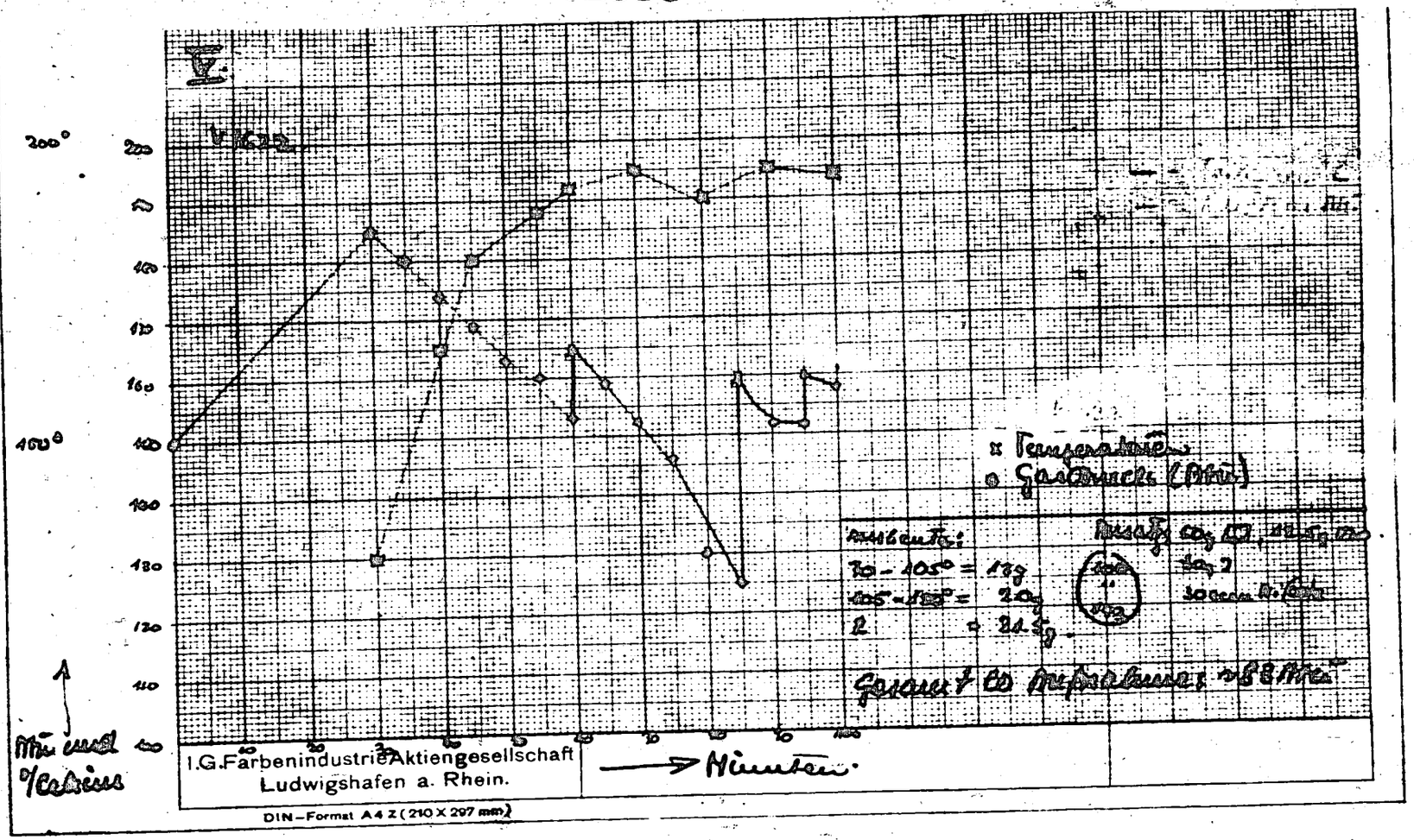

200°
100°
Min und °Celsius
→ Minuten.
× Temperatur
○ Gasdruck (Pfeil)
Ausgang:
70 - 105° = 13g
105 - 115° = 20g
Σ = 21 Std.
Gasdruck CO2 CO, H2, CH4
H2
30 ccm Hg
Gasdruck CO2 Anfang 58 mm
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A4 Z (210 X 297 mm)

4

Tabelle I

Tabelle B

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum; 1942	Katalysatoren:	Eingesetztes Tetrahydrofuran g	Eingesetztes Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	Kalt aufgepresst Atü. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atü.	Ausbeute an Valeriansäure %	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart	% Fe im Rohaustrag	Bemerkungen; Zusatz von Propargylalkohol zur Verhinderung der Korrosion
1	1820	20.8.	2 g Jod 2,5 ccm Propargylalkohol 5 g Ni-Grieß	50	12,5	260	6	80	1[illegible]	257	etwa 45	40	V4A Schü-Bo 250 ccm		Überall totaler Umsatz
2	1827	"	" + "	50	12,5	260	6	80	200	225	"	"	"	1,02	208001637
3	1826	"	" ohne "	50	12,5	260	6	80	200	229	"	"	"	1,70	
4	1837	24.8.	" " "	50	12,5	260	6	80	200	110	"	"	"	1,91	
5	1838	"	" + 2,5 ccm Prop.Alk.	50	12,5	260	6	80	200	2[illegible]	"	"	"	1,35	
6	1837a	25.8.	" ohne "	50	12,5	260	6	80	200	211	"	"	"	1,46	
7	1838a	"	" + 2,5 ccm "	50	12,5	260	6	80	200	280	"	"	"	2,31	
8	1841	26.8.	" + "	50	12,5	260	6	80	200	80	"	"	"	0,74	
9	1842	"	" ohne "	50	12,5	260	6	80	200	83	"	"	"	1,08	
10	1854	31.8.	3 g Jod " " 6 ccm $Ni(CO)_4$	50	12,5	260	6	80	200	301	"	"	"	2,73	
11	1858	"	" + 3 ccm "	50	12,5	260	6	80	200	224	"	"	"	1,03	Durchschnittswerte:
12	1857	30.8.	" ohne "	50	12,5	260	6	80	200	185	"	"	"	2,21	m. 5 % Propargylalkohol
13	1856	"	" + 3 ccm "	50	12,5	260	6	80	200	84	"	"	"	0,96	4 Vers.: Fe-Gehalt = 1,31 %
															ohne Propargylalkohol
															4 Versuche: 1,54 % Fe-Gehalt
			Korrosion eines Ag-Bleches												
14	1586	6.3.	6 g Jod 3 ccm $Ni(CO)_4$ Ag-Blech	50	12,5	260	8	80	200	233	60	14	Fe-Bombe 250 ccm		Ag-Bleche vor dem Versuch: 4,7397 g nach dem Versuch: 0,9869 g Vollkommen mit einer dicken Kruste von AgJ überzogen, abgelöst.

Tabelle II

Tabelle C

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Datum: 1942	Katalysatorem:	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Valeriansäure 200 mm %	Ausbeute an Säureanhydriden + Val. Lakton	Ausbeute an Adipinsäure in d. Th.	Bombenart	Gasanalyse CO_2 %	CO %	H_2 %	Bemerkungen: Versuche in Platin-Schüttelbombe
1	1543	20.2.	3 g J 7 ccm $Ni(CO)_4$	50	12,5	250	6	50	190	113	43 %	5 %	50	Pt-Bombe Nr. 85	35	54	0,5	Nur Spuren Fe nachweisbar
2	1549	23.2.	2 g J 0,5 " "	50	12,5	250	6	30	200	65	s. wenig	s. wenig	s. wenig	"	12,4	82	0,5	Mit wenig $Ni(CO)_4$ in Pt-Bombe
3	1549a	25.2.	" " "	50	12,5	270	7	50	200	undicht	"	"	"	"	-	-	-	
4	1549b	26.2.	" " "	50 Butandiol-1,4	12,5	270	7	50	200	107	"	"	"	"	12	82	0,5	gering. Ums. CO_2-Bildung
5	1564	28.2.	" " "	70	-	270	7	50	195	159	28	0,5	9	"	40	46	0,5	
6	1567	2.3.	2 g J 0,1 ccm "	70	-	270	7	50	200	53	14	1	6,5	"	18	71	0,5	
7	1571	3.3.	" " "	70	-	290	7	50	200	15	starke	Zersetz.		"	70	50	0,5	Bei 290° ist starke Verkohlung des Versuches eingetreten
8	1680	12.3.	2 g J 5 g Pd schwarz	50	12,5	270-280	11	70	200	37	etwas deutl.	-	nachweisbar	"				Statt Nickel Palladium
9	1600a	13.3.	" " "	50	12,5	270	8	70	200	47	deutl. nachweisbar	-	s. wenig $F_{Pk.} = 140°$		31	66	1,2	" " "

Tabelle IIIa

Tabelle D

Fd. Nr.	Vers. Nr.	Datum: 1943	Katalysatoren:	Eingas. Tetrahydrofuran g	Eingas. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart		Bemerkungen: Nickelfreie Versuche
1	1885	9.9.42	5 g Cu Cl, 5 g NH_4Cl	50	12,5	160	8	80	200	34	0	V4A Schüttelbombe 250 ccm		kein Umsatz
2	1888	"	5 g Cu Cl, 5 g NH_4Cl	50	12,5	250	"	80	200	17	0	"		"
3	2168	15.2.	45 ccm Nickelwandlösung	50	"	80–100	15	120	200	37	0	"		"
4	2170	15.2.	10 g $Al Cl_3$, 5 g Cu Cl	50	15 ccm HCl konz.	80	18	80	200	26	0	"		"
5	2171	15.2.	10 g $Al Cl_3$, 5 g Cu Cl	50	"	140	12	80	200	5	0	"		"
6	2172	15.2.	10 g $Al Cl_3$, 5 g Cu Cl	50	"	200	18	80	200	8	Verharzung	"		"
7	2179	18.2.	10 g $Zn Cl_2$, 5 g Cu Cl	60	-	100	8	80	200	0	0			"
8	2180	18.2.	10 g $Zn Cl_2$, 5 g Cu Cl	60	-	200	16	80	200	0	Verharzung			"
9	2181	18.2.	10 g NH_4F, 5 g B_2O_3	60	-	150	112	80	200	0	0			"
10	2186 2187 2188	24.2.	16 g BiJ_3	60	-	150 220 250	12	80	200	0	0			"
11	2189	24.2.	15 g $Sn Cl_2$	60	-	180	12	80	200	17	0		Polymerisation	"
12	2190	24.2.	15 g $Sn Cl_2$	60	-	250	12	80	200	20	0		starke Polymerisation	"
13	2202	4.3.	8 g Al-Pulver, 3 g Hg	60	-	150	12	80	200	16	0			"
14	2203	4.3.	8 g Al-Pulver, 3 g Hg	60	-	220	12	80	200	13	0			"
15	2204	4.3.	8 g Al-Pulver, 3 g Hg	60	-	280	12	80	200	0	0			"
16	2205	4.3.	10 g SnO_2	60	-	150	12	80	200	0	0			"
17	2206	4.3.	10 g SnO_2	60	-	280	12	80	200	9	0			"
18	2213	4.3.	Methanolkontakt Leuna 10 g (Bezeichnung Leuna 1)	60	10	150	12	80	200	25	0			"
19	2214	4.3.	"	60	10	200	12	80	200	5	0			"
20	2215	4.3.	"	60	10	200	12	80	200	5	0			"

208001639

Tabelle III

Tabelle B

fd. Nr.	Vers. Nr.	Datum: 1942/43	Katalysatoren:	Eingas. Tetrahydrofuran g	Eingas. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Val.Sr. + Val.Lakt.	Ausbeute an Säureanhydriden	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart		Bemerkungen: 208001640
1	1566	2.3.	40 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	320	8	40	287	3	0	0	0	V2A-Bombe 1 Liter		Halogenfreie Versuche !!
2	1569	3.3.	"	250	"	320–330	7	80	312	30 Zun.	0	0	0	"		Butandiol weitgehend in [O] I überge
			Butandiol-1,4													
3	1575 1580	4.3.	2 g Bi-Pulver	250	–	330	10	80	300	60 Zun.	0	0	0	"		
4	1587	7.3.	30 g Ni-Griess 2 g Bi-Pulver	250	–	330	8	60	238	78 Zun.	0	0	0	V4A-Roll 1 Liter		
5	1584	7.3.	40 ccm $Ni(CO)_4$	250	–	330	9	80	318	2 Zun.	0	0	0	Cu-Rollbombe 1 Liter		
6	1588	9.3.	30 g Ni-Griess 50 g Kont.Dr.Daimiller	250	–	330	10	60	268	68 Zun.	0	0	0	"		
7	1570	3.3.	50 g Molybdänkontakt (S.Weber)	250	–	320	7	60	225	60 Zun.	0	0	0	"	Bombe noch stark Ni-haltig	
8	1591	10.3.	40 ccm $Ni(CO)_4$ 10 g Zn-Staub	200	–	330	7	60	310	100 Zun.	0	0	0	"		
9	1597	11.3.	40 ccm $Ni(CO)_4$ 10 g Cu CN	200	–	330	7	60	275	3 Zun.	0	0	0	"	vielleicht ganz geringer Umsatz	
10	1602	13.3.	40 ccm $Ni(CO)_4$ 10 g Ni CN	200	–	330	8	60	275	30 Zun.	0	0	0	"		S.a. V. 1665, 1666, 1667, 1668, 1690,
11	1604	16.3.	40 ccm $Ni(CO)_4$ 20 g $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$	200	–	330	8	60	305	20 Zun.	sowenig	0	0	"		
12	2050	3.12.	20 g Ni aus $Ni(CO)_4$ 5 g Tellur (met)	200	–	280–300	16	80	250	–	0	0	0	"		
13	1941	30.9.	20 g Ni-Acetat	200	50	160–280	16	80 1:1	325	–	0	0	0	Fe Rollbombe 1 Liter		
14	1932	24.9.	220 g Ni-Carbonat 20 g γ-Valerolacton	200	50	210–220	10	$CO:H_2$ 80:80	230	–	0	0	0	Cu-Bombe 1 Liter	Ebense Versuch 1932a	
15	1933	24.9.	20g Ni-Carbonat 20 g γ-Valerolacton	200	50	260–280	29	80:80	340	–	0	0	0	"		
16	1936	28.9.	20 g Ni-Carbonat 20 g Adipinsäure	200	50	220–250	12	80:80	240	–	0	0	0	"		
17	1937	28.9.	20 g Ni-Carbonat 20 g Adipinsäure	200	50	180–280	38 1	80	300	–	0	0	0	"		

Tabelle IV

Tabelle E

Vers. Nr.	Datum: 1942	Katalysatoren	Einges. Tetrahydrofuran g	Einges. Wasser g	Temp. Bereich °C	Vers. Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchstdruck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Val.Sr. + Val.Lakt.	Ausbeute an Säureanhydriden	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart	Bemerkungen:
1521	13.2.	25 g Ni-Phthalocyanin 11 g BiOJ	200	50	270-275	6	50	207	8	-	-	-	V4A Schüttelbombe 250 ccm.	208001641
1523	14.2.	50 g Ni-Phthalocyanin 11 g BiOJ	200	50	270	8	50	186	-	-	-	-	"	
1524	14.2.	25 g Ni-Phosphat 11 g BiOJ	200	50	270	9	50	113	-	-	-	-	"	
1557	25.2.	25 g Ni-Phosphat 11 g BiOJ 2 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	270	8	50	222	-	-	-	-	"	
1527	16.2.	5 g Ni-Nitrat 2 g Jod	50	12,5	260	7	50	200	55	sehr wenig	Umsatz	-	Schü Bombe V-A 250 ccm	
1528	16.2.	10 g Ni-Nitrat 2 g Jod	50	12,5	260	7	50	200	51	sehr wenig	Umsatz	-	"	
1520	12.2.	4 g Ni-Griess 2 g Jod 2 g As_2O_3	50	12,5	260	7	50	200	115	recht geringer Umsatz		-	"	Andere Aktivatoren
1529	13.2.	4 g Ni-Griess 2 g Jod 0,2 g As_2O_3	50	12,5	260	6	50	200	30	"	"	-	"	Arsen keine Aktivierung
1576	4.3.	11 g BiOJ, 2 ccm $Ni(CO)_4$ 50 g Mo-Kontakt	200	50	270	7	50	200	32	11 %		9,5	Ro.Bo.12 V4A	Mo-Kont. = Mo + Mo_2O_3 auf K-strängen; aus ammon. Ammonmolybdatlösung 800°
1555	24.2.	11 g BiOJ 2 ccm $Ni(CO)_4$ 34,5 g Wo-Kontakt	200	50	270	7	50	200	40	7 %		11	"	Wo-Kont. 2 % Wo auf K-strängen aus Sulfowolframat bei 800-1100° rede
1556	24.2.	11 g BiOJ 2 ccm $Ni(CO)_4$ 1 g H_2PtCl_6	200	50	270	8	50	220	33	5,7 %		15,1	"	
1558	25.2.	11 g BiOJ 2 ccm $Ni(CO)_4$ 1 g $PdCl_2$	200	50	270	8	50	210	81	19 %		22	"	
1563	27.2.	11 g BiOJ 2 ccm $Ni(CO)_4$ 1 g $PdCl_2$	200	50	270	8	50	178	30	4 %		11,2	"	
1581	5.3.	11 g BiOJ 2 ccm $Ni(CO)_4$ 4 g Pd schwarz	200	50	270	8	50	196	66	16 %		11,8	"	
1542	20.2.	11 g BiOJ, 2 ccm $Ni(CO)_4$ 2 g Pd schwarz	200	50	270	6	50	197	-	-		-	"	

Tabelle V

Nr.	Vers.-Nr.	Datum 1943	Katalysatoren:	Eingew. Tetrahydrofuran g	Eingew. Wasser g	Temp.-Bereich °C	Vers.-Zeit Std.	kalt aufgepresst Atm. CO	Höchst-Druck Atm.	Druckabnahme Atm.	Ausbeute an Val.Ac. + Val.Ls	Ausbeute an Säureanhydriden	Ausbeute an Adipinsäure in % d.Th.	Bombenart		Bemerkungen Versuche mit: Brom ; $Hg(CN)_2$-Zusatz ; Bi-Zusatz
1	1595	11.3.	20 g Brombenzol 16 ccm $Ni(CO)_4$	200	30	280-285	9	80	220	150	42 %		25	V4A 1 Ltr. Rollbomben		
2	1595a	12.3.	20 g Brombenzol 16 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	280	11	80	220	62	35 %		24	"		
3	1601	13.3.	20 g Brombenzol 40 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	280	9	100	280	0	25 %		19	"	Rückstand stark verschmiert	Weitere Steig. der $Ni(CO)_4$-Lösung erhöht n. die Ausbeute
4	1601a	16.3.	20 g Brombenzol 40 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	280	7	80	227	20	23 %		16	"		
5	1605 1605a	17.3.	20 g Brombenzol 16 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	280	7	80	206	0	17 %		15,5		auch bei 260° nicht andere	
6	1610 1614a	20.3.	20 g Brombenzol 16 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	280	7	80	222	81	24 %		19			
7	1608	19.3.	20 g Brombenzol 16 ccm $Ni(CO)_4$ 0,5 g Bi-Pulver	200	50	280	7	80	210	46	29 %		15		Wismut praktisch keine Aktivierung	
8	1613	20.3.	20 g Brombenzol 10 ccm $Ni(CO)_4$ 0,2 g $Hg(CN)_2$	200	50	280	7	80	235	40	24 %		16		+ $Hg(CN)_2$	
9	1603	16.3.	30 g Ni-Griess 20 g Brombenzol	200	50	280	12	80	230	90	31 %		10			
10	1596	11.3.	10 g Ni-Griess 20 g Brombenzol 0,2 g $Hg(CN)_2$	200	50	280	10	80	200	57	24 %		15		+ $Hg(CN)_2$	
11	1612	20.3.	5 g Brombenzol 4 ccm $Ni(CO)_4$	50	12,5	280	7	50	200	38	30 %		13			
12	1611	20.3.	5 g Brombenzol 4 ccm $Ni(CO)_4$ 0,1 g $Hg(CN)_2$	50	12,5	280	7	50	220	18	23 %		10		+ $Hg(CN)_2$	
13	1606	17.3.	20 g Brombenzol 20 g $NiCl_2$ 16 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	280	7	80	214	14	17 %		17			
14	1606a	18.3.	20 g Brombenzol 20 g $NiCl_2$ 16 ccm $Ni(CO)_4$	200	50	280	7	80	200	2	13 %		14			

2078-209
30/4.03

2090001543

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ludwigshafen am Rhein

Wissenschaftliche Zetko 1944

Referat Ludwigshafen

(Dr. Hopff, Dr. v.Schickh und Dr.Stochdorph)
Z.K.-Laboratorium Z

über

Nitroalkylene und ihre Umsetzungen

22. April 1944

I.G.Farbenindustrie A.G.
Z.K.-Laboratorium Z

Ludwigshafen am Rhein, den 22. April 1944
Dr.Sto./Mo.

2050016 44

Nitroalkylene und ihre Umsetzungen.

Polymerisate von ungesättigten Nitroverbindungen sind bis jetzt noch sehr wenig untersucht worden. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, dies nachzuholen. Das war um so reizvoller, als aus der Arbeit von Wieland und Sakellarios, Ber. 52, 901 bekannt war, daß Nitroäthylen sich leicht polymerisiert. Allerdings sind die in der Literatur angegebenen Methoden zur Herstellung der Nitroalkylene technisch wenig interessant und mußten daher weiter ausgearbeitet werden.

