Resorcin und 15 Gewichtsteile 3-Oxyzimtsäure werden zusammen mit 7,5 Volumteilen 50%iger Natronlauge in 70 Teilen Wasser gelöst. Hierauf werden bei 20° 100 Gewichtsteile 30%iges Formalin unter Rühren zugegeben, worauf die Lösung unter Erwärmung auf 97° zu einer Gallerte erstarrt. Nach Trocknung derselben bei 80° und Zerkleinerung auf 0,5 bis 2 mm Korngröße ist das Material ein guter Neutralaustauscher.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von kationenaustauschenden Kunstharzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxy- bzw. Polyoxybenzole, welche Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppen in Kern oder Seitenkette enthalten, gemeinsam mit leicht harzbildenden Verbindungen und mehr als einem Mol Formaldehyd oder seiner Äquivalente pro Mol der Komponenten kondensiert, wobei die Harzbildung gegegebenenfalls durch Nachkondensieren so weit geführt wird, daß in Wasser, Säuren und verdünnten Alkalien unlösliche Endstoffe gebildet werden.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften .... Nr. 228 639, 265 915, 282 850, 342 255, 339 594 und 386 733;
britische Patentschriften .... Nr. 360 736, 450 308, 450 574 und 450 575;
französische Patentschriften . Nr. 784 348, 788 692 und 796 796;
Chemische Fabrik (1936), S. 118/119;
Journal of the Society of Chemical Industry (1935), Transactions, S. 1 ff;
Grasser, Synthetische Gerbstoffe (1920), S. 105/106.

BERLIN GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI

2050015877

Diol-Abteilung

Ludwigshafen/Rh., den 6.Oktober 1944
Dr.Pi/Ke

2078 - 205
30/4.03

Entwurf.

Neuanmeldung

Betr.: Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Fettsäuren.

Die oxydative Überführung von Wachsen, die aus Gemischen von freien hochmolekularen Alkoholen und Fettsäuren, sowie deren gegenseitigen Estern bestehen, in die entsprechenden Fettsäuren geschah bisher technisch durch Oxydation mit Chromsäure.

Abgesehen davon, dass bei einer derartigen Oxydation die Gefahr des oxydativen Kettenabbruches und damit das Entstehen von niedermolekularen Fettsäuren gegeben ist, ist die Verwendung der teuren und raren Chromsäure und deren Regenerierung unwirtschaftlich.

Es wurde nun gefunden, dass man durch Behandlung der Wachse mit wässrigen Alkalilaugen bei erhöhter Temperatur und unter Druck eine glatte billige Oxydation der Wachse zu den höhermolekularen Fettsäuren ohne Entstehung der niedrigmolekularen Fettsäuren technisch erzielen kann, wobei gleichzeitig eine starke Bleichung der oft dunkel gefärbten Ausgangswachse erzielt wird.

Überdies bildet sich bei der Behandlung der Wachse mit wässrigen Alkalien infolge der Entstehung von Seifen sofort eine innige Emulsion, der zu oxydierenden Wachse mit der als Oxydans verwendeten Lauge, sodass die Reaktion äusserst rasch und glatt verläuft, während dem dies bei der Oxydation mit wässriger Chromsäure nicht der Fall ist, da das Wachs hier nicht ohne weiteres Emulsionen bildet.

-/-

205001588

Es ist wohl bekannt, dass man auch hochmolekulare Alkohole durch Schmelzen mit kaustischen Alkalien zu den entsprechenden Fettsäuren oxydieren kann, jedoch war es keineswegs vorauszusehen, dass diese Umwandlung in glatter Weise mit wässrigen Alkalien gelingt, wodurch es ausserdem in technisch einfacher Weise gelingt die Reaktion vollkontinuierlich durchzuführen.

Zu dem Verfahren eignen sich alle Wachse vegetabischer, animalischer und mineralischer Herkunft, wie z.B. Bienen, Wachs, Spermacetiöel, Kanauba- und Montanwachs.

Die günstigsten Arbeitstemperaturen liegen bei 230-400°, der Druck entspricht der Summe der Partialdrucke des bei der Reaktionstemperatur herrschenden Wasserdampfdruckes und dem bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffes und kann gegebenenfalls durch kontinuierliche Entspannung nach Belieben eingestellt werden. Die Konzentration der verwandten Lauge kann zwischen 5 und 70 Gewichts-% angesetzt werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Fettsäuren aus hochmolekularen Alkoholen oder Wachsen, dadurch gekennzeichnet, dass die erwähnten Ausgangsstoffe der Einwirkung von wässrigen Alkalien bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unterworfen werden.

-/-

205001589

Beispiel 1. (Die angeführten Teile sind Gewichtsteile)

60 Teile entharztes Montanwachs, 100 Teile Aetznatron und 200 Teile Wasser werden in einem eisernen Druckgefäss während 3 Stunden auf 320° erhitzt.

Nach Abkühlen ist das Reaktionsprodukt eine hellgraue, salbenähnliche Masse. Diese wird mit Salzsäure angesäuert und mit 100 Teilen Kochsalz versetzt. Die entstandenen hellgrau gefärbten Fettsäuren werden als auf der Lösung schwimmendes Öl abgeschieden und gewaschen. Letztere erstarren beim Abkühlen.

Montanwachs vor der Behandlung

Säurezahl : 29

Verseifungszahl: 87

nach der Oxydation (60 Teile erhalten)

Säurezahl : 104,5

Verseifungszahl: 123,2

Beispiel 2.

Ebenso wie im Beispiel 1 werden 60 Teile nicht entharzten stark dunkelbraun gefärbten Montanwachses oxydiert.

Erhalten 55 Teile

vor der Oxydation: Säurezahl : 38

Verseifungszahl: 55

nach der Oxydation: Säurezahl : 101,8

Verseifungszahl: 107,5.

Das Oxydationsprodukt ist ebenso wie im Beispiel 1 von hellgrauer Farbe.

2078 - 206

B612

203001590

Betreff: Über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran.

Bericht des Herrn Dr.Pistor vom 5.Juni 1944.

Bitte zurück an
Büro Hauptlaboratorium

emerkungen:

o-acetat + CO + H_2

" + CO alleine

-acetat + versch. Zusätze

iert 200 4 Std.

06001592

tz

+ SO_3H_2O -benso wenig Umsatz

I.G. LUDWIGSHAFEN/RH.
HAUPTLABORATORIUM

Ludwigshafen/Rh., 5.Juni 1944
Dr.Pi/Sch.

B e r i c h t

über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran.

2060001593

I n h a l t :

1.) Halogenfreie Versuche mit Nickel als Katalysator
2.) Halogenfreie Versuche mit Cobalt
3.) Katalysatoren
4.) Die Reaktionsprodukte
5.) Geschwindigkeit der Reaktion
6.) Aktivatoren und p_H
7.) Menge des Katalysators
8.) Reaktionstemperatur und Gasdruck
9.) Einfluss des Wassers
10.) Versuche in Rieselöfen
11.) Die Wassergasreaktion mit weiteren Äthern und anderen Verbindungen
12.) Zusammenfassung
13.) Versuchsteil
14.) Tabellen.

-/-

I.G.LUDWIGSHAFEN/RH.
HAUPTLABORATORIUM

Ludwigshafen/Rh., 5.Juni 1944
Dr.Pi/Sch.

2080015 94

Bericht über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran.

I.) Halogenfreie Versuche mit Nickel als Katalysator.

Da als Ziel eine Adipinsäuresynthese aus Tetrahydrofuran ohne Zusatz von Halogen gesucht wurde, wurde versucht, diese Synthese unter den verschiedensten Bedingungen halogenfrei durchzuführen. Diese Versuche blieben ohne Ergebnis. Ohne Halogenzusatz mit Nickel als Katalysator gelang es nicht, Tetrahydrofuran mit Kohlenoxyd umzusetzen (Versuche a.a.O.).

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Wasser und Metallkatalysatoren entsteht immer Wasserstoff + CO_2 nach folgender Gleichung:

$$CO + H_2O \xrightarrow{\text{Nickel}} CO_2 + H_2.$$

Es wurde schon in früheren Berichten darauf hingewiesen, dass der durch die Konvertierungsreaktion entstehende Wasserstoff für die Reaktion hydrierend verbraucht wird. Diese Beobachtung legte nahe, die Produkte zu untersuchen, welche bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Tetrahydrofuran entstehen.

Es wurden unter den Bedingungen der Reppe'schen Adipinsäurereaktion also mit Nickel und Halogen als Katalysatoren (siehe Bericht x)) statt reinen Kohlenoxydes Gemische gleichen Teiles von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Tetrahydrofuran zur Einwirkung gebracht. Wie zu erwarten war, stieg unter diesen Bedingungen der Anteil der Valeriansäure stark an, wobei aber gleichzeitig auch festgestellt werden konnte, dass eine Hydrierung von Valeriansäure zu Amylalkoholen stattfindet.

Es gelang aber nicht, Tetrahydrofuran halogenfrei mit Nickelkatalysatoren und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen zur Umsetzung zu bringen.

-/-

x) z.B. Hauptlabor.Lu: 28.2.1942 Betr.: Synthese der Adipinsäure Teil Dr.Pister Seite 12-13.

2.) Halogenfreie Versuche mit Cobalt.

Da auch die sogenannte "Oxoreaktion" der Ruhrchemie (Olefine + CO + H_2 + Cobaltkontakte ---> Aldehyde) mit Nickel als Katalysator nicht von statten geht, hingegen mit Cobalt mit grossen Geschwindigkeiten, erweiterten wir unsere Versuchsreihen auch auf Cobaltkatalysatoren.

Die anfänglichen Versuchsbedingungen waren folgende:
In einem 1 Liter Eisenrollautoklaven wurde bei 140-180° auf reines Tetrahydrofuran (ca 2 % H_2O-Gehalt) mit 10 % Raneycobalt als Katalysator ein gleichteiliges Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 200 Atü zur Einwirkung gebracht. Die Gasaufnahmen waren hier recht gering, aber trotzdem liessen sich bei der Anschliessdestillation der Versuchsausträge nur ca. 80 % des eingesetzten Tetrahydrofurans wiedergewinnen, während der Rest als hochsiedender Rückstand zurückblieb.

Nach diesen Anhaltspunkten wurde die Untersuchung auf die verschiedensten Cobaltkatalysatoren und Cobaltverbindungen ausgedehnt.

3.) Katalysatoren.

Als unbrauchbar als Katalysatoren erwiesen sich Cobaltsalze, welche schwerlöslich sind und solche, welche als Säurerest eine starke Säure enthalten (z.B. Co-phosphat, Co-chlorid, Co-sulphat). Mit Cobaltsalzen schwacher Säuren hingegen (z.B. Cobaltacetat, Cobaltcarbonat) werden bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten (siehe später) bis zu 70%ige Umsätze des eingesetzten Tetrahydrofurans erzielt. Auch mit reinen metallischen Cobaltkontakten wurden gute Ergebnisse erzielt.

Die Versuche wurden, wie oben beschrieben, in 1-Liter-Rollautoklaven durchgeführt. Die gleichen Ergebnisse wurden in Eisen-, V4A-, Tantalmaterial erhalten.

Als besonders geeignet erwiesen sich wie schon erwähnt, Cobaltacetat und Cobaltcarbonat und auch der von der Firma Ruhrchemie hergestellte RBV-Kontakt (Cobalt + Thoriumoxyd auf Kieselgur).

-/-

2060001595

4.) Die Reaktionsprodukte.

Das Einwirkungsprodukt des Wassergases auf Tetrahydrofuran ist nicht einheitlich, sondern ein Gemisch bestehend aus je nach den Versuchsbedingungen und den Katalysatoren in ihrer Menge wechselnden Komponenten.

Es erwies sich als unzweckmässig, die Reaktionsprodukte ohne vorherige Hydrierung aufzuarbeiten, denn das bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Cobalt entstehende Cobaltcarbonyl ist äusserst schwierig aus den Reaktionsausträgen zu entfernen und wird bei jeder Destillation mitgeschleppt. Es wurde daher nach Beendigung der Wassergaseinwirkung jeweils das Reaktionsprodukt mit Wasserstoff bei 200° nachhydriert. Es wird hierbei das Cobalt im Cobaltcarbonyl und auch in den Cobaltseifen zu metallischem Cobalt reduziert, welches seinerseits wieder als Katalysator für die Hydrierung von evtl. entstandenen Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Alkoholen dient. Die so erhaltenen Austräge sind farblos bis hellgelb. Hieraus wurden bei Anwendung von folgenden Katalysatoren die aufgeführten Produkte erhalten und zwar je nach den verschiedenen Kontakttypen in wechselnden Mengen:

a) Bei Anwendung von RBV-Kontakttypus.

a) Diole geradkettiger und verzweigter Art vom Typus des Pentandiols und Hexandiols (35-45 % des umgesetzten)
b) Oxymethyltetrahydropyran $Kp._{17}$ = 83-84° (35-45 %) (A und B Hauptmenge)
c) δ-Valerolacton (10 %)
d) Butanol (kleine Mengen) (10 %)

b) Bei Anwendung von Cobaltcarbonat als Katalysator:

a) Oxymethyltetrahydropyran (35-45 %)
b) δ-Valerolacton (25-35 %)
c) Diole wie unter 1 a) (15-25 %) (a, b, c in etwa gleicher Menge)
d) Butanol (kleine Menge) (10 %)

-/-

c) Bei Anwendung von Cobaltacetat, Oxalat, Formiat als Katalysatoren

a) δ-Valerolacton (35 - 45 %)
b) Oxymethyltetrahydropyran (35 - 45 %)
c) Diole nach 1 a) in untergeordnetem Masse
d) Butanol (10 %)

Die Konstitution wurde auf folgenden Wegen aufgeklärt:

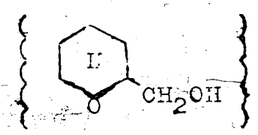
a) Diole

a) Destillation
b) Hydroxylzahlen, Molekulargewicht, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffbestimmung.

b) Oxymethyltetrahydropyran

a) Destillation
b) Hydrierung unter Abspaltung von Methan zu Tetrahydropyran
c) Hydroxylzahlen, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffbestimmung, Molekulargewicht.
d) Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Tetrahydropyrancarbonsäure
e) Schmelze mit Ätzkali zu Adipinsäure.