Auch wir verwenden als Ausgangsprodukte die Nitroalkohole. Zur Darstellung des Nitroäthanols wurde die Anlagerung von 1 Mol Formaldehyd an Nitromethan nach Gorski und Makarov, Ber. 67, 996 benutzt. Das Verfahren wird zweckmässig so abgeändert, daß man Nitromethan auf 60-70° erhitzt, dann Kaliumcarbonat zufügt und den Paraformaldehyd in kleinen Anteilen zugibt, sodaß das Gemisch dauernd im Sieden bleibt. Nach Beendigung der Formaldehydzugabe wird noch 10 Minuten nacherhitzt und das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen sorgfältig neutralisiert; ein Überschuß an Säure oder Alkali bewirkt leicht schon während der Destillation Dehydratation des Nitroäthanols und spontane Polymerisation des gebildeten Nitroäthylens. Vorteilhaft neutralisiert man mit Schwefelsäure, deren Überschuß durch Bariumcarbonat entfernt werden kann.

Nitroäthanol stellt eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 89 - 90°/4mm, 93-94°/6 mm dar.

Durch Abspaltung von Wasser aus Nitroäthanol nach üblichen Methoden erhält man Nitroäthylen, ein gelbliches Öl, das die Augen stark reizt. Zweckmässig arbeitet man in Gegenwart von Polymerisationsverhinderern, um die spontane Polymerisation des Nitroäthylens zu verhindern.

Nach dem gleichen Verfahren wurde aus Nitroäthan und 1 Mol Formaldehyd 2-Nitro-1-propanol dargestellt. Dagegen bietet die Darstellung von 1-Nitro-2-propanol aus Nitromethan + Acetaldehyd keine besondere Schwierigkeit, da diese beiden Verbindungen sich im allgemeinen nur im Verhältnis 1:1 kondensieren. 2-Nitro-1-propylen siedet bei 53-54°/80 mm, 1-Nitro-2-propylen bei 43°/15 mm, beide Produkte sind ebenfalls hellgelbe Öle, die die Augen stark reizen.

Die Polymerisation von Nitroäthylen allein und im Gemisch mit anderen polymerisierbaren Verbindungen liefert Polymerisate, deren Untersuchung nach verschiedenen Richtungen z.Zt. noch im Gang ist. Sehr glatt läßt sich das Nitroäthylen in wässriger Emulsion polymerisieren und liefert dabei schneeweiße Polymerisate.

Sowohl die ungesättigten monomeren Nitroalkylene als auch die polymeren, die nunmehr leicht zugänglich sind, bieten Interesse, insbesondere wegen ihrer Reduzierbarkeit. Es ist auf diese Weise ein Weg gezeigt, Polymerisate mit freien Aminogruppen darzustellen.

Die Nitroolefine geben auch eine ganze Reihe von Anlagerungsreaktionen mit Verbindungen mit labilen H-Atomen, die wir eingehend zu bearbeiten gedenken.

2078-210
30/4.03
210001545

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Ludwigshafen am Rhein

Wissenschaftliche Zetko 1944

Referat Ludwigshafen

(Dr. H. Hopff und Dr. G. Hoffmann)

Z.K.-Laboratorium Z

über

Dichloracetylen

14. April 1944

Bücherei
Z.K.-Laboratorium Z
Weiter- bezw. Rückgabe innerhalb 2 Tagen

210001646

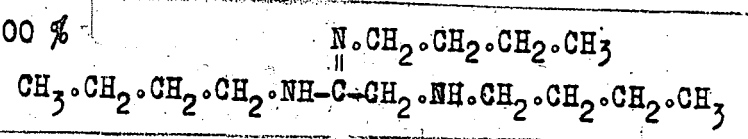
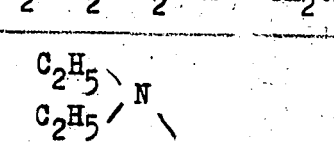
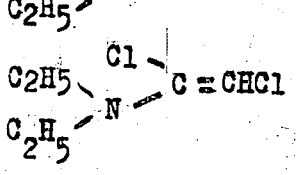
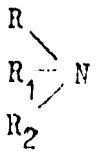
Dichloracetylen.

Im Rahmen eines Kriegsauftrages wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dichloracetylen entwickelt. Es wurde auf dem Wege des D.R.P. 495 787 von Strauß und Kollek gearbeitet, die durch Einleiten von Acetylen in stark alkalische Hypochloritlösung Dichloracetylen erstmalig hergestellt haben. Aus der Reaktionslösung wird das gebildete Produkt dann mit völlig luftfreiem Stickstoff ausdestilliert. Da die Reaktion im erforderlichen Temperaturbereich sehr träge abläuft, muß das Acetylen unter Beimischung von etwas Stickstoff als Leitgas im Gegenstrom zu überschüssiger Chlorlauge im Kreis geführt werden.

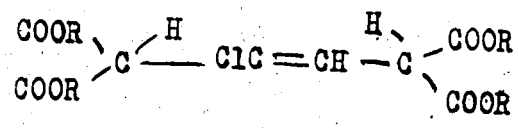
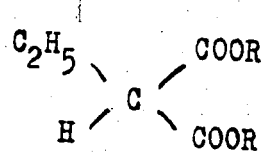
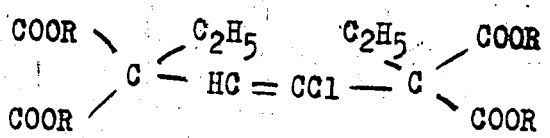
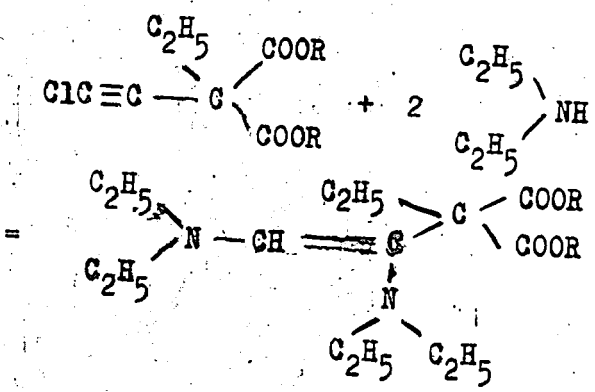
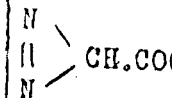
Es ist gelungen, die Ausbeute bis auf über 90 % d.Th., bezogen auf das umgesetzte Acetylen, zu steigern bei Umsätzen von z.Zt. etwa 60 - 70 %; Nebenprodukte wurden bisher nicht festgestellt. Aus Sicherheitsgründen wird das Dichloracetylen nicht in Substanz, sondern in Form seiner Ätherlösung isoliert. Eine Versuchsanlage zur Herstellung von 3 bis 5 Moto ist im Bau.

Das Dichloracetylen ist vermöge seiner stark aktivierten Dreifachbindung und seiner beweglichen Halogenatome zu vielen Umsetzungen befähigt. Eine Zusammenstellung einer Reihe in der Literatur schon beschriebenen Umsetzungen ist in der anliegenden Tabelle zusammengestellt. Weitere Reaktionen werden z.Zt. bei uns bearbeitet, darunter auch solche des Dichlordiacetylens und anderer substituierter Chloracetylene. Auch die Umsetzungen lassen sich durchweg mit der handhabungssicheren Lösung in Äther durchführen.

Aus der Literatur bereits bekannte Umsetzungen mit Dichloracetylen

Umsetzung von Dichloracetylen mit	Reaktionsprodukte	Reaktionsbedingungen	Beispiel	Ausbeuten, Formelbilder
$ClC{\equiv}CCl$	flüssige + <u>feste</u> Polymerisationsprodukte Hexachlorbenzol	Ätherlösung unter Druck auf dem Wasserbad		
NH_3	Ammoniumchlorid + Chloracetonitril	Einleiten von gasförmigem NH_3 in Ätherlösung	$CH_2Cl{\cdot}CN$	gut
$R{\cdot}NH_2$	Amino-amidine	5 Mol Amin + 1 Mol Dichloracetylen in Äther	Butyl- und Isobutylamin	100 % 
	Chlor-bis(alkylamino)-äthylen	3 Mol Diamin + 1 Mol Dichloracetylen in Äther, zum Schluß kochen	Diäthylamin	78 % 
		1 Mol Diamin + ½ Mol Dichloracetylen in Äther in der Kälte	Diäthylamin	
	Quaternäres Ammoniumsalz	überschüssiges Amin	Triäthylamin	
$R.O.Na$	α-ß-Dichlorvinyläther		Natriumäthylat	$RO.ClC{=}CCl.OR$

2100014

Umsetzung von Dichloracetylen mit	Reaktionsprodukte	Reaktionsbedingungen	Beispiel	Ausbeuten, Formelbilder
$CH(COOR)_2$-Na	Chloräthylen-bis-malonester	Überschuß von Dichloracetylen in Äther unter Aufsieden		
	Chloräthylen-bis-äthylen-malonester	4-facher Überschuß an Dichloracetylen, zum Schluß kochen		
	1-Chloracetylen-äthylmalonester-2			
Organo-magnesiumverbindung	Alkyl- und Aryl-chloracetylen	Zutropfen der trocknen Ätherlösung des Dichloracetylens zur Organo-magnesium-Verbindung	Phenylchloracetylen p-Anisylchloracetylen p-Tolylchloracetylen Cyclohexylchloracetylen Dodecylchloracetylen	70 % 52 % 52 % 48 % 40 %
	Addition	8 Tage bei Raumtemperatur in Äther		schlecht

2100048

2078 – 211
30/4.03

211001549

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Ludwigshafen am Rhein

Wissenschaftliche Zetko 1944

Referat Ludwigshafen

(Dr. W. Wolff und E. Eckardt)

Z.K.-Laboratorium Z

über

Kondensationsprodukte aus Lactamen und organischen Säuren

12.April 1944

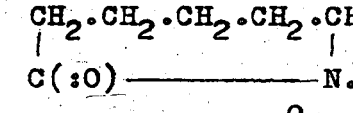
769

Kondensationsprodukte aus Lactamen und organischen Säuren.

Unter dem Zeichen J. 69 117 haben wir ein Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Lactamen, die am Stickstoff ein freies Wasserstoff-Atom tragen, und organischen Säuren zum Patent eingereicht. Bisher wurden von uns die Umsetzung von ε-Aminocaprolactam, α-Pyrrolidon und α-Piperidin mit Essigsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Maleinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid untersucht.

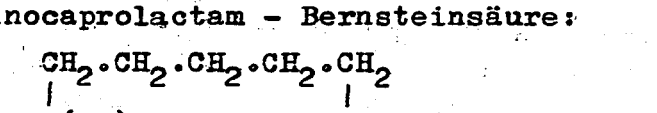
Die Reaktionsprodukte stellen im allgemeinen destillierbare, gut kristallisierende Körper dar.

ε-Aminocaprolactam - Essigsäure:

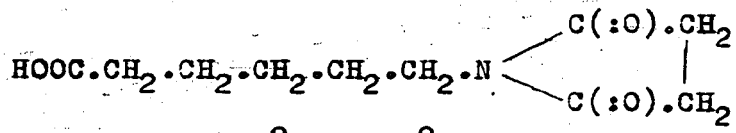


Kp_{2-3}: 112-114°, nicht kristallisierend.

ε-Aminocaprolactam - Bernsteinsäure:



oder



Kp_{1-2}: 245-255°, F. 86°.

Methylester Kp_{2-3}: 202-204°;

Isohexyl-Heptyl-Ester Kp_{1-2}: 234-236°

Anilid: Kp_3: 270-280°. F. 120-122°.

ε-Aminocaprolactam - Phtalsäure:

Kp_{1-2}: 250-253°, F. 107°.

Methylester Kp_2: 217°.

Die Ester dieser sauren Kondensationsprodukte haben Weichmacher-charakter und zeichnen sich durch gute Verträglichkeit u.a. mit Cellulosetriacetat aus. Leider tritt beim Erwärmen mit Triacetat auf höhere Temperatur eine leichte, aber die Verwendung störende Vergilbung auf.

Ob die Kondensationsprodukte irgendwelche medizinische Wirkungen haben, ist bisher nicht untersucht worden.

W. Wrede. gez. Eckardt

Koll

21200[illegible]

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung Lu

Diol-Abteilung

2078-212

30/4.03

Dr. B/Me 26. 1.44

Neuanmeldung.

Wir haben gefunden, daß man Korksäure durch geeignete Behandlung aus 4,4'-Dichlordibutyläther herstellen kann.

Der Weg ist kurz folgender:

4,4'-Dichlordibutyläther wird mit Na-Metall zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt, ein höhermolekularer Oktyläther, wird mit Salpetersäure zu Korksäure oxydiert:

$$Cl - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Cl$$

$$Na - O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - O - Na$$

$$HNO_3 \quad HOOC - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Bis zur Fertigstellung der Beispiele bitten wir Sie, die Annehmbarkeit dieses Weges zu prüfen.

gez. Pesta

Durchschlag

4346-10M-4102
P 0267

4600615

2130153

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Diol-Abteilung

2078-213

30/4.03

Patentabteilung

Herrn Dir.Dr.Holdermann

Dr.Ju/Ke 23.Febr.1944

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden
O.Z. 11 803 (Anmeldung von Trieschmann - Jutz - Reicheneder)

In der Anmeldung wird die Herstellung von -Oxybutyraldehyd aus Butindiol bei Gegenwart von Hydrierkatalysatoren und Wasserstoff beschrieben. -

Es wurde nun gefunden, dass der -Oxybutyraldehyd auch aus Butendiol durch einfache Umlagerung bei niedrigen Temperaturen erhältlich ist, wobei Hydrierkatalysatoren, in geringem Mass auch Dehydrierkatalysatoren umlagernd auf Butendiol einwirken.

Die Umlagerung kann auch bei erhöhtem Druck ausgeführt werden. Man arbeitet zweckmässig in neutralem oder schwach saurem Medium. Als Lösungsmittel kommen Wasser und org. Lösungsmittel, in denen sich das Butendiol löst in Frage. Die Anwesenheit eines Inertgases ist nicht erforderlich.

b.w.

4346-10M-4102
P 0267

Durchschlag

213001653

Beispiel.

100 G.T. Butendiol(-1.4) werden in 200 G.T. Wasser gelöst und mit 10 G.T. eines fein verteilten Nickel-Katalysators 28 Stunden unter Rühren und Rückfluss auf 100° erwärmt. Die Reaktion kommt zum Stillstand, nachdem etwa 50 % Butendiol in -Oxybutyraldehyd umgelagert sind. 9,5 % des Butendiols gehen hierbei in ein hochsiedendes Produkt über, während der Rest als unverändertes Butendiol vorliegt.

Der -Oxybutyraldehyd kann durch Wasserdampfdestillation im Vakuum leicht abgetrennt werden. Spuren Kohlenoxyd wirken zu Beginn des Versuchs stark beschleunigend auf die Reaktion ein.

Als Katalysatoren können die üblichen Hydrierkatalysatoren angewendet werden. Die Wirkung von Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Kupfer-Katalysatoren nimmt in der angeführten Reihenfolge ab. Auf Träger niedergeschlagene Katalysatoren sind den entsprechenden trägerfreien Kontakten in der Wirksamkeit überlegen.

3001554

(9) Miscellaneous

2078

30/4.03

Ludwigshafen

2078-214

<14001655

30/4.03

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung Oppau

Aktennotiz

betr. Herstellung von Dipropylcarbinol aus Buttersäure 92%ig.

Das aus der unreinen, d.h. 92%igen Buttersäure gewonnene Dipropylcarbinol entspricht in seiner Siedeanalyse dem aus reiner Buttersäure durchaus. Es fällt jedoch im Unterschied zu letzterem in einer etwas gelblichen Form an. Im einmaligen Destillationsgang lässt sich die gelbe Verunreinigung entfernen. Das alsdann anfallende Produkt ist gleichwertig mit dem aus reiner Buttersäure.

Dr.Sa/Cp.1c5/H, den 2c.9.43

Ø Hr. Dr.Wiotzel, Cp.
" Dr.v.Leibnitz/Moosbrugger, Cp.
" " Dürr, Cp.
" " Kroheler I., Cp.

781-50M-421
P/0267

Durchschlag

2078-215

IG. LUDWIGSHAFEN
Technische Versuchsgruppe
Lu 104a

215001656

B E R I C H T

über die Tagung der Destilliertechnischen Kommission
am 2. u. 3. Mai 1944
in Schkopau.

1) Azeotropische Destillation von Butadien und Butylenen. — Dr. Broich, Schkopau.

Das aus der Polymerisation kommende Rückbutadien ist mit Butylen und seinen Isomeren angereichert. In diesem Gemisch ist die Trennung durch Destillation zwischen Butadien und α-Butylen am schwierigsten, da bei einem Siededruck von 760 mm Hg nur eine Siedediffernz von 1° besteht. Es wurden nun Zusatzkomponenten gesucht, die mit dem α-Butylen ein Azeotrop bilden und als solches vom Butadien abdestilliert werden können. Die beste Wirkung zeigt Methylamin, welches eine Siedediffernz von 4° ergibt und jetzt im Betriebsverfahren benutzt wird. Die Aufarbeitung des erhaltenen Gemisches Butylen-Methylamin muss dann, da es azeotrop ist, durch Extraktion geschehen.

2) Neue Gesichtspunkte bei der Destillation mit Zusatzkomponenten. — Dr. Klar, Wolfen-Farben.

Im Gegensatz zum Grundgedanken des Referates 1) wählt Prof. Jost, auf den die im folgenden angeführten Entwicklungsarbeiten zurückgehen, den Zusatzstoff so aus, dass der Dampfdruck einer Komponente des Gemisches wesentlich verändert und die Trennung dadurch ermöglicht wird. Ein Azeotrop entsteht hierbei nicht; im Gegenteil kann dieses, wenn es schon vorhanden ist, aufgehoben werden. Vorbedingung hierfür ist das Auftreten einer starken Mischungswärme. Die Auswahl der Zusatzkomponente wird durch die Beobachtung des Entmischungspunktes erleichtert. Hierfür gibt Prof. Jost folgende Regel an: Die negative Mischungswärme der Zusatzkomponente mit den einzelnen Gemischpartnern ist proportional der absoluten Temperatur ihrer Entmischung und ist ein Maß für die Trennbarkeit bei der Destillation. Folgende Beispiele wurden angeführt:

1) Das bei der Aromatisierung auftretende Gemisch n-Heptan-Toluol hat zwar 11,6° Siedediffernz, ist aber wegen des stark nicht-idealen Verlaufes der Gleichgewichtskurve durch Destillation sehr schwer zu trennen. Zusatz von Anilin im Verhältnis 1:1 ergibt eine leichte Trennung.
2) Benzol und Cyclohexan haben eine Siedediffernz von wenigen zehntel Grad und sind ausserdem azeotrop. Der Zusatz von Anilin ermöglicht auch hier die Trennung durch Destillation.

3) Der azeotrope Punkt des Gemisches Salpetersäure-Wasser kann durch Zusatz von verschiedenen Salzen infolge Doppelsalzbildung und Hydratation in seiner Lage sowohl zu höheren wie zu niederen Konzentrationen verschoben werden.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die vollständige Wiederabtrennung der Zusatzkomponente von den Gemischbestandteilen sehr schwer ist und dass bei deren Weiterverwendung stets mit Spuren des Zusatzstoffes gerechnet werden muss.

3) Bemerkungen zur Konzentration der Schwefelsäure. Obering Dr Lüder, Lu.

Im technischen Großverfahren der Salpetersäureherstellung wird als Zusatzkomponente zur Ueberbrückung des azeotropen Punktes Schwefelsäure verwendet. Das dabei entstehende Gemisch Schwefelsäure-Wasser wird durch Destillation aufgearbeitet. Es wird über die dabei auftretenden Probleme berichtet. Einzelheiten sind aus dem Bericht Nr. 227 der Technischen Versuchsgruppe Lu. zu ersehen.

4) Thermische Eigenschaften von Vielstoffgemischen und ihre empirische Ermittlung aus Versuchswerten für Einzelstoffe. Dipl.-Ing. Große, Auschwitz.

Der Vortragende gibt einen Ueberblick über die in Kürze beim VDI erscheinende "Arbeitsmappe für Mineralöleingenieure", die alle wesentlichen Unterlagen und Untersuchungsmethoden enthält, die bei der Trennung von Mineralölen gebraucht werden.

5) Modellähnlichkeitsbetrachtungen bei Füllkörpersäulen. Dr Matz, Höchst

Die theoretische Betrachtung des Destillationsvorganges in Füllkörpersäulen ergibt folgende Gesetzmässigkeit: Die Trennwirkung verschiedener Schüttsäulen ist dann gleich, wenn das Produkt h · O konstant ist, wobei h die Höhe der Füllung und O die Oberfläche der Füllkörper in 1 cbm, gemessen als qm/cbm, bedeutet.

6) Möglichkeiten der Leistungssteigerung von Destillierkolonnen durch Anwendung einer Formel zur Bestimmung der Zulaufhöhe und durch die Einführung variabler, gegen den Kolonnenkopf wachsender Bodenabstände. Dr. Klar, Wolfen-Farben.

Das Referat bringt eine Zusammenstellung über Näherungsrechnungen für Destillationsprobleme, die bisher vorzugsweise in Veröffentlichungen amerikanischer Autoren angewandt wurden. Diese gelten jedoch nur für ideale Gemische. Die rechnerische Behandlung nichtidealer Mischungen mit starken Mischungswärmen wird erläutert. Einzelheiten sind aus dem Bericht Dr. Klar, Wolfen-Farben, 1944, zu ersehen.

215001658

7) Belastungsversuche an Glockenbodenkolonnen mit Canzlereinsätzen. — Dr. Hillemann, Hüls.

In Hüls wird zur Trennung des Gemisches Aethylbenzol - Diaethylbenzol eine Kolonne von 1100 mm ∅ mit 42 Glockenböden benutzt, die mit Raschig-Zwischenschichten als Spritzerfang ausgerüstet ist. Der Vergleich mit der gleichen Kolonne in Schkopau ohne Raschig-Einbauten ergab, dass Hüls eine Leistungssteigerung von 57 % gegenüber Schkopau erzielt hat. Allerdings beträgt der Druckverlust nach Einbau der Zwischenschicht etwa 200 mm Hg mehr. Selbst wenn die Schkopauer Zahl nur dem durchschnittlichen Betriebszustand entspricht und die Kolonne hierbei noch nicht maximal belastet ist, so zeigen die Ergebnisse von Hüls in gleicher Weise wie frühere Messungen an anderen. Stellen die eindeutige Ueberlegenheit der Destillierkolonne mit eingebautem Spritzerschutz.

8) Bericht über die Wirkungsweise der Bitterfelder Abschirmkolonnen im Vergleich zu anderen Bauarten. — D.I. Eberhardt, Bitterfeld.

Bitterfeld berichtet über ein neues Modell eines Destillierbodens, der als Düsenboden mit Flüssigkeitsabscheider ausgebildet ist. Bitterfeld gibt an, dass dieser Boden im Gegensatz zu den üblichen Glockenböden, deren Verstärkungsverhältnis nach Kirschbaumschen Messungen bei sehr kleinen und sehr grossen Gehalten an Leichtersiedendem schlecht ist, in diesen Konzentrationsbereichen besonders gut trennt.

9) Erfahrungen mit Bamag-Kittel-Hordenböden bei Destillationen unter sehr niedrigem Druck. — D.I.Himmelhan, Lu.

Die Messungen am Bamag-Kittel-Hordenboden von 400 mm ∅, der ebenfalls ein Düsenboden ist, zeigen, dass dieser Boden in seiner Trennwirkung sehr stark von der Flüssigkeitsbelastung und dem herrschenden Strömungszustand der Bodenflüssigkeit abhängig ist. Von Vorteil bei der Verwendung in Vakuumdestillationen ist sein geringer Druckverlust. Einzelheiten enthält der Bericht Nr. 234 der Techn.Versuchsgruppe Lu.

10) Aufbau und Leistung einer mit 50 Bamag-Kittel-Doppelhorden ausgerüsteten Kolonne 1200 mm ∅. — Dr. Trebitz, Griesheim.

Griesheim hat ähnliche Erfahrungen an Bamag-Kittel-Kolonnen von 1200 mm ∅ mit 103 Böden gemacht. Dabei wurde die Strömung der Flüssigkeit auf den Böden durch darauf geschüttete Raschigringe verbessert.

11) Betriebserfahrungen mit Flachglockenböden. — Dr. Sigwart, Leverkusen.

Leverkusen gibt eine Zusammenstellung über die bisherige Verwendung und Bewährung der dort entwickelten Flachglocke. Diese stellt eine Vereinfachung der üblichen Glocke dar und bringt bei sehr guten Trenneigenschaften eine Raum- und Werkstoffersparnis mit sich.

12) Versuche an einem Doppelsiebboden mit und ohne Flüssigkeitsabscheidung und Anwendung der gewonnenen Ergebnisse auf großtechnische Anlagen in Leuna. D.I.Günther, Leuna.

Leuna hat einen neuen Boden gebaut, der aus zwei in 2 mm Abstand übereinander liegenden Siebplatten mit versetzten Löchern besteht. Im Gegensatz zum einfachen Siebboden läuft diese neue Bodenform bei kleiner Belastung nicht leer. Die Trenneigenschaften sind gut, insbesondere wenn noch ein Spritzerschutz verwendet wird; der Druckverlust bewegt sich in der auch sonst üblichen Größe.

13) Automatische Steuerung von kontinuierlich arbeitenden Kolonnen. D.I. Eberhardt, Bitterfeld.

Der Referent weist darauf hin, dass die Regelung durch einen Temperaturfühler dann am wirksamsten ist, wenn die Meßstelle in die Zone der größten Temperaturänderung gelegt wird, bei der Destillationskolonne also im allgemeinen zwischen die mittleren Böden. In der Diskussion stellt Leuna dagegen fest, dass die jetzt fast allgemein verwendeten Widerstandsthermometer so genau sind, dass wieder die Kopftemperatur gemessen und geregelt werden kann. Das hat den Vorzug, dass Meß- und Regelstelle beieinander liegen und keine Verzögerung des Regelvorganges und damit Ueberregeln oder Pendeln eintritt. Leuna bemerkt weiter, dass viele Großkolonnen sehr erfolgreich ohne Regelung betrieben werden, wenn nur der Heizdampf, die Zulaufmenge und das Rücklaufverhältnis konstant gehalten werden. Bei Kolonnen, die erhebliche Betriebsschwankungen aufnehmen müssen und insbesondere bei Raschigkolonnen hat sich in Leuna das "Ueberkreuzregeln" bewährt. Hierbei wird der Blasenablauf nach der Kopftemperatur und der Heizdampf entsprechend dem Flüssigkeitsstand in der Blase geregelt.

14) Neue Ergebnisse auf dem Laborkolonnengebiet. Dr. Sigwart, Leverkusen.

Auf dem Gebiet der Laborkolonnen ist es gelungen, mit den Herstellerfirmen eine Verabredung über deren Produktionsprogramm zu treffen, sodass nur noch wenige, aber leistungsfähige Bauarten hergestellt werden und zwar folgende:

1) Drehbandkolonnen	Lieferfirma	Feddeler, Essen
2) Füllkörperkolonnen	"	Pfeiffer, Wetzlar
3) Drehbandkolonnen für Vakuum	"	" "
4) Podbielniak-Kolonnen (Spiralschlange)	"	Haage, Mülheim/Ruhr.
5) Leuna-Kolonne	"	Hallesche Laborapparate-Gesellschaft
6) Bodenkolonne	"	Schott, Jena und Greiner und Friedrichs, Stützerbach.

2150018

15) Die Entwicklung und Anwendung der rotierenden Kolonne. — Dr. Klar, Wolfen-Farben.

Die rotierende Kolonne, Bauart Prof. Jost, hat gute Ergebnisse gezeigt und soll nach inzwischen erfolgter gründlicher konstruktiver Durchbildung in vermehrtem Maße eingesetzt werden. Einzelheiten enthält der Bericht von Dr. Klar, Wolfen-Farben, 1944.

16) Zirkulationskolonne Bitterfeld — OI. Röcke, Bitterfeld.

In Bitterfeld wurde ebenfalls eine Kolonne mit rotierendem inneren Bodensystem entwickelt. Während im Gegensatz zu Wolfen die Gebläsewirkung (Wärmepumpe) stärker ist, sind die Werte für die Trenneigenschaften schlechter.

17) Arbeiten zur Normung im Kolonnenbau. — Dr. Pfaff, Lu.

Als Grundlage für alle Diskussionen und Entscheidungen über die Vereinheitlichung auf dem Gebiete der Destillierkolonnen wurde eine umfangreiche Zusammenstellung über die bisher angewandten Kolonnendurchmesser, Bodenabstände und die Arten der Bodenbefestigung gegeben. Die Einzelheiten hierüber sind dem in Kürze herauskommenden Bericht zu entnehmen.

Dr. L ü d e r .

Lu., 16. Mai 1944.

2078-216
30/4.03

G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

216001661

Unser Zeichen: O.Z.14 850 Lu/T
Ludwigshafen a.Rh., den 5.Juli 1944

Verfahren zur Wiedergewinnung von Metallen bei katalytischen Verfahren.

Bei Verfahren, die unter Anwendung von Kohlenoxyd und in Anwesenheit Metallcarbonyle bildender Metalle oder ihrer Verbindungen als Katalysatoren ausgeführt werden, insbesondere von Metallen der achten Gruppe, treten häufig Verluste an den wirksamen Metallen oder ihren Verbindungen dadurch auf, dass die Metalle mit den erhaltenen Erzeugnissen Verbindungen bilden, die sich im Umsetzungsgut lösen und bei der Aufarbeitung nicht leicht abzutrennen sind.

Es wurde nun gefunden, dass man die in den Syntheseerzeugnissen enthaltenen Verbindungen der Katalysatormetalle in technisch sehr gut ausführbarer Weise in die leicht abtrennbaren Metalle selbst überführen kann, wenn man das Umsetzungsgut in Gegenwart von Kohlenmonoxyd auf Temperaturen erhitzt, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des Carbonyls des jeweils vorhandenen Katalysatormetalls bei gegebenem Kohlenoxyddruck liegen, oder wieder in die Carbonyle verwandeln kann, wenn man unter den Zersetzungstemperaturen arbeitet.

Beispiele von Verfahren, wobei die geschilderten Verhältnisse eintreten, sind die Anlagerung von Kohlenmonoxyd an Alkohole, von Kohlenmonoxyd und Wasser oder Wasserstoff an Äther, Olefine, Acetylen oder Acetylenabkömmlinge oder andere ungesättigte Verbindungen.

Bei diesen Verfahren werden als Katalysatoren Metallcarbonyle bildende Metalle oder ihre Verbindungen angewandt, vorzugsweise Kobalt, Nickel oder Eisen. Die bei der Umsetzung entstehenden Verbindungen, insbesondere sich bildende Carbonsäuren, lösen allmählich Katalysatormetall heraus, so dass die Endstoffe mehr oder weniger grosse Mengen gelöster organischer Verbindungen der Katalysatormetalle enthalten. Zur Abscheidung dieser Metalle lässt man nach der Erfindung das Umsetzungsgut in Gegenwart von Kohlenmonoxyd, gegebenenfalls unter Beimischung geringer Mengen Wasserdampf oder Wasserstoff oder indifferenter Gase oder Lösungsmittel, bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur des Carbonyls des betreffenden

Metalls durch ein Gefäss strömen, das zweckmässigerweise mit grossoberflächigen Stoffen, z.B. Bimsstein, Tonstücken, gekörnter Magnesia, aktiver Kohle oder Kieselgel, beschickt ist. Die abgeschiedenen Metalle können nach der Abtrennung in einfacher Weise durch Behandeln mit Kohlenoxyd unter Druck bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungsmittels wieder in ihre Carbonyle übergeführt werden. Da die in Lösung gegangenen Metalle auf diese Weise verlustfrei als Carbonyle zurückgewonnen werden, kann man das Verfahren mit besonders gutem Erfolg dort anwenden, wo als Katalysatoren Metallcarbonyle selbst dienen. Arbeitet man unter der Zersetzungstemperatur des Carbonyls des betreffenden Metalls, so kann man die eingesetzten Metalle unmittelbar als Carbonyle zurückgewinnen.

In dem Umsetzungsgut gelöstes Metallcarbonyl, sei es von vornherein als Katalysator vorhanden, oder sei es durch Umsetzung des für die Synthese angewandten Kohlenmonoxyds mit den Katalysatoren, z.B. fest angeordneten, metallischen Katalysatoren, oder in der Umsetzungsflüssigkeit aufgeschlämmten Metallen oder Metallverbindungen, entstanden, wird bei der neuen Aufarbeitungsweise des Umsetzungsguts, soweit es das Metallcarbonyl gelöst enthält, wenn man unterhalb der Zersetzungstemperatur arbeitet, ebenfalls in Metall umgewandelt, ohne dass sich dieses in unerwünschter Weise mit den vorhandenen organischen Verbindungen, insbesondere den Säuren, umsetzt. Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch inkontinuierlicher Arbeitsweise ausgeführt werden.

Die nachstehenden Beispiele erläutern einige wichtige Anwendungsarten der Erfindung.

Beispiel 1.

Ein Umsetzungserzeugnis, das durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasser auf ein Gemisch von Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen in Gegenwart eines Nickelkatalysators erhalten wurde und neben unveränderten Ausgangskohlenwasserstoffen ein Gemisch aliphatischer Carbonsäuren und im Liter 14 g Nickel in Form der Nickelsalze dieser Säuren sowie von Nickelcarbonyl enthält (durchschnittliche Säurezahl 115), lässt man bei 180° durch ein senkrecht stehendes, mit Bimsstein gefülltes Porzel-

lanrohr unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlenoxyd und etwas Wasserdampf rieseln. Der Durchlauf beträgt täglich etwa das Zweifache der Raummenge des Bimssteins. Das unten am Rohr austretende Gut ist nickelfrei; alles Nickel hat sich in feiner Verteilung auf dem Bimsstein niedergeschlagen. Er kann unter 200 Atm. Druck bei 180° mit Kohlenoxyd behandelt werden. Das Nickel geht dabei leicht und vollständig in Nickelcarbonyl über.

Beispiel 2.

Ein Syntheseerzeugnis der in Beispiel 1 geschilderten Art, das rund 1,5 % Nickel teils als Salz, teils als Carbonyl enthält und eine durchschnittliche Verseifungszahl von 119 hat, wird zusammen mit den bei der Synthese entstandenen Abgasen, die etwa 1 % Nickelcarbonyl, 3 % Wasserstoff, 3 % Kohlensäure und 93 % Kohlenoxyd enthalten, bei 180° unter Zuführung von etwas Wasserdampf durch einen mit Bimsstein oder Tonstücken gefüllten Turm geführt. Das austretende Gut enthält nur noch kaum nachweisbare Spuren Nickel. Nach einiger Zeit wird das zu verarbeitende Gut durch einen zweiten in gleicher Weise beschickten und betriebenen Turm geleitet. Der mit Nickel beladene Träger im ersten Turm wird bei 180° mit Kohlenoxyd unter 200 Atm. Druck behandelt. Das sich bildende Nickelcarbonyl wird mit einem druckfesten Kühler entfernt und der Turm wieder für die Entnickelung eingesetzt, während jetzt das inzwischen im zweiten Turm niedergeschlagene Nickel in Carbonyl umgewandelt wird. Auf diese Weise kann man durch jeweiliges Umschalten der Türme das Verfahren beliebig lange fortsetzen.

Beispiel 3.

300 Teile eines durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Tetrahydrofuran erhaltenen Umsetzungsguts, das 0,8 % Kobalt in Form von Kobaltsalzen und Kobaltcarbonyl enthält, werden in einem Druckgefäss unter Stickstoff 2 Stunden lang auf 250° erhitzt. Der ursprünglich tief violette Gefässinhalt ist nun blassgelb; das Kobalt hat sich als Schwamm abgesetzt. Die vom Kobalt abfiltrierte Lösung ist kobaltfrei.

Beispiel 4.

In ein Gefäss aus Edelstahl lässt man bei 250° unter geringem Stickstoffüberdruck stündlich 1/10 des Volumens einer kobalthaltigen Lösung der in Beispiel 1 erwähnten Art (Kobaltgehalt 0,5 - 0,8 %) über geformtes Kieselgel rieseln. Die dauernd abflies-

21.001564

sende Lösung enthält unter 0,05 % Kobalt. Das abgeschiedene Kobalt setzt sich auf dem Kieselgel ab; dieses kann damit bis zu 20 % beladen werden. Nach einiger Zeit wird das Kobalt nach Erniedrigung der Temperatur auf 160° und Erhöhung des Kohlenoxyddrucks auf 200 Atm. in Gegenwart von reinem Tetrahydrofuran von dem Kieselgel entfernt. Die Zulaufgeschwindigkeit des Tetrahydrofurans beträgt stündlich etwa 1/10 des Ofenraumes. Das Kobalt wird in Form von Kobaltcarbonyl herausgelöst, die erhaltene tiefdunkel gefärbte Lösung kann erneut als Katalysatorflüssigkeit verwendet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Wiedergewinnung Metallcarbonyle bildender Metalle aus Erzeugnissen katalytischer Umsetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die genannten Erzeugnisse in Gegenwart von Kohlenmonoxyd auf Temperaturen erhitzt, die oberhalb der Zersetzungstemperatur unter dem jeweiligen Druck des Carbonyls des jeweils vorhandenen Katalysatormetalls liegen.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

2170001665

Nr. 20 Stk. 21 Bl. 2a
30/4.03

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14822
Ludwigshafen a.Rh., 22.Juni 1944. Et/W

Verfahren zur Herstellung von cyclischen Äthern von der Art des Tetra- und Pentamethylenoxyds.

Es wurde gefunden, dass man cyclische Äther von der Art des Tetra- und Pentamethylenoxyds, d.h. Tetrahydrofuran und -pyran und ihre Homologen, in guter Ausbeute erhält, wenn man ihre Oxymethylderivate bei Temperaturen oberhalb 200° unter erhöhtem Druck katalytisch hydriert. Dabei werden die Oxymethylgruppen überraschenderweise in Form von Methan abgespalten.

Geeignete Ausgangsstoffe sind z.B. Tetrahydrofurfurylalkohol, 3-Oxymethyl-tetrahydrofuran, 2-Oxymethyltetrahydropyran und 2.6-Dioxymethyl-tetrahydropyran.

Man verwendet zweckmässig Wasserstoffdrucke von etwa 50 Atm. und darüber, z.B. solche zwischen 150 und 400 Atm. Es können die üblichen Hydrierungskatalysatoren verwendet werden, z.B. Nickel, Kupfer und Kobalt für sich oder im Gemisch miteinander oder mit Aktivatoren, wie Chrom- oder Zinkoxyd, gewünschtenfalls unter Mitverwendung von Trägern.

Die Umsetzung verläuft in saurem Medium mit sehr guter Ausbeute. Man kann als saure Zusätze Mineralsäuren, z.B. Phosphorsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, oder auch organische Säuren, wie Essigsäure, verwenden. Auch in neutralem Medium verläuft die Umsetzung befriedigend; in alkalischem Medium ist die Ausbeute an den gewünschten Erzeugnissen dagegen geringer.

Man kann die Ausgangsstoffe für sich oder in Verdünnung mit indifferenten Lösungsmitteln, wie Wasser, Hexan, Cyclohexan, Äther oder Tetrahydrofuran, hydrieren. Auch kann der Wasserstoff durch indifferente Gase verdünnt sein.

Die Hydrierung lässt sich auch kontinuierlich ausführen.

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

Man beschickt einen Rührautoklaven aus Eisen mit 200 Teilen Tetrahydrofurfurylalkohol und 10 Teilen eines durch Vermischen von 96 Teilen Nickelcarbonat mit 4 Teilen Chromtrioxyd und Reduktion bei 400° hergestellten Katalysators und presst 200 Atm. Wasserstoff auf. Man erhitzt auf 290° und hält das Reaktionsgemisch 10 Stunden lang auf

21700166

dieser Temperatur, wobei man durch Nachpressen von Wasserstoff dafür sorgt, dass der Druck sich auf etwa 200 Atm. hält. Nach dem Erkalten wird der Druck entspannt. Die Abgase enthalten etwa 54 % gesättigte Kohlenwasserstoffe, davon 88 % Methan. Der Rückstand wird durch Filtrieren vom Katalysator befreit und fraktioniert destilliert. Man erhält 38 Teile reines Tetrahydrofuran und im Rückstand ein gleichteiliges Gemisch von nichtumgesetztem Ausgangsmaterial und 1.2- und 1.5-Pentandiol.

Beispiel 2.

Man hydriert 250 Teile 2-Oxymethyltetrahydropyran mit Hilfe von 25 Teilen des im Beispiel 1 beschriebenen Katalysators in einem Autoklaven aus Edelstahl 16 Stunden lang bei 275-280° mit Wasserstoff unter einem Druck von etwa 200 Atm. Nach dem Erkalten wird der Druck entspannt. Die Abgase enthalten 88 % Methan und nur 6 % Wasserstoff. Der vom Katalysator durch Filtrieren befreite Rückstand enthält 17 Teile Wasser, die abgetrennt werden. Das mit Kaliumcarbonat getrocknete bewegliche Öl gibt bei der fraktionierten Destillation 100 Teile reines, wasserhelles Pentamethylenoxyd vom Siedebereich 85-90°. Die höhersiedenden Anteile bestehen aus unverändertem Ausgangsmaterial und Hexylenglykolen.

Beispiel 3.

200 Teile 2-Oxymethyltetrahydropyran werden nach Zugabe von 20 Teilen des im Beispiel 1 beschriebenen Katalysators und 1 Teil syrupöser Phosphorsäure 16 Stunden bei 275-280° in einem Autoklaven aus Edelstahl unter 200 Atm. Druck hydriert. Nach dem Erkalten wird der Druck entspannt. Die Abgase enthalten 97 % Methan. Aus dem Rückstand erhält man in der im Beispiel 2 erläuterten Weise 128 Teile Pentamethylenoxyd. Die höhersiedenden Anteile bestehen aus unverändertem Ausgangsstoff und aus Hexylenglykolen.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von cyclischen Äthern von der Art des Tetra- und Pentamethylenoxyds, dadurch gekennzeichnet, dass man Oxymethylderivate dieser Verbindungen oder ihrer Homologen bei Temperaturen über 200° unter erhöhtem Druck katalytisch hydriert.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

2100166?

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14821
Ludwigshafen a.Rh., 22.Juni 1944. Et/W

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran.

Es ist bekannt, dass man Furfurol durch katalytische Hydrierung in Furfuryl- und Tetrahydrofurfurylalkohol, Pentandiole-1.2 und -1.5, 2-Methyl-tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran und Amylalkohol umwandeln kann. Verwendet man dabei alkalisierte Katalysatoren, so wird insbesondere die Bildung von Pentandiolen begünstigt.