Hieraus geht eindeutig hervor, dass es sich bei den isolierten Körpern um das α-Oxymethyltetrahydropyran handelt, welches bisher noch nicht beschrieben war.



c) δ-Valerolacton

a) Destillation
b) Verseifungszahlen, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffbestimmungen, Molekulargewicht.
c) Herstellung des Hydrazids (Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt), Polymerisationsfähigkeit.

-/-

2060001596

Neben diesen Produkten entstanden noch in 10-20%igen Ausbeuten äusserst hochsiedende oder nicht destillierbare Substanzen, deren Konstitution nicht eindeutig festzustellen war. Es handelt sich hier höchstwahrscheinlich um Polyester (entstanden aus primär entstehenden Aldehyden und polymeres δ-Valerolacton). Weitere Einzelheiten sind aus dem Versuchsteil zu ersehen.

5.) Geschwindigkeit der Reaktion

In einer absolut cobaltfreien Bombe erfolgt die Reaktion nur recht langsam und mit schlechten Umsätzen. In dem Masse, in welchem sich Kobalt an der Bombenwand im Laufe von mehreren Versuchen abscheidet, steigert sich die Geschwindigkeit der Gasaufnahme. Es gelang in solchen Bomben innerhalb von 4 Stunden etwa 60-70 % des eingesetzten Tetrahydrofurans (200 g) umzusetzen. Die Gewichtszunahmen betrugen in diesen Versuchen bis zu 60 % des ursprünglich eingesetzten Tetrahydrofurans.

Weiterhin wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass niemals vollkommene Umsätze erzielt werden, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit nach einem Umsatz von etwa 70 % äusserst langsam wird.

6.) Aktivatoren und p_H

Elemente (oder deren Verbindungen) mit nennenswert aktivierenden Eigenschaften konnten nicht ermittelt werden (siehe Tabellen). Auch Wismut, welches bei der Synthese der Adipinsäure als Katalysator wirkt, ist ohne Einfluss. Ebenso wenig Jod oder sonstige Halogene.

Die Veränderung des p_H ist von grosser Bedeutung für die Art und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, siehe Abschnitt "Die Reaktionsprodukte".

Eine Beschleunigung der Reaktion hingegen konnte durch Zusätze von Säuren nicht erreicht werden.

Durch Zusätze von Alkalien wird die Reaktion abgestoppt.

-/-

15963

7.) Menge des Katalysators.

Die für die Reaktion benötigten Katalysatormengen sind nicht gering. Im allgemeinen wurden etwa 5 Gewichtsprozente Cobaltmetall, auf Tetrahydrofuran bezogen, eingesetzt. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass sich im Lauf der Versuche an den Bombenwandungen ganz erhebliche Mengen von metallischem Cobalt niederschlagen, welche offenbar für die Katalyse benötigt werden.

8.) Die Reaktionstemperatur und der Gasdruck.

Die Wassergasreaktion des Tetrahydrofurans hat etwa den gleichen Temperaturbereich wie die der Olefine. Also die Reaktion beginnt bei ca. 130°, erreicht ihre maximale Geschwindigkeit zwischen 160° und 170°. Bei Temperaturerhöhung auf 190° ist die Reaktionsgeschwindigkeit recht mässig, über 200° findet keine Reaktion mehr statt und es wird alles eingesetzte Tetrahydrofuran unverändert zurückerhalten. Diese Temperaturabhängigkeit geht Hand in Hand mit der Carbonylbildung unter den bei den Versuchen angewandten Druckbedingungen, welche bei 200-250 Atü lagen.

Der realtive Gasverbrauch der Gaskomponenten wurde durch Gasanalyse bestimmt und gefunden, dass etwa gleiche Teile Kohlenoxyd und Wasserstoff verbraucht werden.

9.) Der Einfluss des Wassers.

Die Reaktion benötigt kein Wasser, da ja wie a.a.O. ausgeführt, genügend Wasserstoff vorhanden ist und somit nicht erst Wasserstoff durch Konvertierung erzeugt werden muss. Mit Zusatz von 25 % Wasser zum Tetrahydrofuran geht die Reaktion etwas langsamer, während sie bei Zusätzen von über 50 % H_2O vollkommen abgestoppt wird, genau wie dies auch bei der Oxoreaktion der Olefine der Fall ist (siehe Tabelle ?).

-/-

20800 1597

10.) Versuche in Rieselöfen.

Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Es lässt sich bisher lediglich sagen, dass beim Überrieseln von Tetrahydrofuran bei 160 - 180° über Cobaltkontakte die Wassergasreaktion des Tetrahydrofurans nur in ganz bescheidenem Masse erfolgt. Offenbar spielen hier ähnlich wie bei der Kohlenoxydreaktion der Olefine die Durchmischungsverhältnisse eine ausschlaggebende Rolle.

1.) Rieselversuche: Kontakt K-split + 6 - 7 % Cobalt
Kohlenoxyd + Wasserstoff 1:1,
250 Atü. Zulauf reines Tetrahydrofuran 300 ccm pro Std. Umsatz des zu Oxoprodukten 10 - maximal 20 %.
(Ergebnis das gleiche, wenn in Tetrahydrofuran 3-5 % Cobalt-Vorlauffettsäure gelöst sind).

2.) " : Kontakt K-split + 6 - 7 % Cobalt + 1 % Wismut, sonst alles wie bei 1)

3.) " : Kontakt Aluminiumoxyd + 6 - 7 % Cobalt sonst alles wie bei 1)

4.) " : Kontakt reines Kieselsplit wird bei 220° mit Cobalt beladen (durch Überrieseln von Cobalt-Vorlauffettsäure in Tetrahydrofuran gelöst), sodass auf 5 Liter Kontakt 1 kg Cobalt aufgeschlagen ist. Sonst wie 1)

5.) " : Wie 1) nur wird Kreisgas heiss umgepumpt.

Alle diese Rieselversuche hatten negative Ergebnisse. Die Tetrahydrofuranumsätze betrugen weniger als 20 %. Da die Versuche in Rollbomben eher mit dem kontinuierlichen Verfahren im Sumpf ähneln, bleibt abzuwarten, ob im Sumpfverfahren bessere Ergebnisse als im Rieseln erzielt werden. Versuche in dieser Richtung sind in Bearbeitung.

-/-

157/13

11.) Die Wassergasreaktion mit weiteren Äthern und anderen Verbindungen.

Diisobutyläther:
Wenn Diisobutyläther unter genau den gleichen Bedingungen, wie für Tetrahydrofuran beschrieben, behandelt wird, so wird eine recht starke Gasaufnahme und auch Gewichtszunahme des Austrages beobachtet.

Diisobutyläther kann aus dem hochviskosen, nicht destillierbaren Reaktionsprodukt nicht wiedergewonnen werden, dessen Säure- und Verseifungszahl = 0 ist. Offenbar ist das Reaktionsprodukt eine Verbindung von hohem Molekulargewicht, d.h. das primär entstehende Reaktionsprodukt polymerisiert oder kondensiert unter den Reaktionsbedingungen weiter. Parallelversuche ohne Katalysator (RBV-Kontakt) zeigten, dass unter sonst genau den gleichen Reaktionsbedingungen der Diisobutyläther unverändert bleibt und natürlich auch keine Gewichtszunahme eintritt.

Di-n-Butyläther

zeigt unter den für Diisobutyläther beschriebenen Bedingungen keine Reaktion.

Diäthyläther

Es wird spurenweise neben grösstenteils unverändertem Ausgangsmaterial Propionaldehyd erhalten.

γ-Butyrolacton und δ-Valerolacton

Es wurde festgestellt, dass auch Lactone die Wassergasreaktion eingehen, allerdings mit nicht so guten Umsätzen wie Tetrahydrofuran.

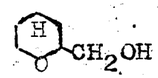
Auch hier ist die Umsetzung tiefgreifender komplizierter und die Reaktionsprodukte nicht einheitlich.

In der Hauptsache wurden, sowohl beim Butyrolacton als auch beim Valerolacton, als Reaktionsprodukte Gemische hochmolekularer Ester und Alkohole und beim Butyrolacton Glutarsäure (etwa 20 % des eingesetzten Butyrolactons) und bei der Valerolacton (etwa 3 % des eingesetzten Valerolactons) Adipinsäure isoliert.

-/-

208001598

12.) Zusammenfassung.

Wassergas reagiert mit Tetrahydrofuran bei Temperaturen von 140 - 180° unter 200 Atü unter Bildung von 3 hauptsächlichen Reaktionsprodukten.
1.) Diole (C_5 und C_6)
2.) Oxymethyltetrahydropyran 
3.) δ-Valerolacton

Durch Variierung des Katalysators, welcher in allen Fällen etwa 5 % Cobalt enthalten muss, (Nickel reagiert nicht!) lassen sich die relativen Ausbeuten der 3 Hauptprodukte zueinander verändern. Es werden in Rollautoklaven hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt und Umsätze an Tetrahydrofuran bis zu etwa 75 %.

13.) Versuchsteil

1.) Diole

300 Teile Tetrahydrofuran, 40 Teile R.B.V.Kontakt werden in einem 1 Liter Eisenrollautoklav während 8 Stunden bei 150° mit gleichen Teilen CO + H_2 bei 200 Atü Druck behandelt. Gasaufnahme im ganzen 916 Atü.

Nach Erhalten des Autoklaven wird das Wassergas abgeblasen mit Stickstoff gespült und 100 Atü Wasserstoff aufgepresst und während 4 Stunden bei 200° nachhydriert.
Der Reaktionsaustrag (470 Teile) ist eine vollkommen farblose oelige Flüssigkeit.
Nach Absaugen vom Kontakt wird destilliert.

760 mm	60 - 80°	=	50 Tle.	
	80 - 100°	=	97 Tle.	hiervon 50 Tle. Wasser
	100 - 130°	=	7 Tle.	Rest Oel = A
	Rest	=	260 Tle.	

-/-

15978

11.) Die Wassergasreaktion mit weiteren Äthern und anderen Verbindungen.

Diisobutyläther:
Wenn Diisobutyläther unter genau den gleichen Bedingungen, wie für Tetrahydrofuran beschrieben, behandelt wird, so wird eine recht starke Gasaufnahme und auch Gewichtszunahme des Austrages beobachtet.

Diisobutyläther kann aus dem hochviskosen, nicht destillierbaren Reaktionsprodukt nicht wiedergewonnen werden, dessen Säure- und Verseifungszahl = 0 ist. Offenbar ist das Reaktionsprodukt eine Verbindung von hohem Molekulargewicht, d.h. das primär entstehende Reaktionsprodukt polymerisiert oder kondensiert unter den Reaktionsbedingungen weiter. Parallelversuche ohne Katalysator (RBV-Kontakt) zeigten, dass unter sonst genau den gleichen Reaktionsbedingungen der Diisobutyläther unverändert bleibt und natürlich auch keine Gewichtszunahme eintritt.

Di-n-Butyläther

zeigt unter den für Diisobutyläther beschriebenen Bedingungen keine Reaktion.

Diäthyläther

Es wird spurenweise neben grösstenteils unverändertem Ausgangsmaterial Propionaldehyd erhalten.

γ-Butyrolacton und δ-Valerolacton

Es wurde festgestellt, dass auch Lactone die Wassergasreaktion eingehen, allerdings mit nicht so guten Umsätzen wie Tetrahydrofuran.

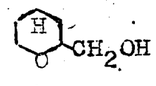
Auch hier ist die Umsetzung tiefgreifender komplizierter Art und die Reaktionsprodukte nicht einheitlich.

In der Hauptsache wurden, sowohl beim Butyrolacton als auch beim Valerolacton, als Reaktionsprodukte Gemische hochmolekularer Ester und Alkohole und beim Butyrolacton Glutarsäure (etwa 10 % des eingesetzten Butyrolactons) und bei dem Valerolacton (etwa 3 % des eingesetzten Valerolactons) Adipinsäure isoliert.

-/-

2060015 98

12.) Zusammenfassung.

Wassergas reagiert mit Tetrahydrofuran bei Temperaturen von 140 - 180° unter 200 Atü unter Bildung von 3 hauptsächlichen Reaktionsprodukten.
1.) Diole (C_5 und C_6)
2.) Oxymethyltetrahydropyran 
3.) δ-Valerolacton

Durch Variierung des Katalysators, welcher in allen Fällen etwa 5 % Cobalt enthalten muss, (Nickel reagiert nicht!) lassen sich die relativen Ausbeuten der 3 Hauptprodukte zueinander verändern. Es werden in Rollautoklaven hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt und Umsätze an Tetrahydrofuran bis zu etwa 75 %.

13.) Versuchsteil

1.) Diole

500 Teile Tetrahydrofuran, 40 Teile R.B.V.Kontakt werden in einem 1 Liter Eisenrollautoklav während 8 Stunden bei 150° mit gleichen Teilen CO + H_2 bei 200 Atü Druck behandelt. Gasaufnahme im ganzen 516 Atü.

Nach Erkalten des Autoklaven wird das Wassergas abgeblasen mit Stickstoff gespült und 100 Atü Wasserstoff aufgepresst und während 4 Stunden bei 200° nachhydriert.
Der Reaktionsaustrag (470 Teile) ist eine vollkommen farblose ölige Flüssigkeit.
Nach Absaugen vom Kontakt wird destilliert.

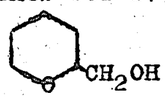
760 mm	30 - 80°	=	50 Tle.	
	80 - 100°	=	97 Tle.	)hiervon 50 Tle. Wasser
	100 - 130°	=	7 Tle.	)Rest Oel = A
	Rest	=	260 Tle.	

-/-

Hierauf Vakuum 15 mm

55 - 70°	= 7,2 Tle.	
70 - 90°	= 30 Tle.	vereinigt zu Frakt.B.
90 - 130°	= 38 Tle.	
130 - 190°	= 85 Tle.	vereinigt zu Frakt.C.
190 - 220°	= 37 Tle.	
Rest	= 50 Tle.	(farblose hochviskose Masse)

Aus A werden nach Abtrennung des Wassers 30 Teile Butanol isoliert.

Aus B werden durch nochmalige Fraktionierung und ausschütteln mit heisser gesättigter Kaliumkarbonatlösung zur Abtrennung von Laktonen 60 Teile einer bei 17 mm bei 82-85° siedenden Substanz erhalten (=  s.später)

Aus C. Bei mehrmaliger Fraktionierung wobei starke Aufteilung eintritt werden Fraktionen erhalten, welche alle wasserlöslich sind und Hydroxylzahlen zwischen 800 und 1000 (Acetinmethode) besitzen.

Die C.H.O. Bestimmungen stimmen in den niederen Fraktionen auf Pentandiol und die höheren auf Hexandiole, s.B. Fraktion bei 3 mm 125° siedend.

	C	H	O
gef.	61,9	11,49	26,6
ber.	61,0	11,88	27,12 = Hexandiol

Nach diesen Ergebnissen ist mit Sicherheit anzunehmen, dass diese Fraktionen Gemische aus isomeren Hexan- und Pentandiolen sind. Die Stellung der Hydroxylgruppen im Molekül wurde nicht aufgeklärt.

2.) Oxymethyltetrahydropyran.

Die oben unter Fraktion B (Bruttoformel $C_6H_{12}O_2$, OHZ = 480) erwähnte Substanz wird in Ausbeuten bis zu 50 % der Th. erhalten, wenn als Katalysator Cobaltcarbonat eingesetzt

-/-

wird. (Insbesondere hohe Ausbeuten werden erhalten, wenn weiterhin geringe Mengen einer Mineralsäure z.B. Phosphorsäure oder H_2SO_4 zugesetzt werden).

Die Isolierung des Körpers geschieht wie schon oben erwähnt.

Konstitutionsaufklärung:

Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Es konnte isoliert werden

a) Bernsteinsäure
b) Glutarsäure
c) eine wasserlösliche bei 10 mm bei 103-105° siedende Carbonsäure, deren Analyse und Säurezahl auf eine Tetrahydropyrancarbonsäure stimmt.

Hydrierung des Körpers zu Tetrahydropyran.

250 g des Körpers werden in einem V2A Autoklav mit 25 g Cu-Cr-Ni-Katalysator während 10 Stunden bei 270° unter einem Druck von 220 Atü H_2 hydriert. Das Abgas enthält 92 % Methan. Bodenaustrag = 221 g. Hieraus wurden durch Fraktionierung 120 g reines Tetrahydropyran isoliert.
Ausserdem werden etwa 20 g nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

Überführung von Tetrahydropyran in Pimelinsäure (Konstitutionsbeweis)

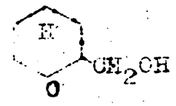
Durch Umsatz des Tetrahydropyrans mit 48,iger HBr im Schiessrohr bei 90° wird das Dibrompentan gewonnen. Dieses wird durch Umsetzung mit KCN in das Dinitril übergeführt, welches seinerseits (ohne Isolierung) sofort durch Verseifen mit 80 iger Schwefelsäure in die entsprechende Dicarbonsäure übergeführt wird. Aus 85 g Tetrahydropyran wurden 15 g Pimelinsäure isoliert. (F. 104-105°, Äq. gef. = 691, ber. = 712

	C	H	O
gef.	52,19	7,81	40,0
ber.	52,5	7,5	40,0

-/-

2030016501

Alkalische Spaltung von Oxymethyltetrahydropyran zu Adipinsäure.

75 g  wurden zusammen mit 100 g NaOH und 150 g H_2O im Autoklaven während 4 Stunden auf 320° erhitzt. Der Austrag wird angesäuert und anschließend mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt sind 12 g aus. Aus H_2O umkristallisiert Fp. 152° Sz. = 752.

	C	H	O
gef.	49,73	6,88	43,8
ber.	49,4	6,85	43,9

Adipinsäure

Aus den Mutterlaugen kristallisieren weitere leichter lösliche Säuren (SZ. = 812). Es handelt sich hier wahrscheinlich um Gemische zwischen Adipin- und Glutarsäure, diese Säuren wurden nicht näher untersucht.

3.) δ-Valerolacton.

δ-Valerolacton kann aus den Reaktionsauströgen (insbesondere wenn Cobaltacetat als Katalysator verwendet wird) sehr einfach durch Versetzen einer Probe des bei 120-140° bei 12 mm übergehenden Destillates mit Hydrazinhydrat nachgewiesen werden.

Hieraus kristallisiert nämlich nach kurzem Stehen das Hydrazid des δ-Valerolactons aus. (Fp. aus Alkohol = 106-108°, Mischschmelzpunkt mit dem Hydrazid des δ-Valerolactons = 106-108°)

	C	H	O	N
gef.	45,61	9,12	23,9	21,9
ber.	46,5	9,1	24,3	21,2.

Dr. Ba

2075-207
3014.03

B 611

Betreff: Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren.

Bericht des Herrn Dr. Pistor von 30. Mai 1944.

207001602

Bitte zurück an
Büro Hauptlaboratorium

I.G.LUDWIGSHAFEN/RH.
HAUPTLABORATORIUM

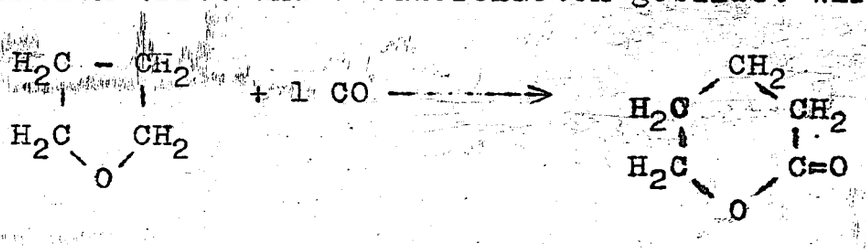
Ludwigshafen/Rh., 30.Mai 1944.
Dr.Pi/Sch.

2070016O3

Bericht über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren.

Auf der Suche nach Beschleunigern, welche ohne Halogenzusatz den Eintritt von Kohlenoxyd in das Tetrahydrofuranmolekül katalysieren, wurde gefunden, dass bei Temperaturen von 140-200° Kobaltkontakte diese Reaktion auch ohne Zusatz von Halogen ermöglichen.

Diese Reaktion verläuft aber insofern anders als die bekannte Reppesche Adipinsäuresynthese, indem in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren nur 1 Mol Kohlenoxyd mit dem Tetrahydrofuran in Reaktion tritt und δ-Valerolacton gebildet wird.



Dieser Bericht fasst die Ergebnisse des Studiums dieser Reaktion zusammen.

Inhaltsangabe:

1.) Beschreibung und Durchführung der Reaktion
2.) Katalysatoren, Aktivatoren und Katalysatormenge
3.) Rolle des Wassers und Wasserstoffs
4.) Nebenprodukte
5.) Zusätze von Fremdgasen, Gasdrucke
6.) Kontinuierliche Versuche in Rieselöfen
7.) Entkobaltung und geplante vollkontinuierliche Apparatur
8.) Weiterreaktion des δ-Valerolactons zu Adipinsäure
9.) Butandiol
10.) Butadien
11.) Zusammenfassung.

-/-

1.) Beschreibung und Durchführung der Reaktion.

In Weiterverfolgung der Arbeiten über die Einwirkung von Wassergas auf Tetrahydrofuran (siehe Bericht) in Gegenwart von Kobaltverbindungen wurde die Einwirkung von reinem Kohlenoxyd auf Tetrahydrofuran in Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren untersucht. Es bestand so die Hoffnung, nachdem schon bei der Wassergasreaktion in einer Ausbeute von etwa 40 % δ-Valerolacton erhalten wurd , diesen Körper mit höheren Ausbeuten zu erhalten, nachdem 1 Mol Tetrahydrofuran der Bruttoformel nach zusammen mit 1 Mol Kohlenoxyd δ-Valerolacton ergibt, ohne dass hierzu Wasserstoff notwendig wäre. Diese Vermutung wurde nun durch die Versuche insofern bestätigt, als sich die Ausbeuten an δ-Valerolacton bis auf 80 % der Theorie heraufschrauben liessen. Andererseits aber ist bei dieser Reaktion der Umsatz sehr langsam und liess sich trotz einer grossen Anzahl von Versuchen mit Aktivatoren nicht wesentlich verbessern.

Dass die Umsetzung an sich langsam von statten geht und nicht dadurch zu Stande kommt, dass der Katalysator verbraucht oder eine sonstige Hemmung eintritt wurde dadurch nachgewiesen (Tabelle 3), dass ein und derselbe Versuch nach einer bestimmten Laufzeit abgebrochen wurde und ein Teil des Austrags entnommen und aufgearbeitet wurde. Nach 18 Stunden waren 16 % des Tetrahydrofurans umgesetzt, nach 36 Stunden waren 34 % des Tetrahydrofurans umgesetzt.

Aufarbeitung:

Werden beispielsweise in einem 1-Liter-Eisenrollautoklaven 50 Teile eines Trägerkatalysators (Kieselsplit) mit 13,2 % Kobalt (aus Kobaltnitrat) und 0,7 % Zinnoxyd zusammen mit 200 Teilen Tetrahydrofuran und 50 Teilen Wasser unter einem Kohlenoxyddruck von 200 Atmosphären während 18 Stunden bei 160° zur Reaktion gebracht, so wird eine langsame Kohlenoxydaufnahme von 66 Atü beobachtet. Das Reaktionsprodukt ist eine durch Kobaltcarbonyl tiefbraun gefärbte Flüssigkeit.

-/-

Die weitere Aufarbeitung geschieht so, dass der Austrag mit starker Kalilauge alkalisch gemacht wird und während 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmt wird. Hierbei tritt Zersetzung des Carbonyls ein unter Bildung von Kobalthydroxyd, welches abgesaugt wird. Das klare Filtrat wird nun mit Schwefelsäure angesäuert (wobei letzte Mengen Co-carbonylwasserstoff zu $CoSO_4$ zersetzt werden) und während 24 Stunden mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird eingedampft und im Vakuum destilliert. Hierbei wurden 51 g 76%iges δ-Valerolacton erhalten. Also wurden in diesem speziellen Beispiel aus 200 g Tetrahydrofuran 39 g δ-Valerolacton erhalten und 12 g Nebenprodukte.

Eine Verunreinigung des erhaltenen δ-Valerolactons durch andere isomere Lactone konnte nie festgestellt werden, sodass die merkwürdige Tatsache feststeht, dass Kobalt als Katalysator das Kohlenoxyd rein unter Bildung des δ-Valerolactons einschiebt, während bekanntlich mit Nickel und Jod in der Hauptsache isomere Valerolactone entstehen, wie z.B. Methyl-γ-butyrolacton neben wenig δ-Valerolacton.

2.) Katalysatoren, Aktivatoren und Katalysatormenge.

Als Katalysatoren eignen sich Salze des Kobalts von schwachen Säuren, sowie Kobaltmetall, welches in sehr feiner Verteilung (z.B. durch Reduktion aus Kobaltcarbonat erhalten oder auf Trägern niedergeschlagen ist), vorliegt. Der eigentliche Katalysator der Reaktion wird aber nicht in den aufgeführten Salzen resp. dem metallischem Kobalt zu suchen sein, sondern in dem aus diesen ganzen Verbindungen entstehenden Kobaltcarbonyl oder dem Kobaltcarbonylwasserstoff (siehe später).

Da die Umsetzungen mit reinen Kobaltkontakten nur recht langsam von statten geht, wurde in zahlreichen Versuchen Aktivatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt (siehe Tabellen 1-3).

-/-

Eine deutliche Beschleunigung war weder bei Zusätzen von allen möglichen Beimetallen, noch deren Oxyde oder Sulfide (Tabelle 7) festzustellen. Auch Veränderung des p_H führte zu keiner Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Zusätze von schwachen Säuren, wie z.B. Kohlensäure, Essigsäure oder höhere Fettsäuren, beeinflussten die Reaktion nicht merklich. Zusätze von Mineralsäuren verschlechtern Umsätze und Ausbeuten stark, resp. kommen in höheren Konzentrationen angewandt vollkommen. Zusätze von starken Alkalien stoppen ebenfalls die Reaktion ab, während bei Zusatz von geringen Mengen von basischen Hydroxyden wie z.B. Calciumhydroxyd, Quecksilberhydroxyd merkwürdigerweise bei an sich geringen Umsätzen, im umgesetzten Anteil relativ viel Adipinsäure isoliert wurde (bis zu 34 %). (Tabelle 2). Die für die Reaktion benötigten Katalysatormengen betragen etwa 5 Gew. % Co-metall bezogen auf das eingesetzte Tetrahydrofuran. Bei einer Erniedrigung dieser Konzentration sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion stark ab. Es wurde aber bei Anwendung sehr kleiner Kobaltkonzentrationen die Beobachtung gemacht, dass hierbei die Nebenreaktionen sehr gering sind und sehr reines δ-Valerolacton (bei kleinen Umsätzen) erhalten wird. (Tabelle 5).