Es wurde nun gefunden, dass man in befriedigender Ausbeute Tetrahydrofuran erhält, wenn man Furfurol bei Temperaturen oberhalb 200° unter erhöhtem Druck in neutralem oder saurem Medium katalytisch hydriert. Dabei wird die Aldehydgruppe als Methan abgespalten.

Man verwendet zweckmässig Wasserstoffdrucke von etwa 50 Atm. und darüber, z.B. solche zwischen 150 und 400 Atm. Es können die üblichen Hydrierungskatalysatoren verwendet werden, z.B. Nickel, Kupfer und Kobalt für sich oder im Gemisch miteinander oder mit Aktivatoren, wie Chrom- oder Zinkoxyd, gewünschtenfalls unter Mitverwendung von Trägern.

Die Umsetzung verläuft in saurem Medium am besten. Man kann als saure Zusätze Mineralsäuren, z.B. Phosphorsäure, Salzsäure oder Schwefelsäure, oder auch organische Säuren, wie Essigsäure, verwenden. Auch in neutralem Medium verläuft die Umsetzung in befriedigender Weise.

Man kann auch in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln, wie Hexan, Cyclohexan, Äther oder fertigem Tetrahydrofuran, hydrieren. Besonders vorteilhaft arbeitet man in Gegenwart von Wasser. Man braucht daher das in der Technik in wasserhaltiger Form anfallende Furfurol nicht erst zu entwässern, sondern kann es unmittelbar verwenden.

Das Verfahren kann auch kontinuierlich ausgeführt werden.

Die im folgenden Beispiel angewendeten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel.

Man beschickt einen Rührautoklaven aus Edelstahl mit 200 Teilen Furfurol, 25 Teilen Wasser, 1 Teil syrupöser Phosphorsäure und 10 Teilen eines durch Vermischen von 96 Teilen Nickelcarbonat mit 4 Teilen Chromsäure und Reduktion bei 400° hergestellten Katalysators und presst 200 Atm. Wasserstoff auf. Man erhitzt auf 260-270° und hält das Reaktionsgemisch insgesamt 16 Stunden auf dieser Temperatur, wobei man durch Nachpressen von Wasserstoff dafür sorgt, dass dessen Druck sich auf etwa 200 Atm. hält. In den ersten 4 Stunden wird der Wasserstoff

rasch verbraucht, später weniger rasch. Nach dem Erkalten wird der Druck entspannt. Die Abgase enthalten 38 % Methan. Der Rückwird vom Katalysator abfiltriert und fraktioniert destilliert. Man erhält 48 Teile reines, wasserhelles Tetrahydrofuran. Die höhersiedenden Anteile bestehen im wesentlichen aus Pentandiol-1.2 und -1.5 und Tetrahydrofurfurylalkohol.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran, dadurch gekennzeichnet, dass man Furfurol bei Temperaturen oberhalb 200° unter erhöhtem Druck in neutralem oder saurem Medium katalytisch hydriert.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

219001569 2078-219

30.10.44

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

O.Z.14275 - I.75 397 IVd/12o - Kle/Sp. 30.10.1944
~~xxx~~ V.z.H.v.Carbonsäuren - Bescheid v.3.8.1944.

Wir übersenden anbei die in dem vorliegenden Bescheid gewünschte Neubeschreibung der Anmeldung I.75 397 IVd/12o in doppelter Ausfertigung. Der in der Eingabe vom 17.1.1944 vorgeschlagene neue erste Absatz wurde ersetzt durch einen neuen Absatz der Beschreibung, der vor den Beispielen eingefügt wurde und auch eine Würdigung der Patentschrift 717 952 im Sinne der genannten Eingabe enthält.

Das Beispiel 5 der Anmeldung wurde, da es von dem Anspruch nicht umfasst ist, durch ein neues Beispiel 5 ersetzt. Aus dem gleichen Grunde haben wir in der Aufzählung geeigneter Cycloparaffincarbonsäuren auf S.1 die 2-Oxytetrahydronaphthalincarbonsäure nebst dem zugehörigen Formelbild gestrichen. Im übrigen entspricht die Neubeschreibung den ursprünglichen Unterlagen mit den am 17.1.44 beantragten Änderungen. Es wurden lediglich noch einige sprachliche Verbesserungen vorgenommen.

Anlage:
Neubeschreibung
(doppelt).

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. i.V. Markels gez. ppa. Kleber

1819-4432-10M-454

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

O.Z. 14275.

2190015.0

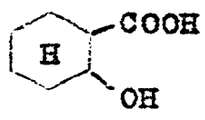
I. 75 397 IVd/12o .

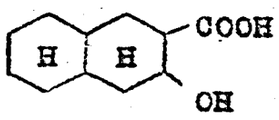
1. Juli 1943
30. Oktober 1944 Kle/Sp.

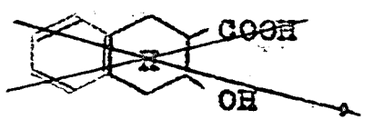
Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren.

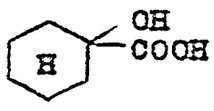
Es wurde gefunden, dass man Cycloparaffincarbonsäuren mit einwertig funktionellen Substituenten, insbesondere Oxycycloparaffincarbonsäuren oder z.B. durch Halogen, Sulfogruppen oder Aminogruppen substituierte Cycloparaffincarbonsäuren, oder Derivate dieser Carbonsäuren, wie ihre Ester oder die entsprechenden Nitrile, oder die diesen Carbonsäuren entsprechenden Alkohole, Aldehyde oder Ketone in sehr guter Ausbeute unter Ringspaltung in aliphatische oder aliphatisch-cyclische Carbonsäuren, insbesondere in Dicarbonsäuren, überführen kann, wenn man sie bei erhöhter Temperatur mit Alkalien oder Erdalkalien behandelt.

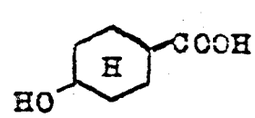
Geeignete substituierte Cycloparaffincarbonsäuren sind z.B. 2-Oxycyclohexancarbonsäure, 2-Oxydekahydronaphthalincarbonsäure, ~~2-Oxytetrahydronaphthalincarbonsäure~~, 1-Oxycyclohexancarbonsäure, 4-Oxycyclohexancarbonsäure, 2-Halogencyclohexancarbonsäure, 2-Aminocyclohexancarbonsäure, 1-Halogencyclohexancarbonsäuren, Hexahydrophthalsäure, 2-Oxymethylhexahydrobenzoesäure, von den folgenden Formeln:

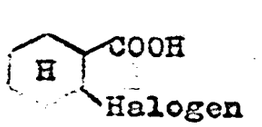


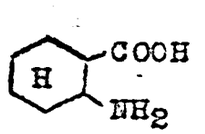
,


,


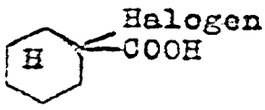


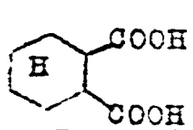
,


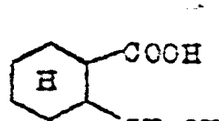
,


,


,



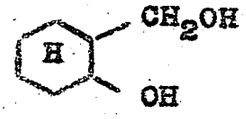
,


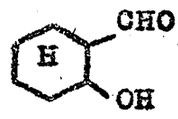
,


1819-4452-10M-454

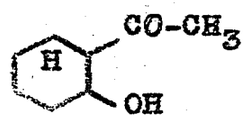
Durchschlag

oder im Kern durch Radikale, wie Alkyl, Alkoxyl, Aryl, Aroxyl, Aminreste, substituierte entsprechende Carbonsäuren oder die Derivate, wie die Ester oder Nitrile, dieser Säuren. Diese können einen oder mehrere 6-gliedrige Kerne, aber auch solche mit 4, 5, 7 oder 8 Gliedern enthalten. Es ist auch gleichgültig, in welcher Stellung zueinander die beiden Substituenten (Säuregruppe oder ihr Derivat einerseits und Hydroxylgruppe oder anderer Substituent andererseits) sich befinden. Beispiele für die den genannten Carbonsäuren entsprechenden Alkohole, Aldehyde und Ketone sind das Hexahydrosaligenin, der 2-Oxyhexahydrobenzaldehyd und das 2-Oxyhexahydroacetophenon von den folgenden Formeln:





und



.

Die Behandlung mit Alkalien oder Erdalkalien kann durch eine ~~gemischte~~ Alkali- oder ~~Alkali-~~Erdalkalischmelze erfolgen oder auch durch Erhitzen mit in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln gelösten oder suspendierten Alkalien oder Erdalkalien, wobei als Lösungs- oder Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Alkohol, Äther, bei den Umsetzungsbedingungen flüssige Paraffinkohlenwasserstoffe, Benzol oder seine Homologen usw. in Betracht kommen. Im allgemeinen hält man Temperaturen oberhalb 100°, insbesondere zwischen 250 und 400°, ein.

Man kann die Umsetzung sowohl laufend wie in einzelnen Ansätzen durchführen, ersteres z.B. dadurch, dass man das der Umsetzung zu unterwerfende Gemisch nach und nach durch einen auf die Umsetzungstemperatur gebrachten Behälter leitet.

Die so gewonnenen Carbonsäuren können zur Herstellung von Kunststoffen oder Weichmachern oder auch als Zwischenprodukte für andere Zwecke verwendet werden. Vorzüge des Verfahrens sind, dass die Ausgangsstoffe technisch leicht zugänglich sind und die erforderlichen Vorrichtungen keine Schwierigkeiten bieten, da man in einfachen eisernen Gefässen arbeiten kann, ohne dass Korrosion eintritt. Die Umsetzung verläuft schon unter gewöhnlichem Druck, man kann aber auch unter erhöhtem Druck arbeiten, wobei man ein inertes Gas, wie Stickstoff, Wasserstoff oder Wasserdampf, zufügen kann.

Man hat schon halogensubstituierte Hexahydroacetophenone, die auch zu den Ausgangsstoffen des vorliegenden Verfahrens gehören, mit Salpetersäure oxydiert. Dabei entstand Halogenadipinsäure. Bei dem vorliegenden Verfahren dient Alkali oder Erdalkali als Oxydationsmittel, wobei die Oxydation in anderer Weise verläuft und bei vorerwähntem Ausgangsstoff zu Pimelinsäure führt. Abgesehen davon sind alkalische Mittel bequemer zu handhaben als Salpetersäure, da sie eiserne Vorrichtungen nicht angreifen. Die bekannte Verwendung von Alkali für die Oxydation von Alkoholen zu Carbonsäuren gab für die vorliegende Umsetzung, die unter Ringspaltung verläuft, keinen Anhaltspunkt, ebensowenig wie die unter Ringspaltung verlaufende Oxydation von Cyclohexanol zu Adipinsäure mit Hilfe von Salpetersäure.

In den folgenden Beispielen sind die angeführten Teile Gewichtsteile:

Beispiel 1:

60 Teile 2-Oxycyclohexancarbonsäure (erhalten durch katalytische Hydrierung von Salicylsäure), 60 Teile Ätzkali und 20 Teile Wasser werden in einem eisernen Gefäss 8 Stunden auf 290° erhitzt, wobei der Druck auf etwa 20 atü ansteigt. Nach dem Erkalten wird die erhaltene Masse, ein weisses kristallisiertes Salz, in Wasser gelöst. Die Lösung wird unter Eiskühlung mit Schwefelsäure kongosauer gemacht, wobei die Hauptmenge der in praktisch quantitativer Ausbeute entstandenen Pimelinsäure ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, der Rest wird durch Extraktion der Mutterlauge mit Äther erhalten. Schmelzpunkt des Erzeugnisses und sein Mischschmelzpunkt mit Pimelinsäure liegt zwischen 104 und 106°, seine Säurezahl beträgt 704 (Theorie 700).

Pimelinsäure wird in ebenso guter Ausbeute erhalten, wenn im oben beschriebenen Ansatz statt 20 Teilen 140 Teile Wasser angewandt werden; ebenso wenn statt Ätzkali Ätznatron verwendet wird.

Beispiel 2:

50 Teile 2-Oxycyclohexancarbonsäuremethylester (erhalten durch katalytische Hydrierung von Salicylsäuremethylester), 50 Teile Ätzkali und 20 Teile Wasser werden wie in Beispiel 1 beschrieben in einem eisernen Gefäss umgesetzt; das Erzeugnis wird in der gleichen Weise aufgearbeitet. Auch hierbei wird Pimelinsäure in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

Durchschlag

Beispiel 3:

80 Teile α-Chlorhexahydrobenzoesäure (erhalten durch Chlorierung von Hexahydrobenzoesäure), 200 Teile Ätzkali und 40 Teile Wasser werden in einem eisernen Druckgefäss 8 Stunden auf 320° erhitzt.

Das erhaltene Erzeugnis wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure stark angesäuert und hierauf 24 Stunden am Perforator mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Ätherextraktes wird im Vakuum fraktioniert. Auf diese Weise werden 35 Teile schmelzpunktreine Pimelinsäure isoliert. Das im Ausgangsstoff enthaltene Chlor wird abgespalten und findet sich als Chlorkalium im Reaktionsgemisch.

Beispiel 4:

90 Teile hexahydrophthalsaures Kalium, 180 Teile Ätzkali und 40 Teile Wasser werden im Autoklaven 8 Stunden auf 340° erhitzt. Das Erzeugnis wird, wie im Beispiel 3 beschrieben, angesäuert und extrahiert. Beim Ansäuern werden beträchtliche Mengen Kohlendioxyd frei. Der Extraktionsrückstand wird mit Benzol aufgekocht, worin die grösste Menge der Kristallmasse unlöslich ist. Dieser unlösliche Anteil besteht aus 80 Teilen nicht umgesetztem Ausgangsstoff.

Beim Eindampfen des benzolischen Filtrats scheidet sich eine kleinere Menge Kristalle ab, die aus einem Gemisch von Hexahydrophthalsäure mit wenig Pimelinsäure besteht. Die letzte lässt sich durch Auswaschen mit Wasser, Eindampfen und Aufnehmen in heissem Benzol reinigen, wobei sie in einer Menge von 1 Teil erhalten wird.

Aus den benzolischen Mutterlaugen werden durch Ausfällen mit Petroläther weitere, kristallisierende Dicarbonsäuren erhalten, die offenbar durch tiefergreifende Zersetzung der Hexahydrophthalsäure entstanden sind.

Beispiel 5:

In einem Eisentiegel werden 50 Teile 2-oxycyclohexancarbonsaures Natrium, 80 Teile Ätzkali und 80 Teile Ätznatron 4 Stunden lang unter Umrühren geschmolzen. Nach dem Erkalten der nunmehr braun gefärbten Masse wird diese in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther ausgezogen.

Der Ätherrückstand ergibt bei der Destillation im Hochvakuum 10 Teile Pimelinsäure neben 5 Teilen Benzoesäure und nicht umgesetzter 2-Oxycyclohexancarbonsäure.

Beispiel 6:

80 Teile 1-Oxycyclopentancarbonsäure werden mit 80 Teilen Ätznatron und 450 Teilen Wasser im Autoklaven 5 Stunden auf 320° erhitzt. Die ~~erhaltene~~ erkaltete Masse wird angesäuert und mit Äther extrahiert. Bei der Destillation des Ätherrückstandes im Hochvakuum werden neben grösstenteils unverändertem Ausgangsstoff 5 Teile Adipinsäure vom Schmelzpunkt 151° isoliert.

Beispiel 7:

80 Teile 2-Oxycyclopentancarbonsäure, die durch Hydrierung der 2-Oxocyclopentancarbonsäure erhalten wurde, werden mit 70 Teilen Ätznatron und 500 Teilen Wasser 6 Stunden auf 330° erhitzt. Die Masse wird nach dem Erkalten angesäuert und nach kurzer Zeit kristallisieren 60 Teile Adipinsäure vom Schmelzpunkt 150° aus.

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Herstellung aliphatischer oder aliphatisch-cyclischer Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass man Cycloparaffincarbonsäuren mit einwertig funktionellen Substituenten, insbesondere Oxycycloparaffincarbonsäuren, oder Derivate dieser Säuren, oder die ihnen entsprechenden Alkohole, Aldehyde oder Ketone mit Alkalien oder Erdalkalien auf Temperaturen oberhalb 100° erhitzt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in wässriger Lösung oder in Verdünnung mit einem organischen Lösungsmittel durchführt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. i.V. Kraikalla gez. ppa. Kleber

Doppelt.

Durchschlag

I.G. Heydebrock

2075-220 4

30/4.45

13

Labor-Bericht des Herrn

Dr.W. L o i t h o

220001875

vom 25.IV.1944

Beiträge zur Analyse von Produkten der Glycerinsynthese

I n h a l t

		S.
I.	Reinheitsprüfung von n-Propylalkohol	2
II.	Wasserbestimmung in Allylchlorid a) mit Acetylchlorid b) mit J-SO_2-Lösung	2
III.	Gehaltsbestimmung von Allylalkohol-Lösungen a) bromometrisch b) refraktometrisch	3
IV.	Analyse von Monochlorhydrin-Dichlorhydrinmischungen	3
V.	Roh-u.Reinglycerin	
1)	Wasserbestimmung a) mit J-SO_2-Lösung b) mit Acetylchlorid	5
2)	Rückstandsbestimmung durch Vakuumtrocknung im Kölbchen	5
3)	Bichromatmethode ohne Verwendung von Kaliumjodid	6
4)	Gehaltsbestimmung von Rohglycerin (SG-Oel) auf Grund von Dichte und Brechungsindex	7

U e b e r s i c h t

Die vorliegenden Analysenverfahren wurden, den Bedürfnissen der SG-Anlage Heydebrock entsprechend, im Analytischen Labor Heydebrock teils auf neuer Grundlage, teils unter Modifizierung und Anpassung bekannter Verfahren ausgearbeitet und erprobt. Die Verfahren werden im Analytischen Labor He laufend angewandt. Weitere Methoden sind in Ausarbeitung.

Leitte

Heydebrock
Bremer
Dr. Weigel

220001576

I. Reinheitsprüfung von n-Propylalkohol

Zur Reinheitsprüfung von n-Propylalkohol ist ausser der üblichen Auswertung physikalischer Konstanten (Siedekurve, Dichte, Brechungs--index) auch die in der Spiritusanalyse gebräuchliche Reaktion von Komarowsky-Fellenberg (s.Lunge-Berl V, S.198) mit Salicylaldehyd geeignet. Reinster n-Propylalkohol wird hierbei nicht oder nur schwach gefärbt, während sich Spuren von Isobutylalkohol, Aldehyden und Ketonen durch intensive Rotfärbung anzeigen. Durch Verdünnen mit reinstem Methyl-oder Aethylalkohol kann die sehr hohe Empfindlichkeit der Reaktion herabgesetzt und eine angenäherte mengenmässige Schätzung der genannten Verunreinigungen ermöglicht werden. Zum Farbvergleich dienen Lösungen von 0,1 % Isobutylalkohol in reinstem Aethylalkohol.

II. Wasserbestimmung in Allylchlorid

Die Bestimmung des Wassergehaltes von Allylchlorid hat für die Beurteilung der Korrosionsgefahr an Eisenteilen Bedeutung. Sie kann sehr einfach mittels zweier in der Fettanalyse bewährter Titrationsmethoden durchgeführt werden :

a) mit Acetylchlorid

Kaufmann und Funke (Fette u.Seifen 44, 386, s.a. Lunge-Berl, III.Erg. S. 519) haben zur Wasserbestimmung in Fetten ein Verfahren mit Acetylchlorid als geeignet befunden. Acetylchlorid reagiert mit Wasser unter Bildung von 2 Mol Säure, mit Alkoholen und Aminen entsteht dagegen nur 1 Mol Säure. Der Wassergehalt einer Probe kann demnach durch alkalimetrische Titration des entsprechenden Säurenüberschusses erfasst werden. Die Wasserbestimmung in Allylchlorid führen wir auf folgende Weise durch:

10 ccm Allylchlorid werden in ein 100ccm-Erlenmeyerkölbchen mit Schliffstopfen eingefüllt, 5 ccm absolut wasserfreies Pyridin zugefügt und mit genau 10 ccm Acetylchloridlösung (40 g Acetylchlorid mit C Cl_4 auf 1 Ltr. aufgefüllt) aus einer Pipette mit eingetauchter Spitze versetzt. Nach kräftigen Schütteln lässt man 10-20 Min. stehen,setzt hierauf 5 ccm trockenes Anilin zu, schüttelt und lässt erneut 10 Min. stehen. Sodann wird nach Zusatz einiger Tropfen alkohol. Phenolphtaleinlösung mit n/5 alkohol.KOH titriert, bis die Mischung einige Sek. deutlich rot gefärbt bleibt. Auf gleiche Weise wird ein Blindversuch ohne Allylchlorid angesetzt. Ferner überzeugt man sich, ob das Allylchlorid, mit Pyridin und Phenolphtalein versetzt, durch 1-2 Tropfen alkoh.n/5 KOH rot gefärbt wird, was bei einigermassen frisch hergestellten Proben immer der Fall ist.

$$\text{\% Wasser} = \frac{(\text{ccm n/5 KOH Hauptv.} - \text{ccm Blindv.}) \cdot 0{,}36}{\text{Einwage in g}}$$

b) Titration mit Jod-SO_2-Lösung

Nach K.Fischer (Angew.Chem.48, S.394 (1935)) wird eine Lösung von Jod, SO_2 und Pyridin in Methanol durch Wasser unter Bildung von HJ und H_2SO_4 entfärbt. Bezüglich Einzelheiten dieses vorzüglichen und vielseitig anwendbaren Verfahrens s. auch IG-Analyse Nr. 20/4. Zur Wasserbestimmung in Allylchlorid verfahren wir wie folgt :

10 ccm Allylchlorid werden mit 5 ccm absol.Methylalkohol versetzt, das Titrierkölbchen zum Schutze gegen äussere Luftfeuchtigkeit mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen, der locker auf die Spitze der Jod-Bürette passt, dabei aber ein kräftiges Schütteln des Kölbchens

erlaubt. Man setzt nun die Jodlösung tropfenweise zu, bis ein deutlicher auch nach längerem Umschütteln beständiger Farbenumschlag von grünlich-gelb nach braungelb eingetreten ist. Titerstellung der Lösung mit Methanol, das 1 % Wasser enthält.