Zusätze von Halogenen hatten keinen Einfluss (Tabelle 2, 10).

3.) Die Rolle des Wassers resp. Wasserstoffs bei der Umsetzung.

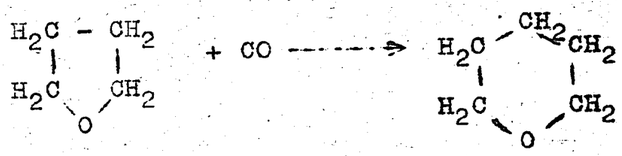
Ebenso wie bei der Adipinsäurereaktion wurden im Abgas der Versuche immer relativ hohe Mengen von Kohlensäure gefunden, während im allgemeinen kein oder nur sehr wenig Wasserstoff aufzufinden war (Tabelle 2, 3).

Das bedeutet, dass auch mit Kobalt als Katalysator zusammen mit Wasser eine Konvertierung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd und Wasserstoff stattfindet und der Wasserstoff während der Reaktion verbraucht wird.

-/-

Eine Bestätigung hierfür wurde in den Versuchen, welche über den Einfluss des Wassers bei der Reaktion ausgeführt wurden, gefunden (Tabelle 3).

Absolut wasserfreie Versuche (obwohl für die Gleichung



kein Wasser benötigt wird) hatten praktisch keine Umsätze. Das heisst, die Reaktion ist komplizierterer Natur und der bei der Konvertierung gebildete Wasserstoff wird für sie benötigt. Wenn derselbe (bei Abwesenheit von Wasser) nicht entstehen kann, findet auch praktisch keine Reaktion statt (Tabelle 4). Wenn auf 200 Gewichtsteile Tetrahydrofuran 50 Gewichtsteile Wasser eingesetzt wurden, so wurden im allgemeinen die besten Umsätze erzielt, allerdings war die Reinheit des erhaltenen δ-Valerolactons nicht höher als 50-60 %.

Wenn aber auf 200 Teile Tetrahydrofuran 100-200 Teile Wasser eingesetzt wurden, so wurde festgestellt, dass der Umsatz schlechter wurde, der Reinheitsgrad des erhaltenen δ-Valerolactons aber erheblich (bis auf 80 %) anstieg. Abgasanalysen in diesen Versuchen zeigten, (Tabelle B) dass hier die auftretenden Mengen Wasserstoff die gleichen wie die der gefundenen Kohlensäure waren, also praktisch kein Verbrauch von Wasserstoff eingetreten war. Es wurde somit nicht für Nebenreaktionen verbraucht, was sich in dem Reinheitsgrad des entstehenden δ-Valerolactons äussert (Tabelle 3).

Eine Wassererhöhung über das Verhältnis Tetrahydrofuran:H_2O 1:1 ergab keine Umsätze mehr.

207001608

Die bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukte sind komplizierter und schwer definierbarer Art. Als einziges wohl definiertes Nebenprodukt konnte Adipinsäure in sehr geringen Mengen regelmässig festgestellt werden. Die übrigen Nebenprodukte sind ähnlicher Art wie die, welche bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Kobaltkatalysatoren als Hauptprodukte erhalten werden, allerdings in wesentlich geringeren Mengen. (Diole wechselnder Zusammensetzung, Oxymethyltetrahydropyran). Ausserdem aber auch sehr hochsiedende Substanzen, welche als Polyester und polymere δ-Valerolactone angesprochen werden müssen. (Diese hochsiedenden Substanzen haben factisartige Eigenschaften und recht gute Prüfungsergebnisse als Factisersatzmittel).

5.) Zusatz von Fremdgasen, Gasdrucke.

In Erwägung der im letzten Abschnitt erwähnten Tatsachen wurde versucht, durch einen geringfügigen Zusatz von Wasserstoff (siehe auch Kurven der Rieselgasversuche) die Reaktion zu aktivieren. Diese Versuche misslangen vollkommen. Ebenso liess sich die Reaktion nicht beschleunigen, wenn als Katalysator Kobaltcarbonylwasserstoff eingesetzt wurde (Tabelle 2). Es scheint, dass der intermediär durch Konvertierung entstehende Wasserstoff sofort im "statu nascendi" verbraucht wird, während der Partialdruck eines in geringen Mengen mit aufgepresstem "Fremd"-wasserstoffs nicht genügt, um mitzureagieren.

Ein Zusatz von Kohlensäure war ohne Einfluss (Tabelle 4).

Die diskontinuierlichen Versuche wurden im allgemeinen bei 200 Atü Kohlenoxyddruck ausgeführt. Orientierungsversuche, bei 300 Atü Kohlenoxyddruck ausgeführt, zeigten bessere Umsätze, sodass vielleicht bei weiterer Drucksteigerung noch bessere Umsätze erzielt werden können (Tabelle 2).

-/-

207001609

6.) Kontinuierliche Versuche in Rieselöfen.

Die Versuche wurden in zwei 5-Liter V_2A resp. V4A-Rieselöfen ausgeführt. Die Anordnung war eine sehr einfache: es wurde über einen feststehenden Träger, welcher mit Kobalt beladen war, eine Tetrahydrofuran-Wasserlösung gepumpt, zu welcher in den meisten Fällen ein lösliches Kobaltsalz (meistens das Kobaltsalz der Vorlauffettsäure 2 Oppau gelöst war).

Die Ergebnisse sind graphisch im Versuchsteil aufgezeichnet.

Kurve 1.

Sie zeigt einen Versuch, in welchem als feststehender Kontakt Kieselsplit + 4,1 % Kobalt und 6,8 % Wismut aufgetragen war. Hierüber wurde unter einem Kohlenoxyddruck von 200 Atmosphären 200 ccm/Stunde einer Lösung von 700 g Kobaltvorlauffettsäure in 14 Liter Tetrahydrofuran und 5 Liter Wasser gerieselt.

Die Rückstände der Ofenausträge betrugen während der zwei Wochen betragenden Versuchszeit 20 - 30 % (d.h. 70 - 80 % Tetrahydrofuran waren nicht umgesetzt). Der Lactongehalt dieser Rückstände schwankte zwischen 50 und 80 %.

Man sieht also, dass die im Autoklaven erzielten Ergebnisse im Rieselverfahren durchaus reproduzierbar sind.

Die Abgasmenge wurde variiert und festgestellt, dass ohne Abgas schlechtere Umsätze erhalten werden.

Nach diesen Ergebnissen lässt sich in einem 5 Liter-Ofen pro Tag 1 kg δ-Valerolacton herstellen. Also Raum-Zeit-Ausbeute = 1 : 0,2.

Bei einer Belastung von 480 ccm pro Stunde sank der Umsatz auf mehr als die Hälfte herab.

Kurve 2 (Träger Aluminiumoxyd) und

-/-

Kurve 3
zeigen, dass die Reaktion durch geringe Mengen (bis zu 5 % des Kohlenoxyds) mit zugepressten Wasserstoffs nicht merklich beeinflusst wird.

Kurve 4
zeigt ebenfalls den Einfluss von mit aufgepresstem Wasserstoff, sowie Abhängigkeit von der Zulaufmenge und Temperatur.

Geringe Mengen Alkali beeinflussen die Reaktion nicht merklich, während grössere Dosen die Reaktion total stoppen.

Die Versuchszeit betrug in diesem Rieselversuch 53 Tage, ohne dass irgendwelche Ermüdung des Kontaktes festgestellt wurde, d.h. die geringe Menge des eingeschleusten Kobalts genügt zur Aufrechterhaltung der Reaktion.

Im Gegenteil, es wurde beobachtet, dass die Kontakte bei längerer Beanspruchung eher besser als schlechter wurden.

Kurve 5
zeigt unter wesentlich gleichen Versuchsbedingungen den Einfluss von verschiedenen Metallseifen. Zusätze von Zink-, Blei-, Aluminium-, Lithiumseife war ohne Einfluss. (Diese Seifen waren unter vielen anderen in Rollautoklaven durchgeprüften Seifen als die herausgewählt worden, welche evtl. einen geringen Effekt zeigen könnten).

Weiterhin wurde der Einfluss von geheiztem Kreisgas studiert und festgestellt, dass weder Ausbeute noch Umsätze durch heisses Umpumpen des Tetrahydrofurans und Kohlenoxyds beeinflusst werden.

7.) Entkobaltung und geplante vollkontinuierliche Versuchsweise.

Die Austräge der kontinuierlichen Apparaturen enthalten Kobaltseifen, Kobaltcarbonyl und Kobaltcarbonylwasserstoff. Es gelingt durch zwei Methoden leicht diese (kontinuierlich) zu entkobalten.

-/-

1.) durch Hydrierung mit Wasserstoff bei etwa 180-220°
2.) durch Erhitzen der Austräge auf 200-240° werden alle Kobaltseifen und Kobaltcarbonyle zu metallischem Kobalt zersetzt, insbesondere wenn dies unter Kohlenoxyddruck geschieht.

Nach einer dieser beiden Methoden kann nach dem "Pendelverfahren" der Reaktionsaustrag leicht entkobaltet werden. Ein nach diesem System arbeitendes Rieselofenpaar ist aufgebaut und soll demnächst in Betrieb genommen werden (siehe Skizze).

8.) Weiterreaktion des δ-Valerolactons zu Adipinsäure.

Unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen und mit den verschiedensten Katalysatoren wurden Versuche über die Weiterreaktion des δ-Valerolactons zu Adipinsäure in Anwesenheit von Kobaltkatalysatoren ausgeführt.

Diese Reaktion ist mit Kobalt nur mit äusserst mässigen Ausbeuten durchführbar. (Tabelle 9). Im besten Fall wurden 44 % des eingesetzten δ-Valerolactons in Adipinsäure übergeführt. Auch Halogen, insbesondere Jod, hat keinen Einfluss auf diese Reaktion.

9.) Butandiol.

Auch wenn statt Tetrahydrofuran Butandiol-1,4 eingesetzt wird, wird δ-Valerolacton erhalten. Allerdings sind die Umsätze schlechter als bei Anwendung von Tetrahydrofuran (Tabelle 10).

10.) Butadien.

Butadien verharzt mit Kobalt und Kohlenoxyd weitgehend, sodass hier nur wenige Versuche angestellt wurden (Tabelle 10).

-/-

2070016 12

11.) Zusammenfassung.

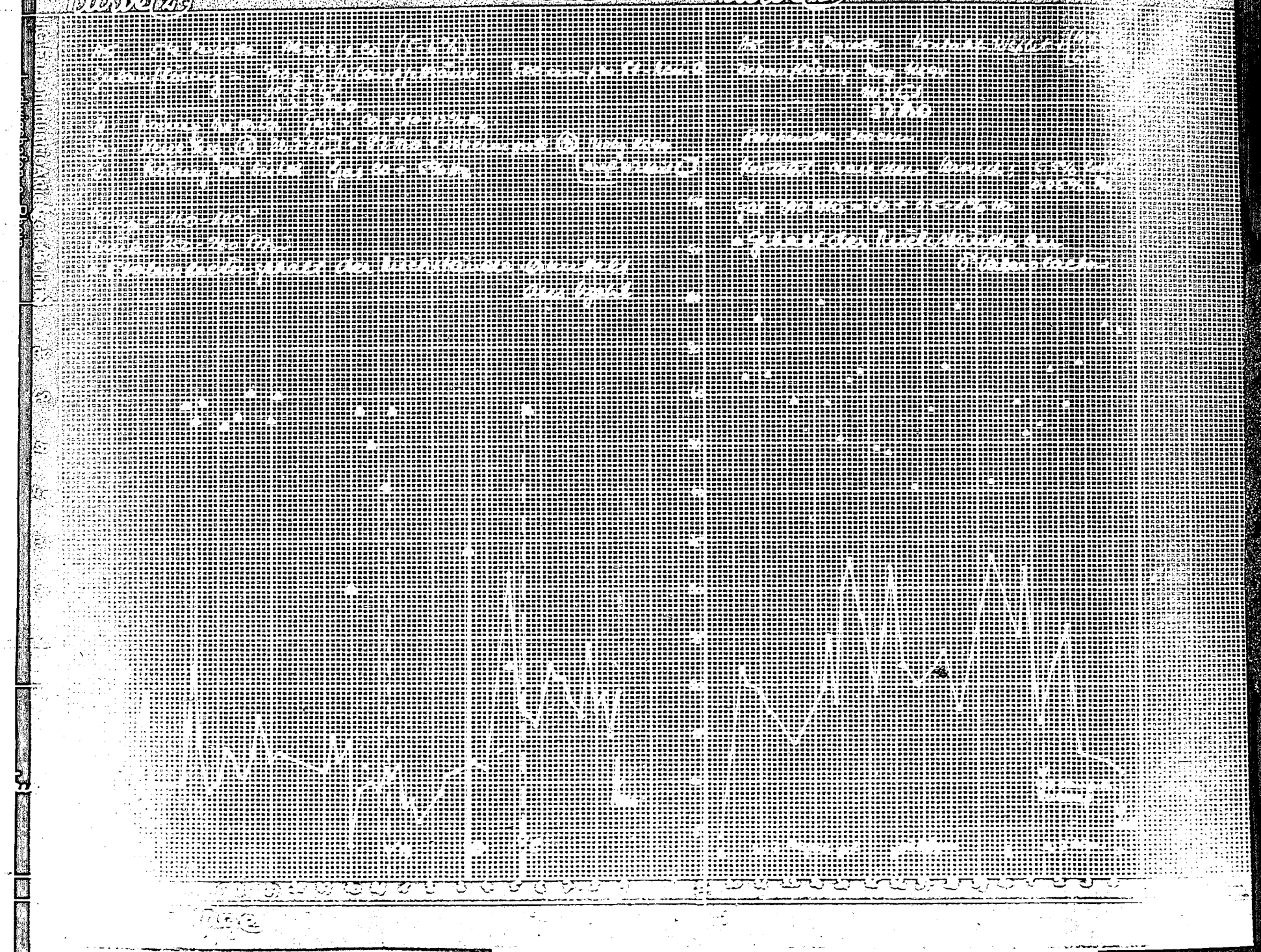
Es wurde gefunden, dass in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren Kohlenoxyd mit Tetrahydrofuran unter Bildung von δ-Valerolacton reagiert im Gegensatz zur Kohlenoxydreaktion des Tetrahydrofurans in Anwesenheit von Nickelkatalysatoren und Halogen, bei welcher bekanntlich Adipinsäure entsteht.

Die Reaktion verläuft mit δ-Valerolactonausbeuten von 60 - 80 % und kann im Rieselverfahren mit Raumzeitausbeuten von 1:0,2 ausgeführt werden.

curve (2)

20.001613

curve (1)



Verfügungsgebäude Amt für Landesplanung
Landesregierung Rheinland-Pfalz

Kurve ③

Kurve 16.11.43: Kontrastfärbung Kr 117 = Chrom + KGSKCl + Verbrennung CO + H_2 → Cu-Ausscheidung

Landesregierung Rheinland-Pfalz
Amt für Landesplanung

20700615

Kurve ⑤

AS. 12.I.43 – 14.II.43. Katalysator: Kieselgur + 6% Cobalt

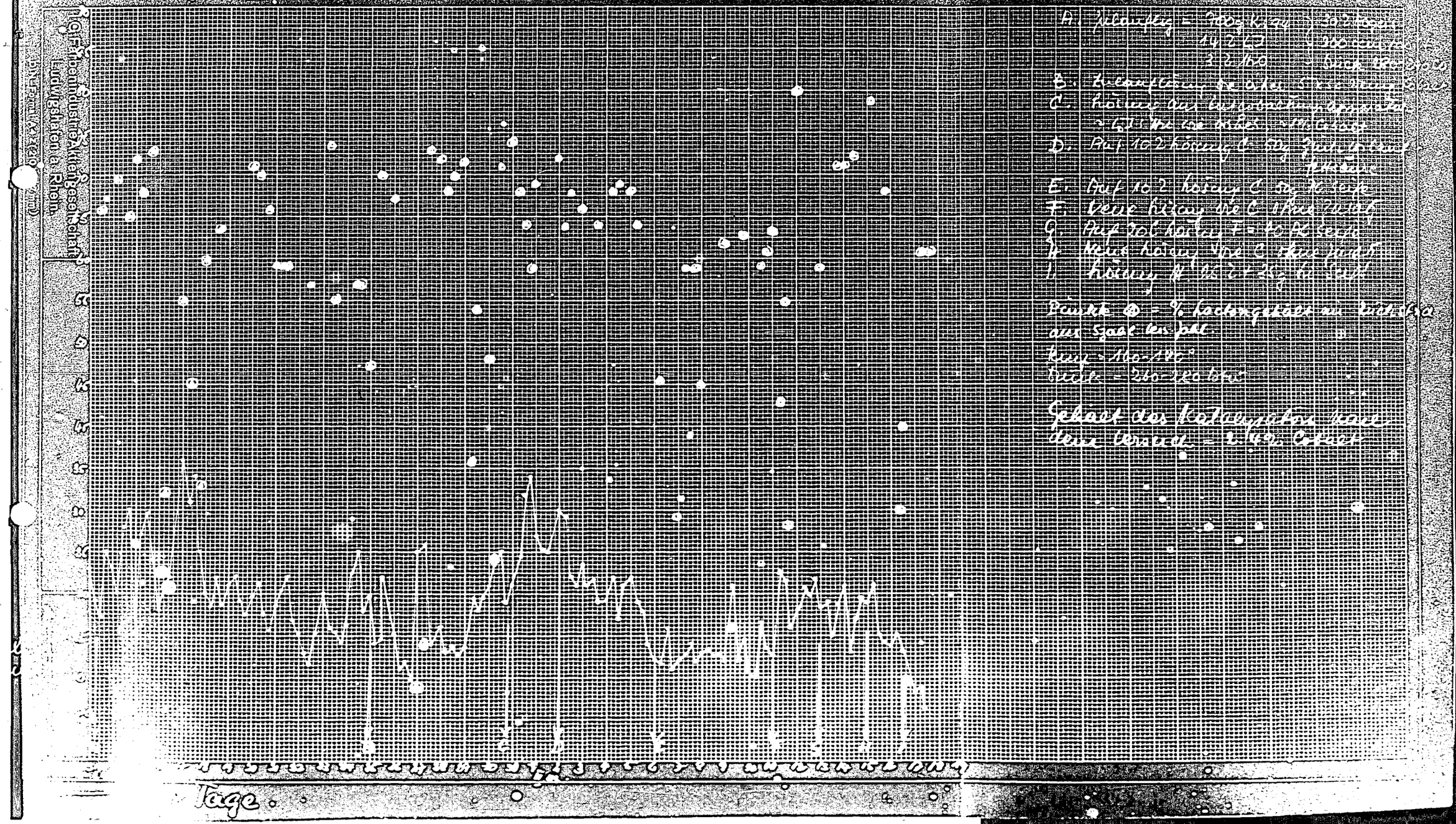


Tabelle 1

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Eingas. Tetrahydrofuran g	Eingas. Wasser g	Temp. Bereich °C	V.ras. Zeit Std.	kalt aufgepreast Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ae Extr. R - 120° g	Ausbeute an γ-Val.L. % d. Ae.E.	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Teta. d. Ae.E.	Bombenart	CO_2	CO	H_2	Kd	Bemerkungen: Reine Co-Kontakte
1	2012	13.11.	25 g KS 99 = CoO, ZnO, Cr_2O_3 (Adkinartig)	200	50	160	18	80	200	42	= 22			V_4A V-Ta-Mo-Bo.					
2	2015	17.11.	25 g KS 99 = 20 g γ-Val.Lakton	200	50	160	18	30	200	40	= 31			"					
3	2018	17.11.	25 g KS 98 = CoO, MgO Cr_2O_3 (Adkinartig)	200	50	160	18	80	200	10	= 5			"					
4	2016 2059	17.11.	50 g KS 88 Ksplit Co+SnO_2 13,2%,0,7%	200 300	50 50	160 160	18 18	80 80	200 200	66 36	= 51 = 49	= 76% wie 2016	4,6%	"	2,4	90	0	1,2	Cont. V.2019, Ae.E. n = 120° = 48 g
5	2019	18.11.	50 g KS 88, 20 g γ-Valerolakton, ~10 %	200	50	160	18	80	200	67	= 73	= 66%	12%	"					
6	2025	18.11.	50 g KS 97 Ksplit unred. CoO, MgO Spur ~10 %	200	50	160	18	80	200	20	wenig			"					
7	2028	23.11.	50 g KS 97 Ksplit 420 red. Co, MgO Spur	200	50	160	18	80	200	14	wenig			"					
8	2027	21.11.	50 g K 86 Kgur Co(~25%)+Ag (Spur)	200	50	160	18	80	200	15				"					
9	2031	24.11.	50 g K 82Hgur Co (~25%)+ Cu wenig	200	50	160	18	80	200	35	16			"					
10	2032	24.11.	50 g K 83 Ksplit Co ~25% + Mn wenig	200	50	160	18	80	200	34	19,5			"					
11	2052 2052a	7.12.	50 g KS 100 Ksplit Co 7,9% Sn 4,7%	200	50	160	18	80	200	13 10	19 13			"					
12	2065	15.12.	50 g KS 83 Ksplit Co 13,2% + Zn 5,3%	200	50	160	18	80	200	23	30	wenig		"					
13	2029	23.11.	50 g KS 93 Ksplit Co 4,1% Bi 6,0%	200	50	160	18	80	200	8	3			"					
14	2030	23.11.	50 g KS 85 Ksplit Co 14,4% Sb 3,7%	200	50	160	18	80	200	28	52	49%	5,6%	"					
15	2062 2034	12.12. 26.11.	50 g KS 105 Co 14% Sb (Spur) 50 g KS 87 Kgur Co 15,6% Cd 0,4%	200 200	50 50	160 160	18 18	80 80	200 200	4 89	22 51,5	s.gut 53%	8,0%	"					
16	207 7	24.12.	50 g KS 103 Ksplit Co 12,4% Thoriumoxyd 10%	200	50	160	18	80	200	88	68	63%	5,0%	"					
17	2077a	24.12.	50 g KS 103 Ksplit Co 12,4% Thorium 10%	200	50	160	18	80	200	45	58	70%	4,0%	"					
18	2077b	30.12.	"	200	150	160	18	80	200	14	18	s.gut		"					
19	2077c	31.12.	"	200	150	160	18	80	200	19	18,5	s.gut		"					

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Eingew. Tetrahydrofuran g	Eingew. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	R = 120 des Ab. Extr.	Ausbeute an δ-Val. L.	Ausbeute an Adipinsäure in % o. Tr.	Bombenart	CO	Abgas H_2	CO_2	Bemerkungen: Standartansatz = Co-carbonat + δ-Valerolakton + versch. Zusätze als Aktivatoren
1	1984	29.9.	20 g Co-carbonat; 5 g Sb_2O_5 20 g δ-Valerolakton	200	50	160	18	80	200	30	65	48	3,8					
2	1996	5.11.	20 g Co CO_3, 20 g  + 5 g Cd CO_3	200	50	160	11	80	200	0	s.wenig							
3	1999	6.11.	" " + 2 g Cd CO_3	200	50	160	18	80	200	0	s.wenig							
4	2006	11.11.	" " + 1 g Pb CO_3	200	50	160	18	80	220	7	s.wenig							
5	2008	12.11.	" " + 5 g SaO_2	200	50	160	18	80	200	45	25	50	s.wenig					
6	2009	17.11.	" " + 5 g Cu CN	200	50	160	18	80	200	42	82	74	4					
7	2010		" " + 5 g CuJ	200	50	160	18	80	205	97	56	59	7					
8	2011		" " + 5 g P rot	200	50	160	18	80	220	50	90	9,5	7,5					
9	2011a	19.11.	" " +5 g P rot	200	50	160	18	210	340	28	94	67	4,6					
10	2013	17.11.	" " + 5 g AgJ	200	50	160	18	60	200	67	61	57	12					
11	2014	17.11.	" " + 10 ccm HCN rein	200	50	160	18	80	200	5	wenig							
12	2017	17.11.	" " + 5 g NH_4SCN	200	50	160	18	80	200	15	wenig							
13	2020	18.11.	" " + 10 g MnO_2	200	50	160	18	80	200	17	wenig							
14	1939	28.9.	20 g Co CO_3 20 g Adipinsäure	200	50	160	18	80	200	99	84	43	18 + eingew. Adipins.	68	0,5	26		Cobaltcarbonyl-darstellung??
15	2007		10 g Cobaltcarbonyl H_2	100	25	160	18	80	200	15	16	65	9					Adipinsäure rel. hoch
16	1952	5.10.	20 g Co CO_3 20 g  + 10 g $Ca(OH)_2$	200	50	160	18	80	200	47	35	43	30					
17	1955	5.10.	" " + 10 g $Mg(OH)_2$	200	50	160	18	80	200	48	24	43	35					
18	2003	10.11.	" " + 0,5 g $Mg(OH)_2$	200	50	160	18	80	200	128	67	53	8	73	2,6	19,6		

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren:	Eingas. Tetrahydrofuran g	Eingas. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Äther Extr. R - 120 g	Ausbeute an C-Val.-S. %	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Th.	Bombenart	CO_2	CO	H_2	KW	Bemerkungen
1	2053	7.12.	50 g KS 93a Ksplit + Ccb 4,1 % Bi 6,8%	200	50	160	18	80	200	22	45,6	69	5,8	V4A 1 Ltr.					
2	2053a	7.12.	50 g KS " " "	200	50	160	18	80	200	22	23,5	74	-	"					
3	2059	10.12.	50 g KS 107 Al_2O_3 Gel. + 10% Co.	200	50	160	18	80	200	18	29	60	-	"					
4	2073	22.12.	55 g KS 60 = $CoCr_2O_3$ Aus Co-Carb.d.Reduktion	200	50	160	18	80	200	25	101	50	3						
5	2079a	25.12.	"	200	50	160	18	80	200	34	91	53	4						vorsch. H_2 6 Atmosph.
6	2067	4. 2.43	" nachreduz. 420° 48h	200	50	180	18	80	200	65	49	51	7						
7	2067a	6.2.	" "	200	50	180	18	80	200	36	59	52	6,7						
8	2083	4.2.	"	200	150	180	18	80	200	64	14								
9	2083a	6.2.	"	200	150	180	18	80	200	65	53	74	1						
10	2089	12.2.	"	200	100	160	18	80	200	82	67	51	-						
11	2010	20.2.	"	200	100	160	18	80	200	62	115	49	-						
12	2115	22.2.	"	200	200	160	18	80	200	90	20	70	-		13	70	11	1,0	kein Verbr. von H_2 mehr!
13	2115a	25.2.	"	200	200	160	18	80	200	50	50	30	2						s. sauberen C-Valerolaktan
14	2080	29.1242	25 g KS 113 = Co 67,4% Pb 11,6% aus Co + Pb - Carbonat	200	50	160	18	80	200	83	82	59	3,6						
15	2080a	30.12.42	"	200	150	160	18	80	200	50	20	80	1						
16	2080b	31.12.42	"	200	150	160	18	80	200	28	30	75	s. wenig						x) auf gesamte Menge umgerechnet
17	2022a	2. 2.43	"	300	150	160	18	80	200	155	32 x)	s. gut							x) Also mehr als doppelt so viel bei doppelter Reaktionsdauer.
18	2042a		Ansatz 2122a z.T. entleert nochm. 18h auf Temp. + CO	300	150	160	36	80	200	123	69 x)	s. gut							