Ergebnisse : ein im Laboratorium besonders sorgfältig getrocknetes Allylchlorid-präparat zeigte mit Jod 0,01%, mit Acetylchlorid 0,04 % Wasser. Auch bei den technischen Produkten lagen die Wasserwerte mit Acetylchlorid meist um 0,03 % höher. Diese Wassermenge kann daher als Blindwert in Rechnung gesetzt werden. Zugewogene Wassermengen (0,2 - 0,5 %) wurden nach beiden Verfahren genau erfasst.

III. Gehaltsbestimmungen von Allylalkohol-Lösungen.

Der Betrieb verlangt die Gehaltsbestimmung und Reinheitsprüfung des als Azeotrop mit etwa 72 % Allylalkohol anfallenden Produktes. Die Bestimmung kann entweder auf bromometrischem Weg oder durch physikalische Analyse erfolgen.

a) Bromometrische Bestimmung. Die Anlagerung von freiem Br erfolgt so rasch, dass wässerige Allylalkohol-Lösungen nach Zusatz von 1 g KBr und ca 10 ccm Salzsäure 1:1 unmittelbar mit n/10 $KBrO_3$-Lösung titriert werden können. Man setzt die Bromatlösung zunächst ohne Indikator zu, bis die Bromaufnahme deutlich verlangsamt ist. Sodann werden ca 1 ccm einer 0,2 %igen Indigocarminlösung zugefügt und hierauf tropfenweise mit Bromat weiter titriert, bis die Blaufarbung in Grün bis Gelb umschlägt. Wenn übertitriert worden ist, kann der Bromüberschuss mit n/10 As_2O_3-Lösung in der üblichen Weise zurückgenommen werden und nach neuerlichem Zusatz des Farbstoffs vorsichtig zu Ende titriert werden.

1 ccm n/10 $KBrO_3$-Lösung entspricht 0,00290 g Allylalkohol

Zur Analyse werden 5-10 g Azeotrop (bezw.ccm) mit dest.Wasser auf 500 ccm verdünnt und zur Titration 10 ccm entnommen.

b) auf physikalischem Weg. Bisher wurde meist die Dichtebestimmung herangezogen. Auch der Brechungsindex (n_D 20°) ist hierfür geeignet. In vorliegenden wurden Messkurven angefertigt, welche die Umwertung der Brechungsindices und Dichten in den %-Gehalt der Lösung gestatten. Blatt I dient für höhere, Blatt II für niedrigere Konzentrationen; Kuve 1 gibt die Brechungsindices, Kurve 2 die Dichten und Kurve III die Spezif.Refraktionen $\frac{n-1}{d}$ an, die einen geradlinigen Verlauf zeigen.

Will man über die Reinheit des Produktes (Abwesenheit von Fremdsubstanzen) Aufschluss erhalten, so wendet man zweckmässig alle drei Verfahren (Bromtitration, Dichte, H_D) an. Stimmen die Resultate überein, so ist die Reinheit des Produktes weitgehend sichergestellt.

IV. Analyse von Mono-u.Dichlorhydrinlösungen.

Im Betrieb fallen bei der Behandlung von wässerigem Allylalkohol mit Chlor Gemische an, die neben viel Wasser und Salzsäure vorwiegend Monochlorhydrin neben Dichlorhydrin enthalten. Zur analytischen Trennung der beiden Chlorhydrine ist die Destillation mit Wasserdampf geeignet; eigene Versuche mit Mono-u.Dichlorhydrin, die aus dem technischen Gemisch rein erhalten worden waren, haben nämlich ergeben, dass Dichlorhydrin praktisch vollständig mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

während Monochlorhydrin unter den angeführten Bedingungen noch nicht merklich mit übergeht.

Die Menge des im Wasserdampfdestillat vorliegenden Dichlorhydrins kann aus dessen Laugenverbrauch beim Kochen mit NaOH berechnet werden, rascher und ebenfalls genau ergibt sie sich aus der Dichte des Destillates. Auf gleiche Weise ergibt sich die Menge des im Destillationsrückstand vorliegenden Monochlorhydrins aus der Verseifung oder aus der Dichte unter Berücksichtigung der bei der Neutralisation festgestellten Menge Kochsalz.

Arbeitsweise : Wir verwenden 100 ccm des technischen wässerig-salzsaueren Chlorhydringemisches, neutralisieren es durch langsamen Zusatz von 5 n NaOH (Indikator Methylorange) unter kräftigem Schütteln und Kühlen mit Wasser, setzen auf den Kolben einen Reitmeieraufsatz mit Tropftrichter und destillieren 100 ccm in einen 100ccm-Messkolben ab. Wenn gegen Schluss der Destillation infolge reichlicher Kochsalzbildung starkes Stossen eintritt, kann durch den Tropftrichter das abdestillierende Wasser ergänzt werden. Die Dichte des Destillates ($d_{20/20}$) wird entweder durch Auswägen des Messkolbens nach dessen Temperierung oder mit der Mohr'schen Waage bestimmt. Zur Verseifung können 25 ccm dienen, die mit 25 ccm n/1 NaOH (wässr) ½ St. am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten mit Phenolphtalein und n/1 HCl zurücktitriert werden. 1 ccm n/1 NaOH = 0,0645 g Dichlorhydrin.

Zur Berechnung des Dichlorhydringehaltes aus der Dichte dient folgende Formel :

$$\text{g Dichlorhydrin} = \frac{100\ (d_{20/20} - 1)}{0,31}$$

Der im Kolben verbliebene Destillationsrückstand wird in einen 100 ccm-Messkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Die Dichte $d_{20/20}$ wird wie oben durch Auswägen oder mit der Mohr'schen Waage bestimmt. Zur Verseifung können 25 ccm mit 50 ccm n/1 Wässr.NaOH ½ St. gekocht werden. Rücktitration wie oben,1 ccm n/1 NaOH = 0,1105 g Monochlorhydrin.

Die Berechnung des Monochlorhydringehaltes aus der Dichte erfolgt unter Berücksichtigung des bei der Neutralisation mit NaOH gebildeten Kochsalzes nach folgender Formel :

$$\text{g Monochlorhydrin} = \frac{100.d\ (d-1) - \text{g NaCl} \cdot 0,74}{0,285}$$

Vereinfachte Bestimmung des Dichlorhydrins

Unter der Voraussetzung, dass die in der ursprünglichen technischen Probe vorhandene freie Salzsäure mit dem gebildeten Monochlorhydrin in molekularem Verhältnis steht,(das Dichlorhydrin ist durch Anlagern von 2 Cl ohne HCl-Bildung entstanden) , kann der Gehalt an Dichlorhydrin mit hinlänglicher Genauigkeit aus der Dichte der ursprünglichen Probe und dem zur Neutralisation von 25 ccm Probe erforderlichen Anzahl ccm n/1 NaOH nach folgender Formel errechnet werden :

$$\text{Gew.-\% Dichlorhydrin} = 333\ (d_{20/20} - 1) - \frac{0,635 \cdot \text{ccm n/1}}{d_{20}}$$

Anstelle mit obiger Formel kann auch nach dem beigefügten Nomogramm (Blatt III) umgewertet werden. Damit kann die ganze Bestimmung leicht im Betrieb selbst durchgeführt werden.

V. Roh-u.Reinglycerin

220001679

1) Wasserbestimmung

Als Schiedsverfahren ist die Trocknung der Probe auf Asbest im Vakuumexsikkator vorgeschrieben. Das Verfahren liefert genaue Ergebnisse, dauert aber etwa 3-4 Tage. Bei der daneben noch empfohlenen Trocknung im Trockenschrank bei 105° konnten hier ebensowenig wie beim Abdestillieren mit Toluol oder Xylol befriedigende Werte erhalten werden.

Dagegen können zur raschen und genauen Wasserbestimmung in Rohglycerin (SG-Oel) sowie in destillierten Reinglycerinen die beiden bereits unter II a u.b. genannten massanalytischen Verfahren herangezogen werden. Das Verfahren mit Acetylchlorid ist allerdings insofern im Nachteil, als mit Rücksicht auf den Eigenverbrauch des Glycerins an Acetylchlorid auch bei wasserarmen Glycerinproben nur 0,1 g eingewogen werden dürfen, weshalb dessen Genauigkeit hier wesentlich geringer ist.

a) Titration mit Jod-SO_2-Lösung

Die Einwage wird so bemessen, dass voraussichtlich etwa 10 ccm Jodlösung verbraucht werden, u.zw. bei Wassergehalten bis etwa 1 % ca 5 g, bei ca 10 % 0,5 g. Die Probe wird in 5-10 ccm absol.Methanol gelöst und wie bei II b beschrieben titriert.

Enthält die Probe freies Alkali oder Carbonate (SG-Oele!), so spalten diese mit der gebildeten Schwefelsäure Wasser ab, das seinerseits Jodlösung entfärbt. Der dadurch hervorgerufene Fehler kann aber leicht durch eine Titration mit n/10 HCl und Methylorange erfasst und abgerechnet werden. Hierzu werden etwa 0,5 g Probe in 20 ccm Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit n/10 HCl bis zum Farbenumschlag nach Rotgelb titriert. 1 ccm n/10 HCl entspricht 0,0009 g H_2O, die vom Titrationsergebnis mit der Jodlösung abgezogen werden. Die Ergebnisse stimmen sehr genau mit denen der Vakuumtrocknung überein. Bei Reinglycerinen wird auch die Siedepunktsmethode an Schärfe und Einfachheit übertroffen.

2) Rückstandsbestimmung durch Vakuumtrocknen im Kölbchen

Die bisher vorgeschriebene Art der Rückstandsbestimmung durch mehrmaliges Abrauchen mit Wasser bei 140-160° im Trockenschrank erfordert viel Zeit und Arbeit und ist wenig genau; wir erhielten bei reinen frisch destillierten Glycerinen etwa 0,2 % eines harzartigen Körpers, der sicher erst bei der Bestimmung sich gebildet hat. Bei Rohglycerinen werden die Rückstände offensichtlich stark verändert; sie werden sehr dunkel und sind nur mehr zum Teil wasserlöslich.

Mehrfach sind Probedestillationen mit grösseren Substanzmengen im Vakuum, mit überhitztem Wasserdampf, inerten Gasen u.dgl. vorgeschlagen worden, die mehr präparativen als analytischen Charakter haben. Bei unseren SG-Oelen mit merklichem Alkaligehalt sind dieselben zudem nicht anwendbar, da bei der relativ langen Destillationsdauer unter der Einwirkung des Alkalis die Rückstände eine sehr erhebliche Zunahme zeigen.

Das folgende rasche und gut reproduzierbare Verfahren mit 1 g Probe ist von diesen Nachteilen frei und hat sich hier gut bewährt :

220001580

In ein Destillierkölbchen aus Jenaer Glas von ca 25 ccm Gesamtvolumen und ca 15 ccm Volumen der Kugel, das eine Gesamthöhe von etwa 12 cm hat und dessen kurzes seitliches Rohr etwa 6 cm vom Boden entfernt angeschmolzen ist, werden ca 1 g Rohglycerin eingewogen, das Kölbchen mit einem Gummistopfen verschlossen, dessen Bohrung mit einem zur kurzen Spitze ausgezogenen, rundgeschmolzenen und bis ca 1 cm in den Kolbenhals hineinragenden Glasstab(zum Abfluss von kondensiertem Glycerin) versehen ist, und das seitliche Rohr an eine bewegliche Vakuumleitung (Wasserstrahl-oder Oelpumpe) angeschlossen. Auf ein Auffangen des Destillates wird verzichtet. Man evakuiert zur Entfernung des Wassers und hält das Kölbchen unter Fächeln über einer kleinen Gasflamme zunächst so schief, dass ev. verspritzende Tropfen sich noch unter dem Ansatzrohr absetzen. Nachdem das Wasser verdampft ist, wird das Kölbchen in ein auf 200-250° (s.unten) vor ewärmtes Metallbad möglichst tief eingetaucht, wobei sich das Glycerin rasch und ohne stärkeres Spritzen verflüchtigt. Durch Fächeln mit einer kleinen Gasflamme wird das Glycerin rasch von den Kolbenwandungen verjagt. Man belässt noch etwa 30 Min. im Metallbad, fächelt nochmals das kondensierte Glycerin ab und trennt nach kurzem Erkalten von der Vakuumleitung. Das restliche abdestillierte Glycerin wird hierauf von den oberen Kolbenwandungen und dem Ansatzrohr mit einem feuchten und einem trockenen Wattebausch entfernt und das Kölbchen nochmals kurz evakuiert und im Metallbad rasch die letzten Reste Wasser und Glycerin verjagt. Hierauf lässt man nach sorgfältiger Entfernung der äusserlichen Metallreste im Exsikkator erkalten und wägt.

Die Erhitzungstemperatur des Metallbades beträgt bei Anwendung einer Wasserstrahlpumpe etwa 230-250°, bei einer guten Oelpumpe etwa 180-200°.

Die so erhaltenen Rückstände sind zum Unterschied von den im Trockenschrank erhaltenen in Wasser klar löslich; die Gewichtsprozente liegen bisweilen um etwa ½ Einheit höher.

3) Glycerinbestimmung nach der Bichromatmethode ohne Kaliumjodid.

Für die Rücktitration des unverbrauchten Kaliumbichromates sind zwei Verfahren vorgesehen: das jodometrische, das 2 g KJ je Bestimmung erfordert, und das Tüpfeln mit $FeSO_4$-Lösung. Letzteres Verfahren lässt sich sehr leicht und genau auch durch normale Titration ausführen, wenn man den bekannten Redox-Indikator Diphenylamin zusetzt. Die Titration gestaltet sich dann folgendermassen:

Entsprechend den " Einheitlichen Untersuchungsmethoden" (Mizöff) S.167-168 werden 2 g Glycerin nach ev. nötiger Klärung auf 250 ccm verdünnt. Hiervon werden 25 ccm mit 25 ccm Bichromatschwefelsäure oxydiert und das kalte Oxydationsgemisch auf 500 ccm aufgefüllt. Davon werden nun 50 ccm abpipettiert, mit 10 ccm einer Mischung von 2 Vol. 50%iger Schwefelsäure und 1 Vol. ca 80%iger Phosphorsäure versetzt, 2 Tropfen einer 1 %igen Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure zugesetzt und mit n/10 $FeSO_4$-Lösung titriert. Die anfänglich braune Lösung wird nach Zusatz der ersten Portionen $FeSO_4$ tiefviolett und schlägt beim Aequivalenzpunkt scharf in grün um. Die Berechnung erfolgt wie beim jodometrischen Verfahren. Die Schärfe des Umschlages ist vorzüglich. Titerstellung der $FeSO_4$-Lösung ebenfalls mit Diphenylamin und n/10 $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

220001581

4) Gehaltsbestimmung von Rohglycerin (SG-Oel) auf Grund von Dichte und Brechungsindex.

Glycerinbestimmungen in destillierten Glycerinen auf Grund der Dichte oder des Brechungsindex sind bekannt und üblich. Im vorliegenden wird gezeigt, wie beide Konstanten auch in unseren Rohglycerinen (SG-Oelen) zur Berechnung des Glyceringehaltes herangezogen werden können.

Der so erhaltene Wert (im vorliegenden mit "Glycerin" bezeichnet) entspricht (s.u.) ziemlich genau dem Wert 100 - % Gesamtrückst. - % Wasser, liegt aber um etwa 4-6 Einheiten höher wie der Glyceringehalt nach der Acetinmethode. Er schliesst somit neben dem eigentlichen Glycerin noch den Gehalt an sonstigen, bei der Rückstandsbestimmung destillierbaren organischen Verbindungen mit ähnlicher Dichte bezw. Lichtbrechung (Diglycerine?) ein.

Das Vorliegen einer dritten Komponente (Rückstand neben "Glycerin" und Wasser) setzt die Kenntnis einer weiteren Bestimmungsgrösse voraus. Beispielsweise kann aus dem Brechungsindex des SG-Oeles und dem nach V 2 festgestellten Gesamtrückstand der Gehalt an "Glycerin" berechnet werden. Auf einem anderen, besonders rasch und auch im Betrieb selbst durchführbaren Weg kann der "Glycerin"-Gehalt aus Dichte und Wassergehalt (IV 1a) berechnet werden.

Die Bestimmung der Dichte kann auch bei zähflüssigen Glycerin-Konzentraten mit der Mohr'schen Waage durchgeführt werden, wenn man die infolge der hohen Viskosität stark verlangsamte Zeigereinstellung berücksichtigt (2-3 Min. Wartezeit vor der Ablesung). Die Wägung kann so mit ausreichender Genauigkeit (± 0,0005 - 0,001) auch im Betrieb selbst vorgenommen werden. Wir messen bei beliebiger Raumtemperatur und rechnen auf $d_{15/15}$ um.

Die rechnerische Grundlage der genannten Verfahren bildet die Mischungsregel nach Gewichts-Prozenten :

$$100.K_{Mischg.} = \%\ Rückst.\ K_{Rückst.} + \%\ Glycerin.K_{Glyc.} + \%\ Wasser.K_{Wasser.}$$

(K = gemessene Konstante ($d_{15/15}$ oder n_D 15°))

Als $K_{Glycerin}$ wird die aus den gebräuchlichen Tabellen für etwa 90%iges Glycerin nach der Mischungsregel errechnete Dichte des Glycerins = 1,266 bezw. der entsprechende Brechungsindex = 1,474 eingesetzt.

Für $K_{Rückst.}$ wurde zunächst der entsprechende Wert für Kochsalz in 10%iger wässeriger Lösung eingesetzt; da sich aber an gesonderten Messreihen zeigte, dass dieser Wert in einer Lösung von ca 80%igem Glycerin merklich höher liegt, wurde eine entsprechende Erhöhung vorgenommen. Dass der Gesamtrückstand nicht nur Kochsalz, sondern auch etwas Soda sowie etwas "organische Rückstand" enthält, macht nicht viel aus, da die Konstanten nahe an denen des Kochsalzes liegen, zumal deren Menge bisher nicht sehr gross ist. Für Produkte des bisher üblichen Herstellungsprozesses kann ein Wert von $d_{Rückst.} = 1,76$ und $n_{Rückst.} = 1,56$ eingesetzt werden.

Zur Berechnung des "Glycerin"-Gehaltes aus % Ges.-Rückstand und n_D (15°) des SG-Oeles dient demnach folgende Formel :

$$\%\ \text{"Glycerin"} = \frac{100.(n_D - 1,3334) - \%\ Rückst. \cdot 0,227}{0,141}$$

Zur Berechnung des "Glycerin"-Gehaltes aus % Wasser und $d_{15/15}$ des SG-Oeles dient folgende Formel :

$$\% \text{ "Glycerin"} = \frac{100\ (1{,}76 - d_{15/15}) - \% \text{ Wasser} \cdot 0{,}76}{0{,}494}$$

220001.3K

Die Beschriebenen zwei Berechnungsweisen des "Glycerin"-Gehaltes wurden an bisher etwa 70 SG-Oelen durchgeführt. In 67 Fällen ergab sich eine Uebereinstimmung innerhalb ± 1 % mit dem aus 100 - % Wasser - % Ges.-Rückst. errechneten "Glycerin-" -Wert (s.oben). Die untersuchten Rohglycerine enthielten etwa 5-12 % Wasser, 7-9 % Asche (überwiegend NaCl neben wenig Na_2CO_3) und 3-4 % organ.Rückstand sowie Acetin-Zahlen von 71-76 % Glycerin.

Für Rohglycerine mit stark abweichender Zusammensetzung oder stärkeren Verunreinigungen mit im vorliegenden nicht berücksichtigten Komponenten gelten die in dem Berechnungsformeln eingesetzten Faktoren voraussichtlich nicht mehr.Sie müssten dann durch andere besser entsprechende Zahlen ersetzt werden.

Derartige indirekte Analysen an Mehrstoffmischungen haben somit naturgemäss nicht den generellen Geltungsbereich direkter Analysenmethoden. Ihre rasche Durchführbarkeit sichert ihnen aber Vorteile bei der Betriebskontrolle sowie zur Ueberprüfung der Ergebnisse der direkten Analysen.