Tabelle 4

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1943	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	A.E.R. an - 120° 760 mm in g	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th. im R.	Adipinsäure an γ-Valerolakton im R.	CO_2	CO	H_2	Bombenart	Bemerkungen
1	2165	16.1.	25 g KS 114 (s.vorher)	200	50	160	18	80	200	171	121	5	47				V4A 1 Liter	
2	2105a	18.1.	"	200	50	160	18	80	200	300	116	2	45	24	68	2,6	"	
3	2103	13.1.	"	200	100	160	18	80	200	46	105	5	53				"	
4	2103a	15.1.	"	200	100	160	18	80	200	196	84	2	61,2	26	60	6,4	"	
5	2063		25 g KS 79 Co 78 % Zn 5,8%	200	50	160	18	80	200	35	86	wenig	45				"	ohne Wasser prakt. kein Umsatz
6	2063	17.12.42	25 g KS.79 Cr 1,7%	200	0	160	18	80	200	62	13		wenig				"	
7	2069a	19.12.	" Aus dem Carbonat durch Redukt.	200	0	160	18	80	200	50	14		wenig				"	
8	2070	17.12.	25 g KS 80 Co 85,2% Cd 2,3%	200	50	160	18	80	200	79	113	3	51					
9	2071	19.12.	" (KS76a = Co, viel) Ni, Ce, Cr] Spuren aus den Carbonaten Mn, Mg)	200	0	160	19	80	200	29	12	s.wenig Umsatz						
		1943																
10	2212	8.3.	20 g KS 76a 0,1 g Co-Sulfid	200	100	160	18	80	200	40	39	keine	72				"	Zusatz von Cobaltsulfid
11	2219	10.3.	" 1,0 g "	200	100	160	18	80	200	26	72,5	"	67				"	
12	2208	6.3.	20 g KS 76a, 10 ccm H_2O_2 30%ig	200	100	160	18	80	200	32	45	Spur	57				"	Zusatz von H_2O_2 (s.a. 2211, 2208a)
13	2209	6.3.	20 g KS 76a	200	100	160	18	80	200	29	67	"	66				"	(Parallelversuch)
14	2223	23.3.	"	200	100	160	26	30 + 1 x 20 H_2	200	52	70,5	2	53				"	Versuche z. Aktivierung durch wenig Wasserstoff (Bei Beginn des Versuches kalt aufgepresst)
15	2226	24.3.	"	200	100	160	18	80 + 1 x 30 H_2	200	55	38,5	s.wenig	44					
16	2254	1.4.	"	200	100	160	18	80 + 1 x 15 CO_2	200	46	31,8	s.wenig	60				"	CO_2-Zusatz

2070016521

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ad.E.R. - 120° g	Sz. Vz.	Ausbeute an Adipins. -Val.L. d. Rückstandes	Bombenart		Bemerkungen Co-Carbonat + CO allein versch. Temp. Standartans. + versch. Zusätze
1	1942	30.9.	20 g $CoCO_3$, 20 g	200	50	160	18	80	200	56	48		14	V2A 1 Liter		
2	1967	17.10.	20 g Co-Carbonat, δ-Valerolakton	200	50	160	36	80	200	64		s.wenig		Cu Ro.Bo. 1 Liter		In Cu Rollbomben geht Reaktionsgang real. schlechter
3	1919	18.9.	" 20 g "	200	50	160	16	80	200	123	95	Sz 51 Vz 336	= 50 Lakton	V2A Ro.Bo. 1 Liter		
4	1927	23.9.	" "	200	50	160	18	80	200	103	130	Sz 82 Vz 336	= 46,5 "	"		
5	1928	23.9.	" " 0,5 g Bi-Pulver	200	50	160	18	80	200	93	132	Sz 85 Vz 312	= 41 "	"	Gasanalysen: CO H_2 CO_2 ges. K.W. 44 0,8 51 0,8	
6	1929a	29.9.	wie 1927	200	50	160	22	80	200	99	R = 143 g		60 "			
7	1930 (1944)	23.9.	wie 1927	200	50	220	18	80	200	18	= 53 (24)	Sz 188 Vz 300	= 21,5 "		(nur sehr wenig Lactam)	
8	1938	28.9.	2,5 g Co-Carbonat 2,5 g δ-Valerolakton	200	50	160	36	80	200	81	81		= 70,0 "			mit wenig Katalysator sehr reines δ-Valerolactam
9	1930b	28.9.	20 g " 20 g "	200	50	120	36	80	200	22	38		s.wenig			
10	1946	1.10.	" " " "	200	50	190	18	80	200	40	100		= 40,0 "			bei 190° viele Säuren, viele Alkohole
11	1948	3.10.	20 g $CoCO_3$, 20 g  100 g Co (10%) auf Keplit	200	50	220	18	80	200	0	11					bei 220° nur sehr geringer Umsatz
12	1949	3.10.	20 g  100 g Co auf Keplit	200	50	220	18	80	200	20	18					
13	1953	5.10.	18 g $CoCO_3$, 20 g  , 2 g $NiCO_3$	200	50	160	18	80	200	95		Ausbeuten wie Versuch 1927			keine Adipinsäurebildung	
14	1954	5.10.	18 g $CoCO_3$, 20 g  , 2 g $FeCO_3$	200	50	160	18	80	200	80						
15	1956		5 g $CoCO_3$, 20 g  , 15 g $FeCO_3$	200	50	160	18	80	200	15	40	wenig				% L. und % Ad.abs des Rückst.
												Ad.E.R.	% L.	% Ad.Sre.		
16	1957	7.10.	20 g $CoCO_3$, 40 g C_{18} Fett.	200	50	160	18	80	200	79		97 g	29 %	10		
17	1958	8.10.	10 g $CoCO_3$, 20 g  10 g Pd schw.	200	50	160	18	80	200	72		52 g	71 %	8		
18	1961	10.10.	20 g  , 20 g Pd schw.	200	50	160	18	80	200	34		54 g	74 %	4		
19	1960	8.10.	20 g $CoCO_3$, 20 g Pallargonsre.	200	50	160	18	80	200	87		89 g	38 %	6,7		
20	1959	7.10.	20 g $Co(CO)_3$, 5 g NaOH	200	50	160	18	80	200	53		27 g	30 %	10		

Tabelle 6

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Eingew. Tetrahydrofuran g	Eingew. Wasser g	Temp. Bereich °C	Verw. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Hochstdruck Atm.	Druckabnahme	A.C.S. bis 120° g	Ausbeute an δ-Valerolakton	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart	Bemerkungen Alkalische Zusätze
1	1976	26.10.	20 g $CoCO_3$, 20 g  40 g Mg-Phosphat	200	50	160	18	80	200	16	wenig				
2	1977	26.10.	" " 20 g $MgCO_3$	200	50	160	18	80	200	51	10				
3	1983	29.10.	" " 20 g BaO	200	50	160	18	80	200	30	35	69	4		
4	1989	31.10.	" " 10 g "	200	50	160	18	80	200	24	20	70	sehr wenig		
5	1995		" " 2 g "	200	50	160	18	80	200	42	11	gut	wenig		
6	1997	4.10.	20 g Fe-carbonat 20 g δ-Valerolakton	200	50	160–280	16	80	262	keine Annahme	kein Umsatz				Fe-carbonat statt Cobalt-carbonat
7	1998	5.10.	" "	200	50	160–280	18	80	245	"	kein Umsatz				
8	2258	29.10. 3.11.	50 g Palladium schwarz "	200	50	160–280	24	80	306	k.Atm.	kein Umsatz				mit Pd kein Umsatz
9	2265	30.10. 3.11.	" " "	200	–	160–280	20	80 CO + 80 H_2	270	k.Atm.	kein Umsatz				

20700162

Tabelle 7

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1942	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Hochstdruck Atm.	Druckabnahme	Ae. Extr. α_D^{20} R = 120 g	Ausbeute an % Vitl. d. Rohst.	Ausbeute an Antipinsre. in % d. Th. d. α_D^{20} R	Bombenart l	Bemerkungen Cu-Carbonat, δ-Valerolakton + Zusätze
1	1992	10.10.	20 g $CoCO_3$, 20 g Valerolakton 5 g Cu-Carb.	200	50	160	18	80	200	31	s.wenig				
2	1963		" 20 g  + 250 mg H_2S	200	50	160	18	80	200	12	95	52	12	V4A + 1 Liter	
3	1965		" " 2 g S	200	50	160	18	80	200	109	82	70	11	"	
4	1968	19.10.	" " 2 g CoS	200	50	160	18	80	200	62	98	69	7	"	
5	1964	12.10.	" " 2,5 g $Na_2Cr_2O_7$	200	50	160	18	80	200	72	90,7	74	8	"	
6	1966	15.10.	" " 5 g $MnCO_3$	200	50	160	18	80	200	131	99	63	8	"	
7	1969	19.10.	" " 5 g Cas Bi-Carbonat	200	50	160	18	80	200	62	98	60	4,8	"	
8	1970	21.10.	" " 50 g Al_2O_3 n-Brockmann	200	50	160	18	80	200	62	102	70	6,3	"	
9	1971	20.10.	" " 40 g KS 89 Bi (10%) auf Kgur	200	50	160	18	80	200	8	25	75	10,0	"	schlechter Umsatz
10	1978	26.10.	" " 40 g Kontakt 10 % Bi auf Kspl.	200	50	160	18	80	200	68	36	72	5	"	
11	1973a	23.10.	" " 40 g Kontakt Bi (10%) auf Kspl.	200	50	160	18	80	200	81	47	56	11	"	
12	1974	22.10.	" " 40 g pH 85	200	50	160	18	80	200	37	s.wenig				
13	1979	26.10.	" " 5 g Zn-Carbonat	200	50	160	18	80	200	117	120	42	9	"	
14	1981	28.10.	" " 5 g As_2O_3	200	50	160	18	80	200	2	35	55	8	"	
15	1982	28.10.	" " 5 g Ni-Oxyd	200	50	160	18	80	200	67	43	44	15,3	"	

Tabelle 8

Lfde. Nr.	Vers. Nr.	Datum	Katalysatoren	Eingee. Tetrahydrofuran g	Eingee. Wasser g	Temp. Bereich °C	Verw. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO allein	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Sz. Vz. Ae. E. Re. g	Ausbeute an % ω-Val.Lak.	Bombenart	Bemerkungen: verschiedene Kobaltsalze + Zusätze
1	1808		20 g Co-acetat 10 ccm Eisessig	200	-	100	14	120	200	17	21 288 523	-	V4A 1 Liter	
2	1809		"	200	-	160	13	120	200	15	23 104 467	63	"	
3	1818		"	200	-	200 280	20	120	290	0	10 104 305	36	"	
4	1879		" 2 g Bi-Pulver	200	50	160	10	80	190	55	55 77 402	59	"	
5	1880		" "	200	50	280	7	80	280	0	-		"	
6	1881		20 g Co-carbon. 25 g Propionsäure	200	50	160	10	80	200	42	89 136 352	39	"	
7	1889		20 g Co-acetat, 20 g Propargylalkohol	200	50	160	10	80	200	59	-		"	
8	1897		" 20 g Butindiol	200	50	160	11	80	200	30	-		"	
9	1904,		" 10 g rot.Phosphor	200	50	160	11	80	200	14	-		"	
10	1888		" 2 g Hg-acetat	200	50	160	10	80	200	70	40 131 222	16	"	
11	1898		" 20 g Hgacetat	200	50	160	10	80	192	24	-		"	
12	1920		"	200	50	160	12	80	200	53	60 111 402	70	"	
13	1921		" 2 g Wismutpulver	200	50	160	15	80	200	22	50 83 423	62	"	
14	1899		40 g Rohrkont. 4 g Hg	200	50	160	12	80	192	30	s.wenig		"	
15	1693		"	200	50	220	24	100	220	24	5		"	
16	1702		"	200	50	220	24	100 80 20 H_2	200	24	15	wenig	"	Wasserstoff zu Anfang des Versuches kalt einmalig aufgepresst
17	1919		20 g Co-oxalat	200	50	160	12	80	180	12	42 183 262	14,3	"	
18	1986		30 g Cobaltadipinat	200	50	160	18	80	200	18	30	wenig	"	
19	1992		40 g Co-isovalerianat	200	50	160	18	80	200	18	93 100 380	50	"	

(Zusätze von Mo-Kontakt, W Iframkontakt, SnO_2, Zinnstaub ohne Einfluss)
1958a 2004, 2001, 2022, 2038

Tabelle 9

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum 1943	Katalysatoren	Eingas. γ-Valerolakton g	Eingas. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute Extr. R - 120 g	Ausbeute an Adipinsäure in % d. Ang. E	Bombenart	Bemerkungen γ-Valerolakton + CO + Cobalt
1	2099	13.1.	5 g Co Vorlauffettsäure, 10 g MgO	100	-	160	18	80	200	7	80	10,6 g = 13,2%	V2A 250 ccm Ro.Bo.	3 x wiederholt auch mit H_2O
2	2116	22.1.	5 g Co-Carbonat 2,5 g MgO	50	12,5	160	18	80	200	32	37	2,1 g = 5,7	"	
3	2118	23.1.	" 10,0 g MgO	50	-	160	18	80	200	0	-	wenig	"	
4	2026	1.2.	5 g $CoCO_3$ 2,5 g ThO_2	50	12,5	160	18	80	200	37	42	4,7 g = 11,2	"	
5	2232	2.2.	5 g " 2 g ThOxyd 0,3 g Bi-Pulv.	50	12,5	160	18	80	200	65	35	4,0 g = 11,3	"	
6	2232a	8.2.	" "	50	12,5	200-240	30	90	200	2	35,2	6,8 g = 19,3	"	
7	2233	4.2.	" 2 g Thoxyd 0,3 g Sb_2O_5	50	12,5	160	18	80	200	17	wenig Umsatz		"	
8	2058	10.2.	5 g HB 76a	50	12,5	100	18	80	200	12	keine Adipinsäure		"	
9	2082	18.2.	6 g $CoCO_3$, 2 g Thoxyd, 10 ccm H_3PO_3 conc.	60	10	160	18	80	200	0	30,5	1,6 g = 5	"	
10	2210	6.3.	5 g " 1 ccm H_2SO_4 conc.	60	10	185	18	80	200	20	38,5	9,6 g = 25	"	
11	2220	10.3.	5 g " 1 ccm HCl conc.	60	10	185	18	80	200	20	37	7,1 g = 19,2	"	
12	2142	6.2.	5 g " 2 g Thoxyd, 5 g BiJ_3	50	12,5	160	18	80	200	46	38,5	16,0 g = 44	"	
13	2274	16.2.	6 g " 2 g Thoxyd, 5 g BiJ_3	60	14	185	18	80	200	38	51	15,7 g = 31	"	
14	2192	26.2.	6 g " 5 g Jod	60	10	185	18	80	230	30	52	11,7 g = 22,5	"	Bombe wismutfrei
15	2192 a	1.3.	6 g "	60	10	250	18	80	210	14	33	7,0 g = 21	"	
16	2192 b	3.3.	6 g "	60	10	185	18	80	236	36	43	10,5 g = 24		
17	2185	22.2.	6 g " 2 g Thoxyd, 5 g SnJ_3	60	10	185	18	80	233	50	25,2	9,0 g = 35		
18	2191	24.2.	6 g " " 4 g $SbCl_5$	60	10	185	18	80	230	0	44	4,2 g = 10		
19	2165	13.2.	6 g " " 5 g BiOBr	60	10	160	18	80	232	27	42	6,2 g = 14,3		
20	2167	15.2.	6 g " " 5 g $BiCl_3$	60	14	160	18	80	218	0	46,5	keine		

Tabelle 10

Lfde. Nr.	Vers.-Nr.	Datum 1943	Katalysatoren	Eingew. Butadien g	Eingew. Wasser g	Temp.-Bereich °C	Vers.-Zeit Std.	Kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ae.-Extr. R = 120° g	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart		Bemerkungen Butadien + Cobalt
1	2194	1.8.	20 g KS 76a	108	72	160	12	80	180	45	25,3 Sz 11 Vz 83	viel Polymerisation			
2	21105	8.3.	"	108	36	160	12	80	200	49	42 Sz 20 Vz 62	gummiartig			
3	2196	1.3.	10 g $CoCO_3$, 10 g BiJ_3	108 Butandiol-1,4	72	160	12	80	200	29	2				
4	2091	8.1.	20 g Co-acetat	250	-	160-220	22	80 + 80 H_2	230	16	kein Umsatz	Ebenso V.2135, 1823 ($CO:H_2$ = 1:1 nachgepresst)			Butandiol-Versuche
5	1762	24.6.42	20 g KS 76a	200	-	189	11	80 + 80 H_2	238	14	kein Umsatz				
6	1852	21.8.42	40 g RBV	200	-	160	11	80 + 80 H_2	210	77	geringer Umsatz				
7	2134	5.2.	30 g $CoCO_3$	250	-	160	18	80 + 80 H_2	200	151	viel Oxoalkohol γ-Val.L. = 16 %, Adsre. = 6%				
8	2140	6.2.	20 g $CoCO_3$	250	75	150	18	CO	200	28	5% δ-Valerolakton		+ CO alleine		
9	1845	1.10.	" 20 g γ-Val.Lak.	200	-	160-180	34	80	200	61	AE E.R. = 120, SZ. 14, Vz = 128 = 65 g (= 22 %) Lakton d.Ae.E.R.				
10	2144	8.2.	20 g KS 76a, 1 g Bi-Pulv.	200	50	170-200	25	80	200	16	γ-Lakt. = 12 %, Adsre. 3 %				
11	2157	10.2.	20 g "	200	50	200-300	40	100	300	0	kein Umsatz				
12	2166	13.2.	20 g $CoCO_3$, 10 g BiJ_3 10 g ThO_2	200	25	160	18	80	200	23	sowenig Adsre. + Lakt.				
13	2175	16.2.	20 g " 10 g " , 8 g ThO_2	200	25	180	18	80	200	160	50 % Umsatz Valeriansäure , γ-Val.Lakt. + sowenig Adsre.				
14	2175ab	20.2.	20 g " "	200	25	210	18	80	200	91	wie V.2175				
15	1903	14.9.42	20 g " 5 g Jod 10 ccm Propargylalk.	200	50	160	18	80	195	132	Umsatz und Ausbeute wie 2175				Tetrahydrofuran + Co + Jod + Bi
16	2184a	24.2.	20 g " 20 g SbJ_3 , 8 g Th-Oxyd	200	75	140	18	100	200	9	kein Umsatz				
17	2084	22.2.	20 g " "	200	75	185	18	100	200	71	wie V.2175				
18	2184b	36.2.	20 g " "	200	75	230	18	100	200	10	geringer Umsatz				

2078 – 208
30/4.03

B 610

208001627

Betreff: Bericht über die Herstellung von Additivölen aus Erdölkohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd.

Bericht des Herrn Dr. Pistor vom 25. Mai 1944.

2078

Bitte zurück an
Büro Hauptlaboratorium

I.G. LUDWIGSHAFEN/RH.
HAUPTLABORATORIUM

Ludwigshafen/Rh., 23.5.1944
Dr.Pi/Soh

20g001628

Bericht über die Herstellung von Adipinsäure aus Tetrahydrofuran und Kohlenoxyd.

3. T e i l .

Da in den zwei vorhergehenden Sammelberichten über die Probleme der katalytischen Herstellung der Adipinsäure aus Tetrahydrofuran und Kohlenoxyd schon das nötige Theoretische gesagt worden ist, können wir uns in diesem Bericht auf eine Beschreibung der ausgeführten Versuche beschränken, welche in Form von Kurven und Tabellen am Ende des Textes zu finden sind.

Inhaltsangabe:

A) Versuche mit stöchiometrischen Mengen Jod resp. Nickelcarbonyl. Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit. Reaktionstemperatur, Verhältnis Valeriansäure zu Adipinsäure (Kurven I - V)

B) Korrosion und Versuche zu deren Verringerung durch Zusatz von Propargylalkohol (Tabelle)

C) Versuche im Platingerät (Tabelle)

D) Halogenfreie und nickelfreie Versuche (Tabelle)

E) Verschiedene Aktivatoren (Tabelle)

F) Brom als Halogenquelle (Tabelle).

A) Die Versuche wurden in V4A-Schüttelbomben mit 250 ccm Inhalt ausgeführt. In den Schaubildern ist Temperatur und Druck, Zeit aufgetragen. Auch ist darin vermerkt, wann Frischkohlenoxyd nachgepresst wurde.

-/-

2080016529

Kurven I und II zeigen Ansätze mit sehr grossen Mengen Jod und verhältnismässig wenig Nickelcarbonyl. Man ersieht daraus deutlich, dass die Reaktion auch mit dieser grossen Jodmenge erst bei 210 - 220° anfängt merkliche Geschwindigkeit zu erreichen (Tabelle II).

Die Auswertung der Austräge ergab ein Verhältnis Adipinsäure zu Valeriansäure von etwa 1:1, also auch in dieser Beziehung keine Verbesserung gegenüber geringeren Mengen Katalysator.

Kurve III. Auch ein grosser Überschuss an Nickelcarbonyl ergab keine Verbesserung. Bis zu 200° Reaktionstemperatur trat kein Umsatz ein, wie aus der Druckkurve hervorgeht (Kurven IV und V).

Grosse Mengen Jod und grosse Mengen-Nickelcarbonyl ergaben ebenfalls keine Verbesserung des Reaktionsverlaufes. Auch hier tritt die Reaktion erst bei etwa 200° ein und das Verhältnis Valeriansäure zu Adipinsäure ist etwa 1:1.

B) Da Propargylalkohol die Korrosion von Eisen weitgehend verhindert, wurde untersucht, wieweit derselbe unter den Reaktionsbedingungen

(Versuche in V4A-Schüttelbomben
Ansätze 50 g Tetrahydrofuran, 12,5 g Wasser
2 g Jod, 5 g Nickelgries,
Kohlenoxyd 200 Atü, Reaktionsdauer 6 Std.)

die Korrosion des Stahles verhindert.

Durchschnittlicher Eisengehalt von vier Austrägen ohne Propargylalkoholzusatz = 1,54 % Eisen. (Tetrahydrofuranumsatz jeweils 100 %).
Eisengehalt in vier Austrägen mit 5 Volumprozenten, Propargylalkoholzusatz = 1,30 % Eisen. (Tetrahydrofuranumsatz auch hier jeweils 100 %).

Also findet mit Propargylalkohol unter den notwendigen Versuchsbedingungen eine ebenso grosse Korrosion statt wie ohne Propargylalkoholzusatz.

-/-

2080016530

Auch wurden Korrosionsversuche an Silber gemacht, wobei sich herausstellte, dass dieses Metall von Jod quantitativ in Silberjodid übergeführt wird.

C) Tabelle I. Für diese Versuche stand ein vollkommen mit Platin ausgekleideter 250 ccm Schüttelautoklav zur Verfügung.

Es sollte hierin festgestellt werden, ob die Bildung von Valeriansäure auch bei absolutem Ausschluss von Eisen ebenso stark ist wie in Stahlautoklaven. (Versuch 1543). Dies ist der Fall. Unter eisenfreien Versuchsbedingungen wurden also auch im Platinautoklav 43 % Valeriansäure und 30 % Adipinsäure festgestellt.

Auch die Nickelcarbonylmenge kann im Platinautoklav nicht herabgesenkt werden.

Von Interesse ist, dass auch Palladiumschwarz zusammen mit Jod die Rolle des Nickels übernehmen kann und allerdings nur geringe Mengen Valerian- und Adipinsäure in absolut nickelfreien Ansätzen isoliert werden konnten.

D) Tabelle II. Zeigt, dass Jod, wie schon früher oft betont, vorläufig durch keinen anderen Katalysator mit Erfolg ersetzt werden kann, auch der Zusatz von Wasserstoff in halogenfreien Ansätzen blieb ohne Erfolg. Ebenso wenig gelang es, das Nickel durch andere Katalysatortypen zu ersetzen.

Diese Versuche wurden sowohl mit Tetrahydrofuran wie auch insbesondere mit Butandiol-1,4 ausgeführt.

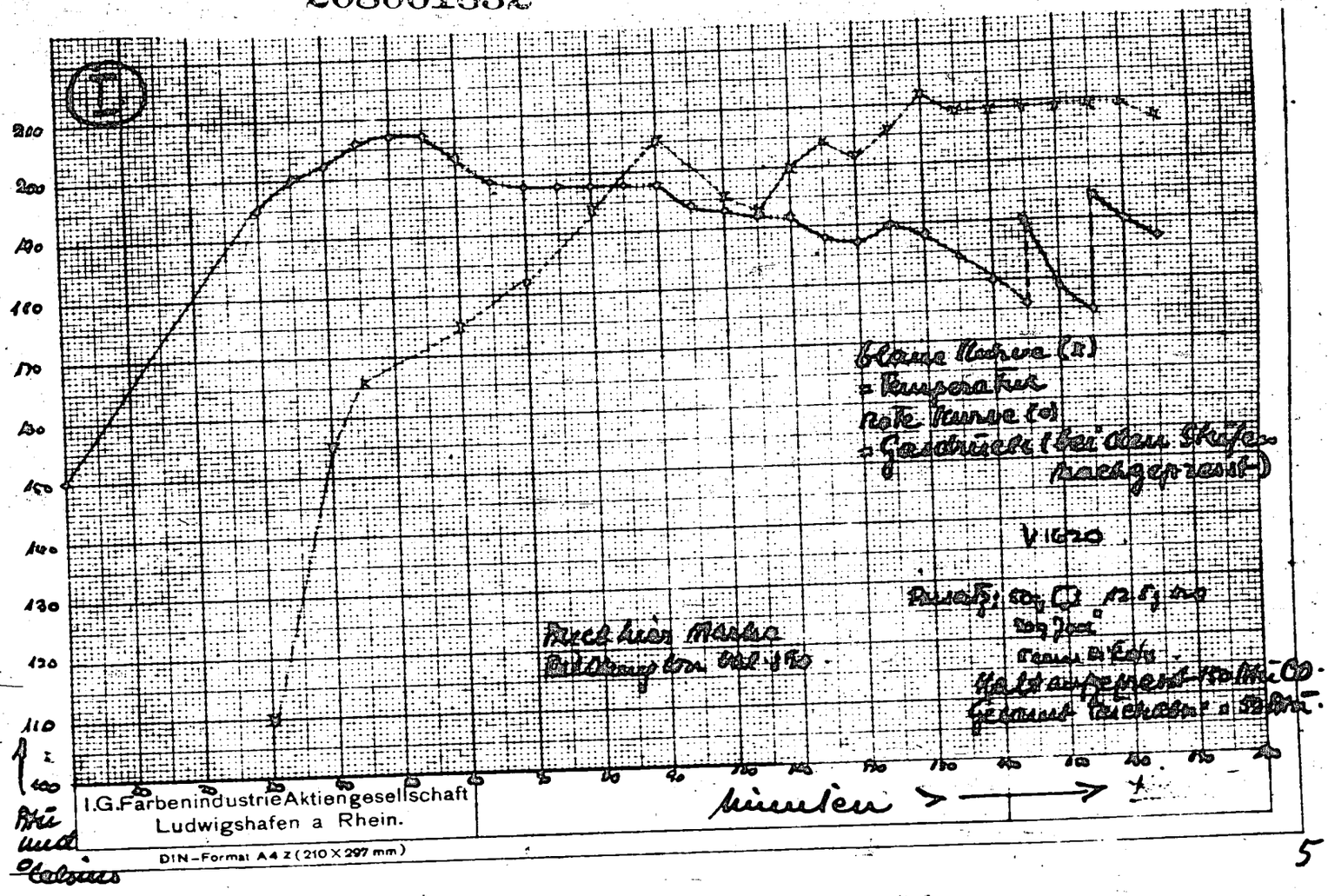
Auch drucklose Ansätze nach Art der Synthese von Houben-Hoesch, bei welchen Kohlenoxyd und Salzsäuregas in eine stöchiometrische Menge von Tetrahydrofuran und Aluminiumchlorid bei verschiedenen Temperaturen eingeleitet wurde, blieben ohne Erfolg. Es wurde in der Hauptsache γ-Chlorbutanol und wenig Dichlorbutan isoliert und Kohlenoxyd auch nicht spurenweise von der Reaktionsmischung aufgenommen.