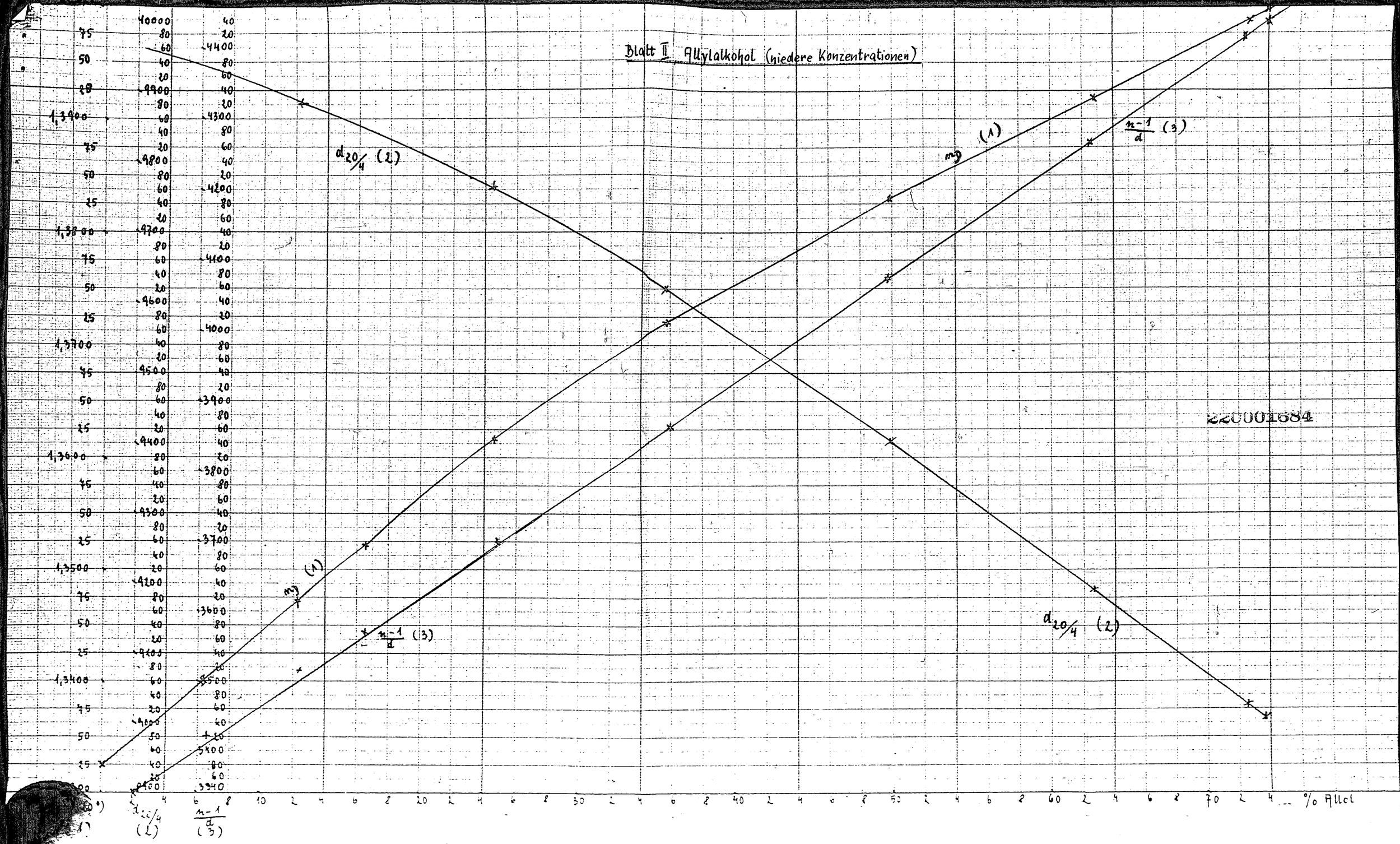
Blatt I, Allylalkohol (höhere Konzentration)

n_D (1)	$d_{20}/_4$ (2)	$\frac{n-1}{d}$ (3)
1,4490	–	
75	– 0,9300	
	80	– 0,4990
50	60	
	40	
25	20	
	– 0,9200	
1,4500	80	– 0,4880
	60	
75	40	
	20	
50	– 0,9100	
	80	– 0,4700
25	60	
	40	
1,4200	20	
	– 0,9000	
75	80	– 0,4600
	60	
50	40	
	20	
25	– 0,8900	
	80	– 0,4500
1,4400	60	
	40	
75	20	
	– 0,8800	
50	80	– 0,4400
	60	
25	40	
	20	
1,4000	– 0,8700	
	80	– 0,4300
75	60	
	40	
50	20	
	– 0,8600	
25	80	– 0,4200
	60	
1,3900	40	
	20	
75	– 0,8500	
	80	– 0,4100
50	60	
	40	
25	20	
	– 0,8400	
1,3800		– 0,4000

50 % 2 4 6 8 60 % 2 4 6 8 70 % 2 4 6 8 80 % 2 4 6 8 90 % 2 4 6 8 100 % Gew.-% Allylalkohol

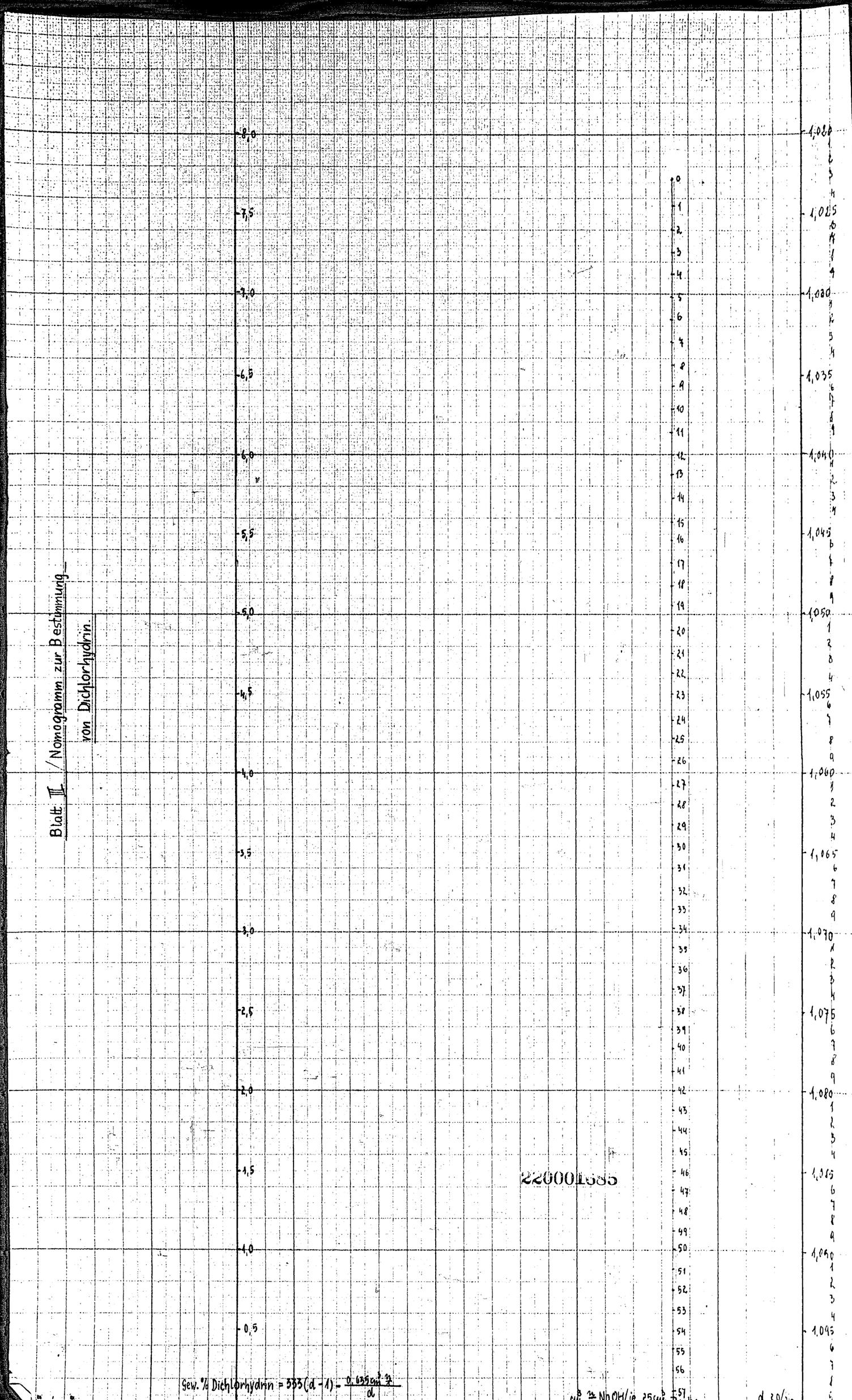
n_D 20° (1) d_{20} (2) $\frac{n-1}{d}$ (3)

Blatt II Allylalkohol (niedere Konzentrationen)



2200016884

Blatt III / Nomogramm zur Bestimmung von Dichlorhydrin.



Gew.% Dichlorhydrin = $333(d-1) - \frac{0{,}635 \text{ cm}^3 \cdot \frac{n}{4}}{d}$

cm³ $\frac{n}{4}$ NaOH/je 25 cm³ Probe

d 20/20

2200015885

2078-221

30/4.05

Erfinder Mercksburg

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anmeldung D 7115 IV/120 eingereicht am 17. Okt. 1942

Unser Zeichen: O.Z.13728

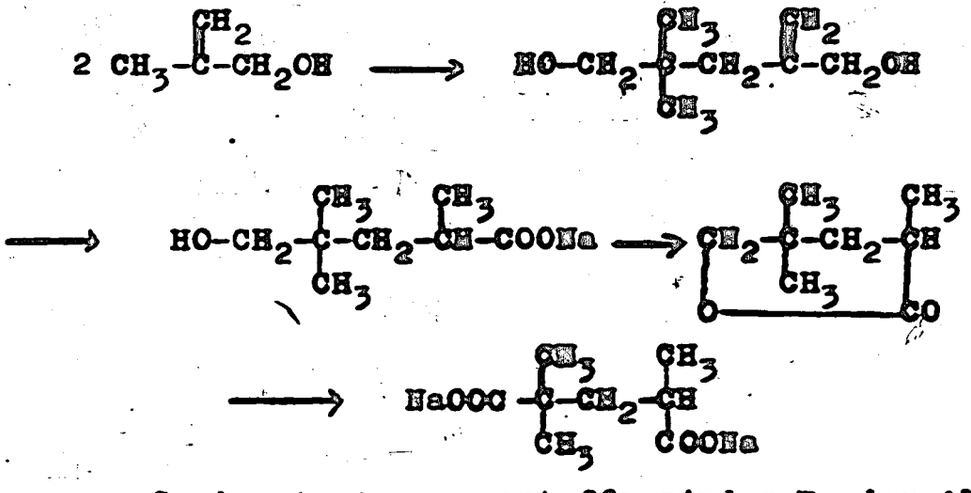
Ludwigshafen a/Rh., 16.Oktober 1942. Et/W

Verfahren zur Herstellung von Umwandlungsprodukten von Allylverbindungen.

Es ist bekannt, dass man durch Erhitzen von Alkoholen mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden unter Dehydrierung Salze der den Ausgangsalkoholen entsprechenden Carbonsäuren oder, unter gleichzeitiger Molekülverdoppelung, der die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäuren erhält.

Es wurde nun gefunden, dass Alkohole der Allylreihe oder Verbindungen, die mit Alkalien in solche übergehen können, z.B. die Ester organischer oder anorganischer Säuren mit Alkoholen der Allylreihe oder 1.2-ungesättigte Halogenide, beim Erhitzen mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden unter Dimerisierung und Dehydrierung Salze gesättigter δ-Oxycarbonsäuren, die in an sich bekannter Weise beim Ansäuern in δ-Lactone umgewandelt werden können, sowie Salze gesättigter Dicarbonsäuren bilden.

Die Umsetzung lässt sich im Falle der Behandlung von Methallylalkohol mit Ätznatron wie folgt formulieren:



Geeignete Ausgangsstoffe sind z.B. der Allylalkohol selbst, ferner Methallylalkohol, Methallylchlorid, Allybromid, Allylacetat

Allylacetat, Propenylchlorid oder 1.1-Dimethylvinylchlorid-2. Man verwendet zweckmässig einen kleinen Überschuss von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd, wobei zu berücksichtigen ist, dass man bei der Behandlung von Estern der Allylalkohole oder von ungesättigten Halogeniden entsprechend grössere Mengen Alkalien benötigt.

Die Umsetzung erfolgt in An- oder Abwesenheit von indifferenten Verdünnungsmitteln, wie Wasser oder Cyclohexan, zweckmässig in Rühr- oder Schüttelautoklaven. Die geeigneten Reaktionstemperaturen liegen zwischen etwa 130 und 400°, insbesondere bei 180-240°. Bei höheren Temperaturen bilden sich in zunehmender Menge unter weiterer Dehydrierung Salze von Dicarbonsäuren; gleichzeitig bilden sich grössere Mengen der dem angewendeten Allylderivat entsprechenden gesättigten Carbonsäure, z.B. von Isobuttersäure aus Methallylalkohol. Bei niedrigeren Temperaturen erfolgt die Dehydrierung zu langsam.

Die Reaktionsgemische werden zweckmässig in der Weise aufgearbeitet, dass man die neutralen Anteile, wie unveränderten Ausgangsstoff, Äther oder höhersiedende Nebenprodukte, durch Extraktion oder Wasserdampfdestillation entfernt und die verbleibenden alkalisch-wässerigen Lösungen ansäuert. Dabei scheiden sich die Lactone und die sauren Anteile aus. Sie werden von der wässerigen Schicht, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Extraktionsmitteln, getrennt und destilliert. Nach einem Vorlauf von niederen Carbonsäuren erhält man als Hauptfraktion die Lactone und als Nachlauf Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride; im Rückstand verbleiben mehr oder weniger geringe Mengen polymerer Verbindungen, wahrscheinlich von Estoliden.

Die nach dem Verfahren erhaltenen Lactone lassen sich ihrerseits bei erneuter Behandlung mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden zu Dicarbonsäuren dehydrieren.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen Lactone und Dicarbonsäuren sind wertvolle Zwischenprodukte für die Lösungsmittel- und Kunstharsindustrie.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1.

In einem stählernen Schüttelautoklaven werden 905 Teile Methallylchlorid und 4200 Teile 20%ige Natronlauge 20 Stunden

lang bei 200° geschüttelt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird entspannt, wobei der abgespaltene Wasserstoff entweicht. Der Autoklaveninhalt wird fünfmal mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers werden durch Destillation 254 Teile Methallylalkohol und Methallyläther zurückgewonnen.

Die wässerig-alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Benzol ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Benzolextraktes erhält man 35 Teile Isobuttersäure, 233 Teile eines Lactons der Bruttoformel $C_8H_{14}O_2$ vom Siedebereich 231-234° und 25 Teile Destillationsrückstand, der hauptsächlich aus teilweise kristallisierten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden und aus Estoliden besteht.

Die Ausbeute an Lacton beträgt 51% der Theorie, berechnet auf umgesetztes Methallylchlorid.

Beispiel 2.

In einem stählernen Drehautoklaven werden 180 Teile Methallylalkohol mit 500 Teilen 28%iger Kalilauge 20 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Umsetzungserzeugnisse werden wie im Beispiel 1 aufgearbeitet.

Man erhält 68,5 Teile unveränderten Methallylalkohol, 8,0 Teile Isobuttersäure, 65,5 Teile Lacton $C_8H_{14}O_2$ (entsprechend 61% d.Th.) und 17,2 Teile Destillationsrückstand, bestehend aus teilweise kristallisierten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden und aus Estoliden.

Beispiel 3.

Im gleichen Autoklaven wie im Beispiel 2 werden 174 Teile Allylalkohol und 550 Teile 28%ige Kalilauge 20 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Umsetzungserzeugnisse werden wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält 35 Teile unveränderten Allylalkohol, 3 Teile Propionsäure, 33,8 Teile Lacton $C_6H_{10}O_2$ vom Siedebereich 233-237° (entsprechend 24,7% d.Th.) und 37,3 Teile höhersiedenden Rückstand, bestehend aus Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden und aus Estoliden.

Beispiel 4.

In einem Stahlautoklaven werden 453 Teile Methallylchlorid und 4200 Teile 10%ige Natronlauge 20 Stunden lang bei 200° geschüttelt. Die Umsetzungserzeugnisse werden wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält 109,5 Teile Methallylchlorid zurück. Die wässerig-alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure

angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolauszug ergibt bei der Destillation neben Spuren von Isobuttersäure 168 Teile Lacton $C_8H_{12}O_2$ (entsprechend 68,5% d.Th., bei einem Umsatz von 47,3% des Methallylchlorids) und 13,7 Teile hochsiedenden Rückstand, der aus Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden und aus Estoliden besteht.

Beispiel 5.

In einem Drehautoklaven aus hochlegiertem Stahl werden 240 Teile Methallylalkohol mit 240 Teilen festem Ätzalkali 20 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der gebildete hochgespannte Wasserstoff abgeblasen und das Umsetzungsprodukt in Wasser aufgenommen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1. Man erhält 76,0 Teile Methallylalkohol zurück, ferner 77,5 Teile Lacton $C_6H_{12}O_2$ (entsprechend 47% d.Th.) und 14,7 Teile hochsiedenden Rückstand.

Beispiel 6.

In einem Drehautoklaven werden 136 Teile 1,1-Dimethylvinylchlorid-2 und 630 Teile 20%ige Natronlauge 20 Stunden lang auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung ergibt neben 59,7 Teilen eines Gemisches von Methallylalkohol und unverändertem Dimethylvinylchlorid 24,3 Teile Lacton $C_8H_{14}O_2$ (entsprechend einer Ausbeute von etwa 40% d.Th.). Der verbleibende Destillationsrückstand ist nur gering.

Beispiel 7.

In einem Drehautoklaven werden 240 Teile Methallylalkohol und 200 Teile festes Ätzkali 20 Stunden lang auf 300° erhitzt. Das Umsetzungserzeugnis wird mit Äthylalkohol extrahiert. Man erhält als Rückstand 133,5 Teile des Kaliumsalzes der 2,2,4-Trimethylglutarsäure. Beim Abkühlen des alkoholischen Extraktes fallen nochmals 11,5 Teile dicarbonsaures Salz aus, sodass die Gesamtausbeute 145 Teile beträgt (entsprechend 35,5% d.Th.). Der alkoholische Extrakt enthält neben unverbrauchtem Alkali die Kaliumsalze der Isobuttersäure und der Oxysäure $C_8H_{16}O_3$.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Umwandlungsprodukten von Allylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Allylalkohole oder Verbindungen, die in Gegenwart von Alkalien in solche übergehen können, bei Temperaturen zwischen 130 und 400°, vorzugsweise zwischen 180 und 240°, mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden behandelt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

2078-222
30/4.03

Dr. Ing. F. Schlecht

Herrn

Dr. Hans A d e l u n g

Vereinigung Deutscher
Kobalterzeuger

B e r l i n W 9.

Bellevuestrasse 13.

4.8.1943 / Mü.

Geheim!

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

Sehr geehrter Herr Dr. Adelung!

Betr.: Ihr Schreiben vom 31.7.43 /
Kobaltgewinnung aus Nickelerzen.

22200[illegible]

Für Ihr Schreiben vom 31. Juli danke ich Ihnen bestens. Zu der Frage der Firma Fried. Krupp A.G., Essen, nach einem Verfahren zur getrennten Gewinnung von Kobalt aus kobalthaltigen Nickelerzen bzw. Nickelluppen oder Nickel-Flusseisen möchte ich Ihnen zu treuen Händen folgendes mitteilen:

Im Rahmen meiner Ihnen bekannten Arbeiten über die getrennte Gewinnung von Kobalt aus z.B. Nickel-Kupferstein untersuchte ich vor einigen Monaten auch die Frage der Abtrennung des Kobalts aus kobalthaltigen Legierungen von z.B. Eisen und Nickel. Es zeigte sich hierbei, dass man die Abtrennung des Kobalts aus z.B. Eisen-Nickel-Kobaltlegierungen dadurch bewirken kann, dass man diese Legierungen stufenweise oxydierend behandelt. So wird z.B. beim Verblasen im Konverter aus derartigen Legierungen zunächst vorwiegend das Eisen oxydiert. Wenn man nun diese Eisenoxydschlacke abtrennt und weiter oxydiert, kann man eine kobaltreiche Oxydfraktion heraustrennen, bevor die Hauptmenge des Nickels oxydiert wird.

Nach einer ähnlichen Idee kann man auch aus Materialien, die reduzierbare Verbindungen von z.B. Nickel, Kobalt und Eisen, z.B. in Form von Oxyden enthalten, Kobalt abtrennen, wobei durch Zugabe von zunächst nur für das Nickeloxyd ausreichenden Mengen Reduktionsmittel ein nickelreiches Metall erhalten wird. Gibt man nach Abtrennung des nickelreichen Metalls weiter nur die für das Kobalt erforderliche Menge Reduktionsmittel zu, so erhält man ein kobaltreiches Metall, während das Eisen in nicht reduzierter Form als Oxyd oder Schlacke zurückbleibt.

Der zweite Gedanke (fraktionierte Reduktion) kommt für den bei Krupp vorliegenden Fall kaum in Betracht, doch glaube ich, dass man den zweiten, dem der erste Gedanke (stufenweise Oxydation) zu Grunde liegt, ohne wesentliche Neuinvestierungen für Apparate praktisch selbst durchprobieren könnte, und zwar bei Krupp selbst. Soviel ich bekannt war, hat Krupp schon versucht, die Eisen-Nickelluppen im Konverter zu verblasen, um durch Verschlackung eines Teils des Eisens den Nickelgehalt des Metalls anzureichern. Krupp hat jedoch nicht daran gedacht, durch weitgehende Oxydation, und zwar wenn die Temperatur [illegible] Eisens stark ansteigt, [illegible] Kobaltgehalt [illegible] Nickel [illegible] Kobalt [illegible] Nickel [illegible] Kobalt [illegible] Nickel [illegible] Kob

Herr Dr. Hans Adams Carbo-Fabrik 4.8.43 2
Dr.LS/Hü.