2080016311

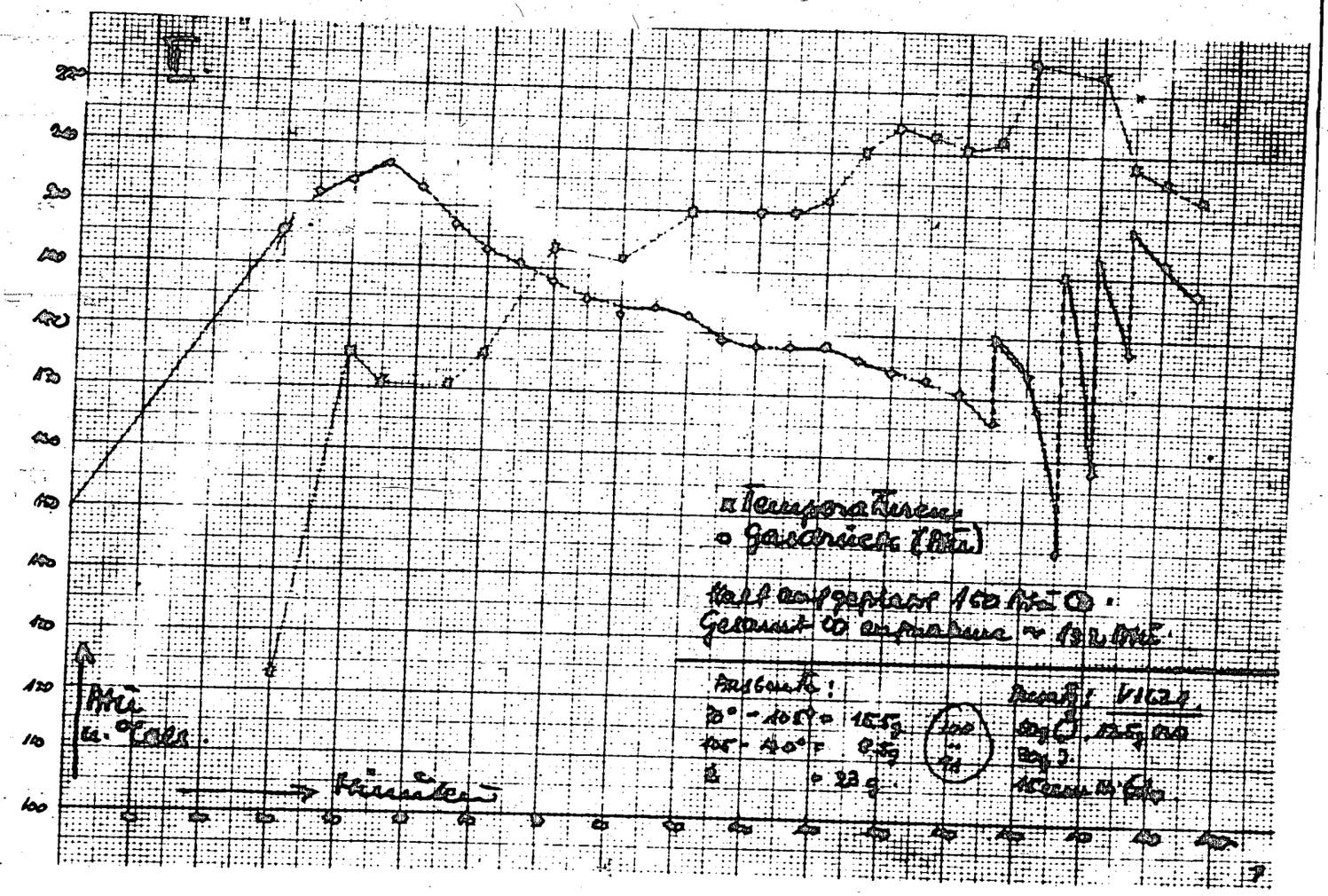
E) Aus Tabelle III ist näheres über Versuche zur Aktivierung der Reaktion zu ersehen. (Z.B. Aktivierung durch: Molybdän, Wolfram, Platin, Palladium, Kupfer, Arsen, Nickel, Phthalocyanin).

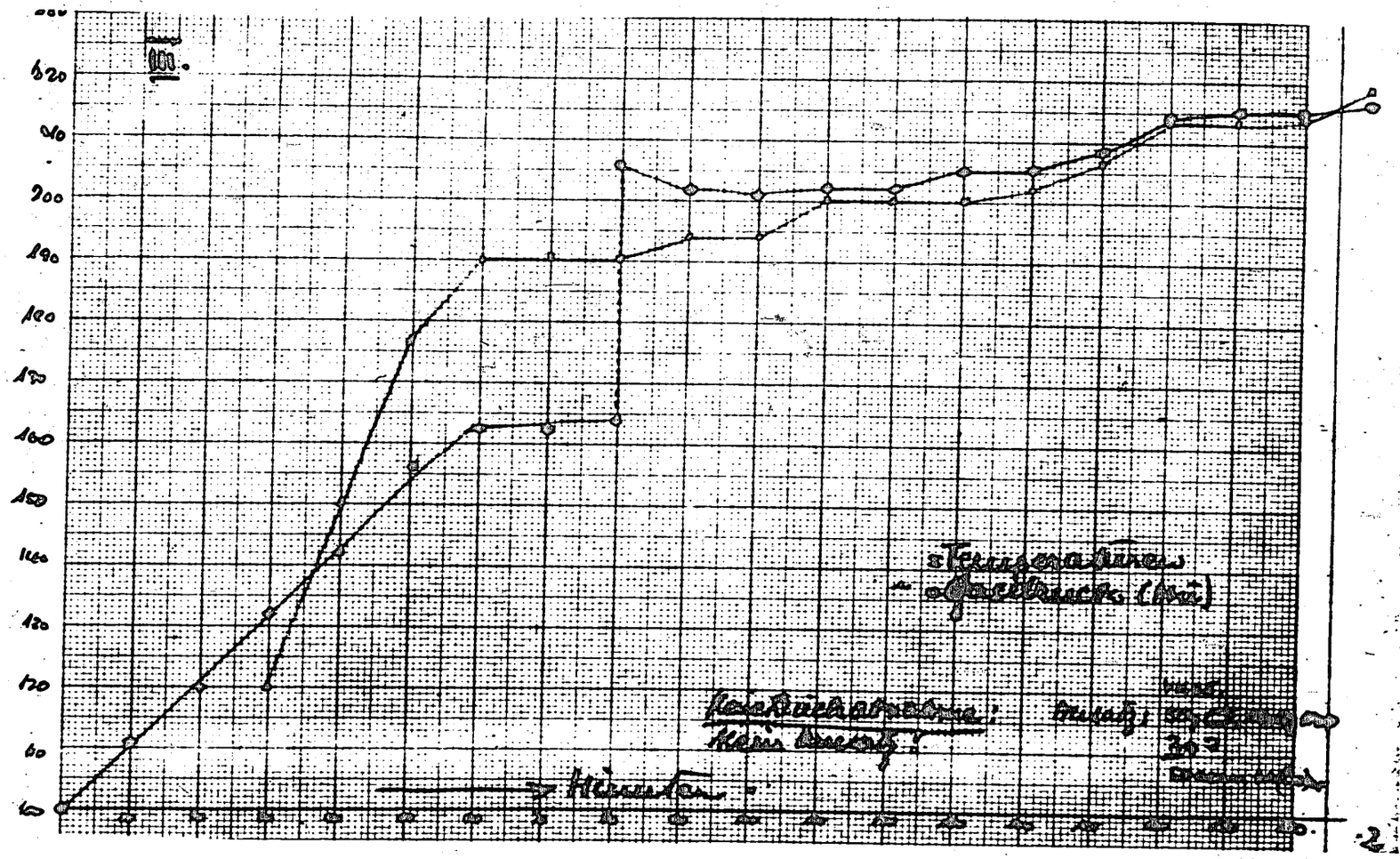
F) Tabelle IV. Hier wurden frühere Versuche über die Aktivierung von Brom durch Quecksilbercyanid bei der Adipinsäuresynthese noch einmal aufgegriffen. (Siehe Bericht).

Eine Aktivierung der Reaktion durch Quecksilbercyanid konnte nicht festgestellt werden.

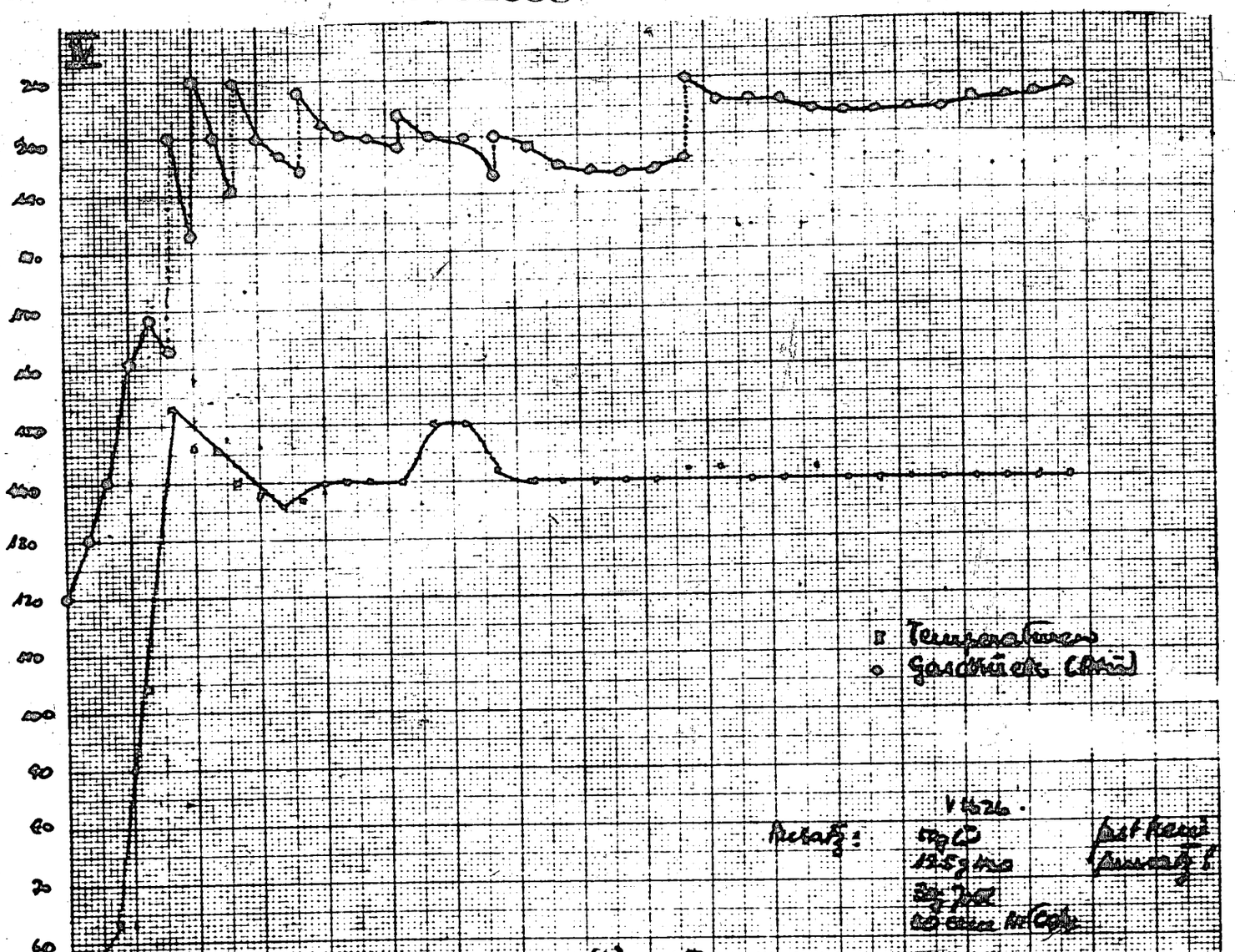

1
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
Minuten
Blaue Kurve (R) = Temperatur
rote Kurve (o) = Gasdruck (bei den Stufen nachgeprüft)
V 1620
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a Rhein.
DIN-Format A4 z (210 × 297 mm)

208001533




°C
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
60
Minuten
Temperatur
Kesselwasser
Kesseldruck (atü)
Kesseldruck:
Kesselwasser:
Druck:
Wasser
Dampf

2080016635



3