2220015911

Da - wie ich aus Ihrem Schreiben entnehme - die getrennte Gewinnung des Kobalts aus den erwähnten Produkten im Reichsinteresse sehr schnell zu lösen ist, bin ich im Einvernehmen mit meiner Firma bereit, die Firma Krupp über das oben genannte Verfahren zu unterrichten. Am zweckmässigsten scheint es, wenn Sie Krupp mitteilen würden, dass bei uns einige Erfahrungen auf dem Gebiet der Abtrennung von Kobalt aus kobalthaltigen Eisen-Nickellegierungen vorliegen und dass wir bereit sind, einen massgebenden Sachbearbeiter von Krupp hierüber in einer Besprechung in Oppau ausführlich zu unterrichten. Wir setzen hierbei als selbstverständlich voraus, dass unsere diesbezüglichen Mitteilungen als unser geistiges Eigentum, insbesondere bei ihrer etwaigen praktischen Verwertung nach dem Kriege behandelt werden, zumal wir wegen Mangels an Arbeitskräften das von uns erschlossene Gebiet noch nicht abschliessend bearbeiten und deshalb auch die von uns geplanten Patentanmeldungen noch nicht einreichen konnten.

Ich hoffe, Ihnen mit meinen obigen Ausführungen etwas geholfen zu haben und sehe gerne einem Vorschlag der Firma Krupp entgegen, wann die oben erwähnte Besprechung in Oppau stattfinden kann.

Heil Hitler !

gez. Schlecht

Ø Herrn Dir.Dr.Müller-Cunradi
" Dir.Brendel
" Dr.Döll
Patentabteilung Lu. (alle m.Vorg.)

2251-10 M 4.42
P 0257

Durchschlag

Vereinigung Deutscher Kobalterzeuger

-2001692

Berlin W9, Bellevuestr. 13

Fernruf: Sammel-Nr. 21 96 61

Herrn
Dr.-Ing. L. S c h l e c h t
I.G.Farbenindustrie A.-G.,

L u d w i g s h a f e n /Rhein

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

Ihre Zeichen:	Ihre Nachricht vom:	Unsere Zeichen:	Berlin, den
		Co Dr.Ad/K 6590	31. Juli 1943

Betreff: Kobaltgewinnung aus Nickelerzen.

Sehr geehrter Herr Dr. Schlecht !

Von der Fried. Krupp A.-G., Gußstahlfabrik, Essen, erhalten wir nachstehendes Schreiben:

" Angesichts der Mangellage an Kobalt ist die Frage aufgeworfen worden, ob es möglich ist, bei der Gewinnung von Nickel aus schwach kobalthaltigen Nickelerzen lateritischer oder anderer Entstehung das Kobalt getrennt vom Nickel zu gewinnen oder es nachträglich auszuscheiden. In den Frankensteiner Nickelluppen, ebenso auch in den von der Norddeutschen Hütte erzeugten Nickelflusseisen ist z.B. eine nicht unbedeutende Menge Kobalt enthalten, die gegebenenfalls nutzbar gemacht werden müsste. Wir wären Ihnen dankbar, wenn Sie uns Ihre Erfahrungen auf diesem Gebiete mitteilen und gegebenenfalls auch die Firma Gebr. Borchers zu Rate ziehen würden, die u.W. besondere Erfahrungen bei der Scheidung von Nickel-Kobalt-Verbindungen hat. "

Wir glauben, dass es im allgemeinen Interesse liegen würde, wenn Ihre Erfahrungen für die Gewinnung von Kobalt aus [illegible]-Erzen Krupp zum mindesten insoweit bekanntgegeben werden könnten, als wesentliche von Ihnen zu wahrende, auch patentrechtliche Belange dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Wir wären Ihnen zu ausserordentlichem Danke verbunden, wenn Sie uns Ihre Meinung zu der Anfrage von Krupp einmal mitteilen würden.

Heil Hitler !

Vereinigung Deutscher Kobalterzeuger
Die Geschäftsführung:

i.V.

06-28

2078-223
30/4.03

LURGI

GESELLSCHAFT FÜR WÄRMETECHNIK M.B.H.
FRANKFURT AM MAIN
ABTEILUNG AKTIVKOHLE

Postanschrift:	Fernsprecher:	Drahtanschrift:	Fernschreiber:	Postscheck-Konto:	Bankverbindung:
Postfach 9181	50351	Lurgiwärme	Ffm. 03419	Frankfurt (Main) 7200	Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main

J.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

L u d w i g s h a f e n a.Rh.

22/001693

Ihre Zeichen:	Ihre Nachricht vom:	Unsere Zeichen:	Hausruf:	Frankfurt am Main Grüneburgweg 36-38
		Vo./Ge.	201	30.8.43

Betreff: AKA 14 508 - Aktivkohle-Anlage zur Wiedergewinnung von Benzol.

Wir nehmen höflich Bezug auf das Ihnen separat zugehende Angebot der Bamag-Meguin A.G., Berlin vom 19.d.Mts. auf eine Benzol-Wiedergewinnungsanlage, die für einen katalytischen Prozess in Ihrem Werk III benötigt wird. Auf die Auslegung der Anlage ist in dem Begleitschreiben der Bamag ausführlich eingegangen, so dass wir uns weitere Ausführungen hierzu ersparen können. Wir möchten nur noch darauf hinweisen, dass die dem Projekt zugrundeliegende Schaltung grundsätzlich die gleiche ist wie in unserem an die Bamag gerichteten Schreiben vom 24.6., von dem Sie seinerzeit Kopie erhalten haben, unter Fall b) vorgeschlagen, lediglich mit dem Unterschied, dass die Vorkühlung unter Anwendung von Ammoniakkälte bis auf + 5°C getrieben wird. Hierdurch werden von der in dem stündlich 42 000 m3 Abluft enthaltenen Benzolmenge von 44 200 kg/Std. bereits 37 000 kg/Std. abgeschieden, so dass die Aktivkohle-Anlage nur noch ca. 7 200 kg/Std. aus der Abluft zurückzugewinnen hat. Für diese Leistung genügt die Grösse H - 8 - 3000/12000-21 000. Von den 8 Adsorbern dieser Anlage sind immer 6 gleichzeitig in Beladung und 2 gleichzeitig in Ausdämpfung zu schalten. Die Trocknung der Aktivkohle erfolgt hierbei auf einfachste Weise durch Wärmespeicher in den Adsorbern und Eintrittsgas. Bei dieser Arbeitsweise muss man bei dem gerade aus der Dämpfung kommenden Adsorber, dessen Aktivkohle-Füllung sich in heissem und feuchtem Zustand befindet, einen gewissen Durchbruchsverlust zulassen. Man kann etwa damit rechnen, dass das Austrittsgas i.M. zwischen 0,5 - 2 g Benzol/m3 noch enthält. Da die Luft im Kreislauf geführt wird, ist dies jedoch u.E. bedeutungslos. Lediglich die Menge, welche kontinuierlich aus dem Kreislauf abgezweigt werden muss und die der in den Kreislauf eingeführten Menge von 42 000 m3 Luft/Std. entspricht, würde bei einem Benzolgehalt von 2 g/m3 stündlich 84 kg Benzol fortführen. Wir haben daher vorgesehen, diese Abluftmenge nochmals durch eine Nachadsorptionsanlage zu geben, wobei diese Anlage aus 2 wechselweise arbeitenden Adsorbern der gleichen Grösse bestehen könnte , also auszuführen wäre in der Type H - 2 - 3000/12000 - 21 000. Mit dieser Nachadsorptionsanlage kann der Austrittsverlust unter 0,5 g/m3, d.h. also unter 20kg/Std. heruntergedrückt werden. Natürlich muss die Austrittsluft aus der ersten Anlage, soweit sie mit erhöhter Temperatur anfällt und Feuchtigkeit von der Trocknung der Aktivkohle her mit sich führt, vor Eintritt in die Nachadsorptionsanlage gekühlt werden. Zu diesem Zweck dient eine be-

- b.w. -

Aktivkohle
Bestellnr. Nr. 3007
Format Din A4
Auflage 2000
Datum 12. 42.
Lurgipapier
K/0734

1

222001694

sondere Luftaustrittsleitung, in der der Kreislaufkühler Pos 10) des Bamag-Angebots eingeschaltet ist.

Wir hoffen gern, dass die vorgelegten Unterlagen Ihnen erschöpfend Auskunft geben und Sie in die Lage versetzen werden, eine Entscheidung hinsichtlich Ihres Bauvorhabens zu treffen. Sollten Sie noch weitere Auskünfte wünschen, so stehen wir Ihnen selbstverständlich jederzeit gern zur Verfügung.

Heil Hitler!
L U R G I
Gesellschaft für Wärmetechnik m.b.H.

57

224001695

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/RHEIN
Technischer Prüfstand Oppau.

2078-224
30/4.03

Geheim

Gehalten Sammelakte

K u r z b e r i c h t Nr. 35

über

Dampfspannung, Wichte und Zähigkeit von Aminen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

56

Abgeschlossen am 11.10.1944.L.

Bearbeiter: Dr.-Ing.Gg.Kling

Die vorliegende Ausfertigung 2 enthält
5 Textblätter, 1 Anlage.
3 Bildblätter

Dampfspannung, Dichte und Zähigkeit von Aminen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

1. Aufgabenstellung.

Die Bedeutung der Amine als Brennstoffkomponenten in B-Stoffen gibt Veranlassung, die physikalischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe zu kennen. Für einzelne Amine sind Messungen in beschränktem Umfange bekannt, teilweise auch für Gemische. Von Interesse sind vorwiegend die Dampfspannungen, Dichten, Zähigkeiten und Verdampfungswärmen. Als Ziel liegt vor, das wenige vorhandene Material zu sammeln und derart zu ordnen, daß allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten für die ganze Gruppe, insbesondere innerhalb homologer Reihen, zu erkennen sind. Dies setzt auch die exakte Festlegung der Tripelpunkte und kritischen Daten voraus. Aus solchen allgemeinen Gesetzen kann dann auch für ein beliebiges Amin, das gerade technisches Interesse beansprucht, die gewünschte Stoffgröße vorausgesagt werden, ohne Inanspruchnahme einer Messung, die bei den derzeitigen Schwierigkeiten in den Laboratorien auch für einfache Bestimmungen meist zeitraubend oder auch unmöglich ist.

2. Stoffgrößen von Aminen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Aus dieser Stoffklasse sind nur Werte bekannt von der Methyl- bis zur Amylgruppe innerhalb der homologen Reihe sowie für Ein-, Zwei- und Dreifachbindung zum Stickstoff. Sie sind in diesem Bericht vorerst nur in graphischer Darstellung geordnet worden, ohne eine weitere Auswertung mitzuteilen.

a) Dampfspannungen.

Im Blatt TPrS 3102 sind die Messungen von fünf Forschungsarbeiten aufgetragen nach Umrechnung in das $\log p - \frac{1}{T}$ - Diagramm. Die Werte beginnen teilweise bei 20 mm QS-Säule und reichen auch meistens bis zum kritischen Punkt. Der Tripelpunkt wird in keinem Fall erreicht.

Die Kurven verlaufen im Überdruckgebiet fast linear. Der Pol des Kurvenbündels liegt so weit außerhalb des Diagramms, daß benachbarte Kurven auch fast parallel verlaufen. Es dürfte daher wohl möglich sein, für ein Amin ähnlicher Konstitution die Dampfspannungskurve zu zeichnen, wenn nur wenige Punkte oder nur ein Punkt, z.B. der Siedepunkt, bekannt sind. Ein abweichendes Verhalten zeigt nur das Trimethylamin, was hier aber nicht erklärt werden kann.

b) Wichten.

Die Wichten sind im Blatt TPrS 3103 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Für die drei Aethylamine lassen sich ziemlich vollkommen die Sättigungskurven im dampfförmigen und flüssigen Gebiet einzeichnen. Die Druckabhängigkeit im flüssigen Zustande ist dabei nicht berücksichtigt, da sie sehr gering ist. Die Kurvenbilder lassen schon sehr gut die Entwicklung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten erkennen, da sich die Wichteparabeln nach entsprechender Umrechnung überdecken lassen mit dem kritischen Punkt als Scheitel. - Bei den Einzelmessungen fällt der hohe Wert vom Aethylendiamin, $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, auf.

c) Zähigkeiten.

Über die Zähigkeiten liegen eine Anzahl von Einzelmessungen vor, die in der Anlage zusammengestellt sind. Für das Triaethylamin ist danach die Temperaturabhängigkeit angenähert linear festzulegen, wenn die Werte gemäß der Formel von Andrade*) in einem log $\eta - \frac{1}{T}$ -Diagramm aufgetragen werden, Blatt TPrS 3104. Das Blatt enthält auch Kurven von Tributylamin und Triamylamin, bei welchen Stoffen sich allerdings keine linearen Gesetzmäßigkeiten in dieser Darstellung ergeben.

Leider bieten gerade die Flüssigkeiten besondere Schwierigkeiten zur Entwicklung allgemeiner Zähigkeitsgesetze. Eine brauchbare Theorie molekularer Kinetik, wie sie für verdünnte Gase so ausgezeichnete Anwendung fand, besteht für Flüssigkeiten noch nicht. Diese bilden je nach Grad der Association eine Zwischenstufe zwischen dem Molekülgefüge des festen Zustandes und der freien Beweglichkeit der Gasmolekeln. Die Zähigkeitskurven zeigen daher am Schmelzpunkt keine

*)Chemie-Ingenieur I.Bd., 1.Teil, S.80.

Unstetigkeitsstelle, wie z.B. die Dichte oder die kalorischen Werte, sondern gehen allmählich in den festen Bereich über. - Die Anwendung des bekannten Ubbelohde-Diagramms, wie es empirisch für Öle entwickelt wurde, könnte erfolgversprechend sein, sofern neben den bekannten dynamischen Zähigkeitswerten die entsprechenden Wichtewerte zu ermitteln sind. Das Diagramm würde aber nur im unteren Gebiet der η -t-Kurve von Nutzen sein, da bei höherem Temperaturen, insbesondere aber ins kritische Gebiet hinein, ein gänzlich anderer Kurvencharakter vorherrscht. Es besteht demnach gerade für die Zähigkeit wenig Aussicht, die eingangs geforderte allgemeine Gesetzmäßigkeit für die Amine zu finden.

Es sei hier jedoch noch erwähnt, daß für die Förderung von Brennstoffen in Leitungen die Zähigkeit nicht immer die Bedeutung hat, wie sie ihr meist zugesprochen wird. Aus den Strömungsgesetzen ergibt sich für den Druckverlust Δp in einer Rohrleitung bei:

laminarer Strömung $\Delta p = K' \cdot V \cdot \eta$

turbulente Strömung $\Delta p = K'' \cdot V^{1,75} \cdot \gamma^{0,75} \cdot \eta^{0,25}$

Dabei sind V das Fördervolumen, γ die Wichte, η die dynamische Zähigkeit und K' und K'' zwei im Zahlenwert verschiedene Konstanten. Für den Vergleich verschiedener Amine sieht man, daß bei laminarer Strömung (d.i. in engen Rohren oder bei kleiner Menge oder im ersten Augenblick des Anfahrens) die Förderhöhe nur von der Zähigkeit, dagegen überhaupt nicht von der Wichte beeinflußt wird. Dagegen erscheint bei turbulenter Strömung (die bei laufendem Betrieb den normalen Fall darstellt) die Zähigkeit nur in der Potenz ¼, während die Wichte mit der Potenz ¾ von Bedeutung für den Druckabfall wird. - Es sollte mit dieser Überlegung gezeigt werden, daß die Zähigkeit trotz ihrer physikalischen Definition als Kenngröße der inneren Reibung für die technische Reibung im turbulent durchströmten Rohr in ihrer Bedeutung weit hinter der Wichte steht. Das gilt natürlich nur für den Vergleich zweier Stoffe bei gleicher Volumenförderung, nicht für den Absolutbetrag, der bei Turbulenz natürlich viel größer ist als bei laminarer Strömung.

Die hier begonnene Arbeit soll auf aromatische Amine sowie Gemische von aliphatischen und aromatischem Aminen ausgedehnt werden. Schließlich sollen noch die zugehörigen Sauerstoffträger eine zusammenfassende Bearbeitung finden. Auch die Ausdehnung auf kalorische Stoffeigenschaften, sofern sie für R-Stoffe technische Bedeutung haben, ist geplant.

G. Kling

Dynamische Zähigkeit von Aminen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

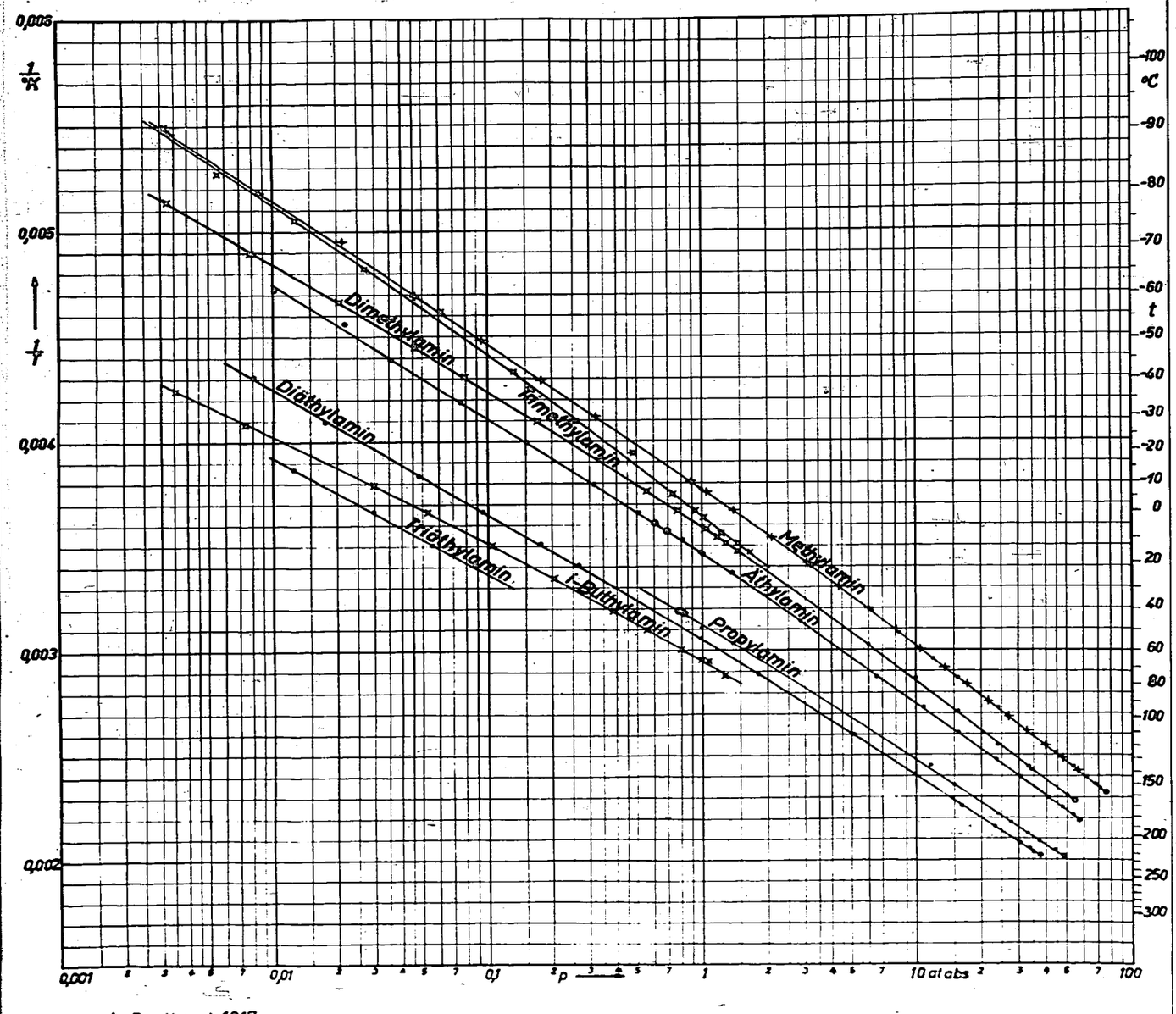
Stoff	Temperatur °C	Zähigkeit Poise	Quelle
Aethylamin	-33,5	0,005749	Howard Mc Kee Elsey, Journ.Amer.chem.Soc. 42, 1920, S.2454
Diäthylamin	-33,5	0,008236	
Dimethylamin	-33,5	0,004368	
Triaethylamin	-33,5	0,007726	
Trimethylamin	-33,5	0,003208	
Äthylen-diamin	25	0,0154	A.E.Dunston, Hilditsch F.B.Thole, Trans.chem.Soc. 103, 1913, S.133
Trimethylen-diamin	25	0,0180	
Tetramethylen- "	25	0,01915	
Pentamethylen- "	25	0,02350	
n-Propylamin	25	0,00353	A.G.Mussell, F.B.Thole, A.E.Dunston Journ.chem.Soc.101, 1912 S.1008.
Allylamin	25	0,003745	
n-Butylamin	25	0,00681	
i- "	25	0,00553	
i-Amylamin	25	0,007235	
Diäthylamin	25	0,00367	
Diisobutylamin	25	0,00687	
Triäthylamin	25	0,00363	
Diäthylamin	25	0,00346	Kurnakow und Zemcuzny 1913 — Landolt-Börnstein 1.Erg.Bd. Tab.41
Diäthylamin	35	0,00279	
Methylamin	0	0,00236	F.Fitzgerald 1912
Triäthylamin	15	0,00397	Tsakalotos, 1910
Triaethylamin	15	0,00394	Timmermans u.Hennaut-Roland, 1932, Journ.chim.phys.29 S.529.
Triaethylamin	30	0,00323	
Triisoamylamin	0	0,0498	E.C.Bingham u.L.W.Spooner Journ.Rheology 3, 1932. S.221.
	10	0,0358	
	20	0,0269	
	30	0,0210	
	40	0,0170	
	50	0,0117	
	80	0,0087	
	100	0,0067	

Stoff	Temperatur °C	Zähigkeit Poise	Quelle
Tri-n-amylamin	0	0,0472	E.C.Bingham u.L.W.Spoon Journ.Rheology 3, 1932, S.221
	10	0,0343	
	20	0,0262	
	30	0,0206	
	40	0,0167	
	60	0,0117	
	80	0,0087	
	100	0,0068	
Tri-n-butylamin	0	0,0224	E.C.Bingham u.L.W.Spoon Journ.Rheology 3, 1932, S.221
	10	0,0174	
	20	0,0141	
	30	0,0117	
	40	0,0099	
	60	0,0074	
	80	0,0057	
	100	0,0046	

Dampfspannung von Aminen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Methylamin	CH_3-NH_2	Dimethylamin	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH$	Trimethylamin	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!N$
Äthylamin	$CH_3-CH_2-NH_2$	Diäthylamin	$\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!>\!NH$	Triäthylamin	$\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!>\!N$
Propylamin	$CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$				
i-Butylamin	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2-NH_2$				

224001702

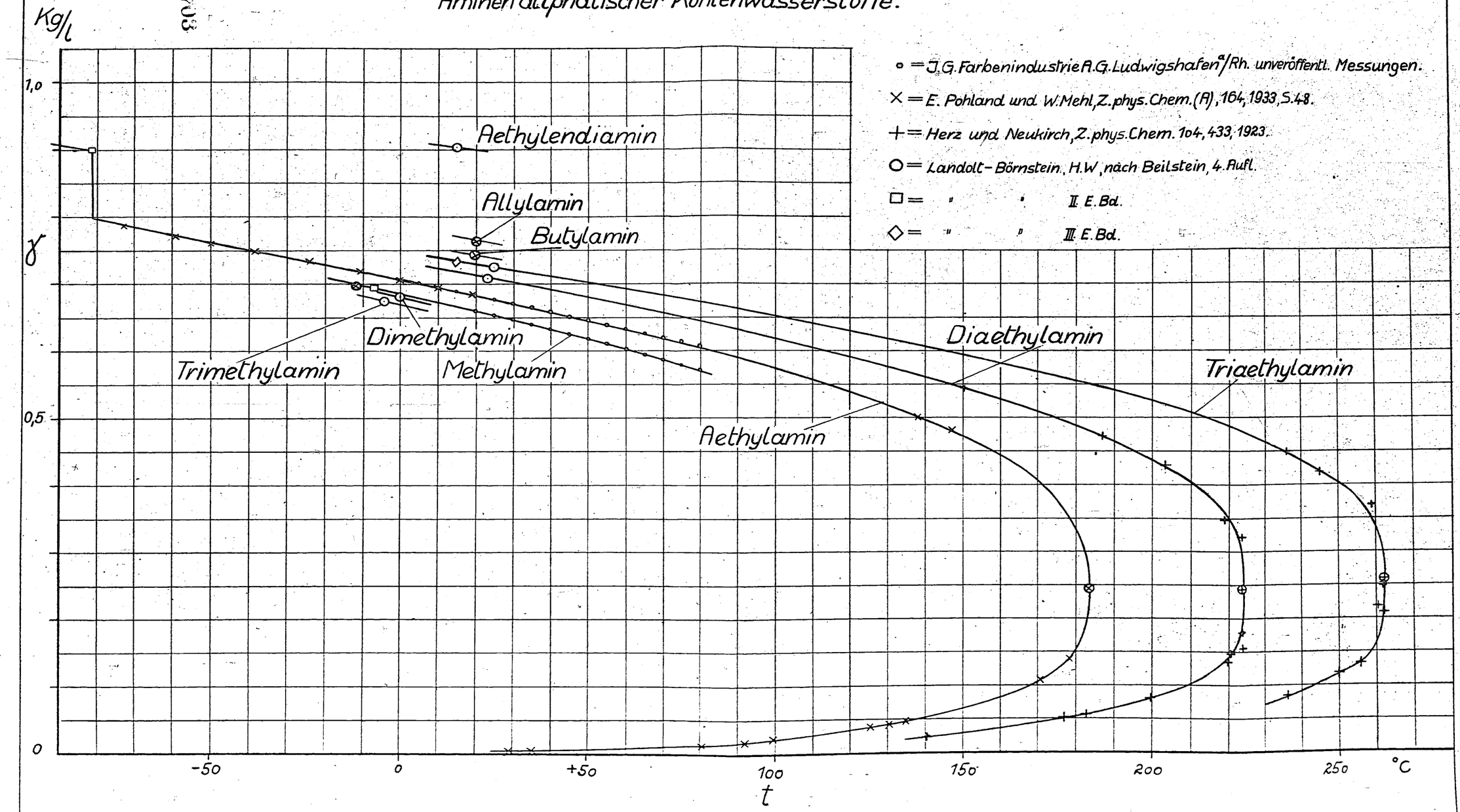


- ○ A. Berthoud 1917
- ✣ W. A. Felsing u. A. R. Thomas 1929
- × A. Simon u. J. Huter 1935
- • E. Pohland u. F. Mehl 1933
- ◉ A. Simon u. Kimmerle 1931

TPrS 3102

22400 X 08

Wichte im Sättigungszustand von Aminen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.



○ = I.G. Farbenindustrie A.G. Ludwigshafen a/Rh. unveröffentl. Messungen.

× = E. Pohland und W. Mehl, Z. phys. Chem. (A), 164, 1933, S. 48.

\+ = Herz und Neukirch, Z. phys. Chem. 104, 433, 1923.

○ = Landolt-Börnstein, H.W, nach Beilstein, 4. Aufl.

□ = " " II. E. Bd.

◇ = " " III. E. Bd.

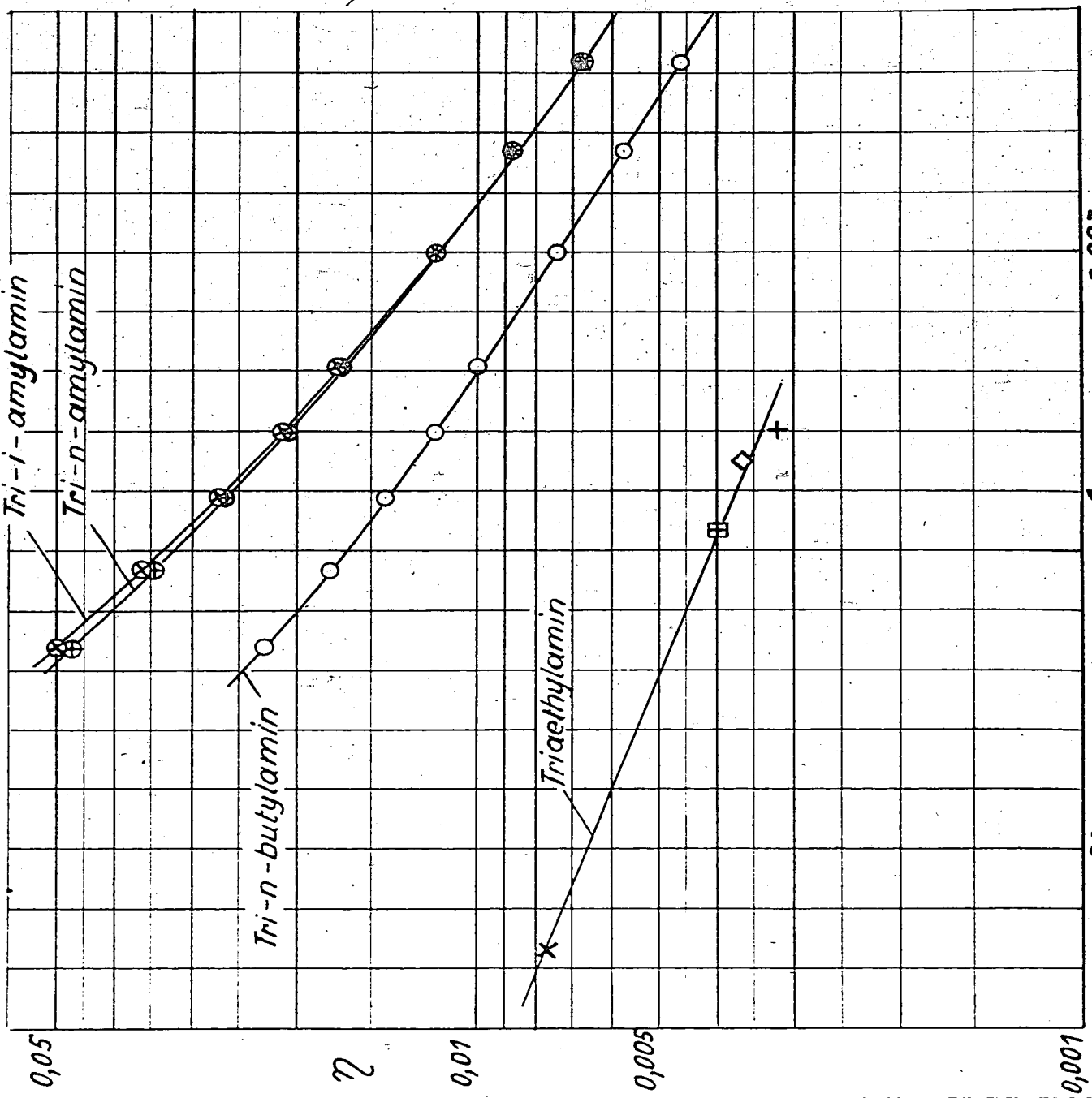
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.	Technischer Prüfstand / Wärmetechnische Abteilung Op. 471	TPrS 3103

Techn. Prüfstand
Oppau

224001704

Dynamische Zähigkeit von Aminen aliphatischer Kohlenwasserstoffe

⊗ ⊕ ○ Bingham u. Spooner, Journ. Rheology 3, 1932, S. 221
+ Timmermans u. Hennaut-Roland 1933
◇ Tsakalotos, 1910, L.B.I.E. Bd. Tab. 41
□ Mussell, Thole, Dunstan, Journ. chem. Soc. 101, 1912, S. 1008
× H. Mc Kee Elsey, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1920, S. 2454



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

TPrS 3104

DIN Format A 4 (210 x 297)

2078-225

30/4.03

225001705

Aceton Essigsäureabteilung
Katalytisches-Labor.Ch 80, 14.1.37.

Explosionsversuche mit Vinylacetylen .3.Teil [1].

Der vorliegende Bericht stellt eine Fortsetzung des Berichtes A 1694 von Eggert-Fuchs vom 3.2.1936 dar.

1.) Versuche mit reinem, gasförmigen Vinylacetylen.

a) Gasometerversuche.

Die beim Zerfall von gasförmigen Vinylacetylen in einem Gasometer auftretenden Erscheinungen wurden mit einem 60 Ltr.-Gasometer und einem 260 Ltr.-Gasometer (beide ohne Ringtasse) untersucht. Die Zündung erfolgte etwa 20 cm unterhalb des Deckel der Gasometerglocke mittels Cu-Draht, der elektrisch durchgeschmolzen wurde. Die Glocken waren mit Draht so festgebunden, dass sie nicht herumfliegen konnten.

Bei dem kleineren Gasometer ging der Zerfall des Vinylacetylens relativ langsam vor sich, sodass infolge des Druckanstiegs das Wasser seitlich herausspritzen konnte. Bei dem 260 Ltr.-Gasometer jedoch erfolgte der Druckanstieg so schnell, dass die Haltedrähte zerrissen und die Glocke herumgeschleudert wurde. Die Drähte zerrissen auch dann, als auf den Deckel der Glocke ein 1,5" weites und 2 mtr.langes Eisenrohr geschweisst wurde, das zweimal rechtwinklig gebogen war und dessen offenes Ende in ein Gefäss mit Wasser tauchte. [2]

Das verschiedene Verhalten beider Gasometer ist leicht zu verstehen: Die nach der Zündung auf die Glocke wirkende Kraft ist gegeben durch das Produkt aus der Masse der zu bewegenden Wassermenge und der Beschleunigung, die dieser Masse erteilt wird. Im grösseren Gasometer ist aber sowohl diese Masse grösser als auch infolge der geringeren Druckableitung die Geschwindigkeit des Druckanstiegs.

---

[1] Ueber die folgenden Versuche wurde bereits z.T. in kurzen Mitteilungen vom 18.2.36, 28.5.36, 8.6.36, 17.6.36 u. 3.7.36 berichtet.

[2] Bei diesem Versuch trat der beim Zerfall entstandene Wasserstoff noch so heiss aus dem Rohr, dass er sich an der Luft entzündete.

2250017..

b) Versuche mit zwei Jägerpumpen.

Untersucht wurden: Ein Jägerpumpe Nr. 6 und ein Jägerpumpe phonotalisiert.

Die Saug- und Drucköffnungen haben an beiden Pumpen einen Durchmesser von 1°. Zur Füllung wurden etwa 20 g Vinylacetylen durchgeleitet, wobei zwecks vollständiger Verdrängung der Luft im Umlauf die Pumpen einige-male kurz angestellt wurden. Die Zündung erfolgte mittels durchschmelzenden Pt-Draht von 0,4 mm Durchmesser. Der Zündraht war etwa 1 cm von dem rotierenden Teil der Pumpe entfernt. Die Versuchstemperatur betrug 40°. Unmittelbar vor der Zündung wurde die Pumpe angestellt, der Umlauf war hierbei offen. Der Druck war (bei ruhender Pumpe) gleich dem Luftdruck; bei rotierender Pumpe herrschte an der Druckseite ein Ueberdruck von 0,1 atü. Gezündet wurde je einmal an der Druck- und an der Saugseite.

Bei keinem dieser Zündversuche trat ein fortschreitender Zerfall von Vinylacetylen auf; es zeigte sich lediglich an der Zündstelle ein geringe Russabscheidung.

Die Pumpen können somit unter den angegebenen Bedingungen ohne Bedenken zum Umpumpen von gasförmigen Vinylacetylen verwandt werden (vgl.hierzu Anlage 6, Versuch 6, sowie Seite 10, 1. Abschnitt des Explosionsberichtes von Eggert-Fuchs vom 3.2.36).

2.) Versuche mit Gasgemischen.

a) Vinylacetylen + Acetylen.

Bestimmt wurde der Grenzdruck, bei dem der Zerfall des Gasgemisches noch möglich ist [1]. Die Versuche wurden in der Explosionsbombe (Inhalt 6,3 Ltr., Durchmesser 20 cm) ausgeführt. Die Bombentemperatur betrug jeweils 20°. Die Zündung erfolgte durch Durchschmelzen eines Pt-Drahtes von 1 cm Länge u. 0,4 mm ∅.

---

1) Dieser Grenzdruck wird häufig mit »Zerfalldruck« bezeichnet. Da nun unter »Zerfalldruck« auch den beim Zerfall auftretenden Druck verstehen kann, soll diese Bezeichnung hier nicht gebraucht werden.

2250017O7

Zu den Anschlüssen an die Messungen von Boesler (Spanner Bericht vom 8.5.1930) zu haben, wurde zunächst reines Acetylen untersucht (s.folg.Tabelle, in der „-" kein Zerfall und „◇" Zerfall bedeuten).

trocken		mit H_2O-Dampf gesättigt bei 40°	
0,33 atü	-	0,80 atü	-
0,44 "	◇	0,85 "	-
		0,91 "	◇

Boesler gibt als Grenzdrucke für trockenes Acetylen 0,4 atü und für feuchtes Acetylen 0,8 atü an.

Das untersuchte Gasgemisch bestand aus 20 Vol.% Vinylacetylen und 80 % Acetylen. Ergebnis siehe folgende Tabelle.

trocken		mit H_2O-Dampf gesättigt bei 40°		
0,33 atü	-	0,76 atü	-	
0,44 "	◇	0,81 "	-	I. Mischung
		0,90 "	◇	
		0,80 "	-	
		0,87 "	-	II.Mischung
		0,90 "	◇	

b) Vinylacetylen ◇ Vinylmethylketon.

Untersucht wurde das mit flüssigem Vinylmethylketon in Gleichgewicht stehende Dampfgemisch aus 13 Vol.% Vinylmethylketon und 87 Vol.% Vinylacetylen (entsprechend einem Dampfdruck des Ketons von 100 mm Hg bei 40°). Das Dampfgemisch wurde so hergestellt, dass

1.) beim Füllen des Gasometers der Vinylacetylen-Dampf durch flüssiges Keton bei 40° geleitet wurde,

2.) der Gasometer zuerst mit Vinylacetylendampf gefüllt und dann flüssiges Keton in den Gasometer nachgefüllt wurde, sodass sich der 20° entsprechende Dampfdruck des Ketons von 100 mm Hg einstellen konnte,

3.) ein Gemisch aus gleichen Mengen Keton und Vinylacetylen bei 40° in den Gasometer verdampft wurde.

2250917U8

Die Zündung erfolgte je mit Cu-Draht bei 20°. In jedem Fall trat fortschreitender Zerfall ein, doch war die Zerfallsgeschwindigkeit deutlich geringer als bei Verwendung von reinem Vinylacetylen-Da- f unter sonst gleichen Bedingungen. In einem geschlossenen Gefäss ist (bei Abwesenheit von flüssiger Substanz) mit einem Druckanstieg bis zu 12 atü zu rechnen.

3.) Versuche mit flüssigem Vinylacetylen.

Das Ziel der in untenstehender Tabelle genannten Versuche war die Feststellung der Bedingungen, unter denen flüssiges Vinylacetylen (VA) durch Zündung nicht v !lkommen zum Zerfall gebracht werden kann.

Wie die Versuche erkennen lassen, ist die Zerfallsneigung von flüssiger VA geringer als von gasförmiger. So zerfällt flüssiges VA bei Zündung in der Flüssigkeit bei + 6° mit Pt-Draht nicht merklich (Versuch 1), dagegen VA-Dampf sogar noch bei 1° und bei Zündung mit Cu-Draht (Versuch 11). Bei etwas höherer Temperatur kann jedoch auch flüssiges VA direkt gezündet werden (Versuch 2). Der Zerfall des über flüssigem VA befindlichen Gasraumes hat nur dann den Zerfall der flüssigen Phase zur Folge, wenn im Explosionsgefäss eine Drucksteigerung auftreten kann (Versuche 3, 4, 5, 6, 7). Sobald jedoch kurz nach der Zündung des Gasraumes eine Druckentlastung stattfindet (z.B. durch Zerspringen des Gefässes oder Oeffnen des Gefässverschlusses), bleibt das flüssige VA erhalten (Versuche 8, 9, 10, 11, 13). Dieser Befund ist leicht dadurch zu erklären, dass bei einem für Gasexplosionen hinreichend druckfesteren Gefäss die gesamte beim Zerfall freiwerdende Wärmemenge von 37 kcal/Mol zur Verdampfung (Verdampfungswärme etwa 6 kcal/Mol) u.Zündung eines Teils (und dadurch weiterer Teile) der Flüssigkeit verbraucht werden kann, während bei Druckentlastung nur etwa der 15.Teil dieser Zerfallswärme auf die Flüssigkeit einwirken kann (die Zahl 15 berechnet sich aus einer Temp.-Steigerung beim Zerfall des Gases auf ca. 2000°, also einer Drucksteigerung auf das 15 fache).

Für die Praxis ergibt sich somit die Forderung, <u>dass Gefässe, die flüssiges VA enthalten, mit Explosionsscheiben zu versehen sind, die bei einem Druck von etwa 1 atü herausfliegen.</u> Wo das Anbringen von solchen Explosionsscheiben nicht möglich ist (z.B.bei Druckhydrierungen), ist <u>hinsichtlich der Druckfestigkeit</u>

2250017?9

den Gehalten und der Menge des einzufüllenden flüssigen Vinylacetylens stets bei einem etwaigen Zerfall des VA eine Temperatursteigerung auf 2000 - 2500° zu Grunde zu legen.

Bezüglich der Lagerung von flüssigem VA ist nach Versuch 12 die Forderung zu stellen, dass die Temperatur des Lagerraumes stets unter -4° zu halten ist. Mit CO_2 gesättigtes flüssiges Vinylacetylen kann auch bei etwas höherer Temperatur gelagert werden (Versuch 14).

Experimentelle Angaben.

Als Explosionsgefässe dienten 10 Ltr.-Glasflaschen, 4 Ltr.-Blechkannen und die Oppauer Explosionsbombe (Inhalt 6,3 Ltr.). Die Flaschen waren stets so verschlossen, dass der Verschluss bei einem Explosionsdruck von 1 - 2 atü gelockert wurde. Die Blechkannen hielten einen wesentlich stärkeren Druck aus (daher verschiedene Wirkung bei Versuch 7 u. 8). Die Zündung geschah durch Durchschmelzen eines Pt- oder Cu-Drahtes von 0,4 mm Durchmesser bei 2 Volt Zündspannung. Die eingefüllten Mengen an flüssigem VA betrugen je 100 - 150 cm^3.

Dass bei den Versuchen in der Bombe das flüssige VA vollkommen zerfallen war, konnte aus dem Gewicht des entstandenen Russes sowie aus dem H_2-Enddruck festgestellt werden. Eine Messung der Temperatursteigerung in der Bombe durch die Explosion war nicht möglich, da das eingebaute Thermoelement Eisen-Konstantan bei der Explosion abschmolz (Schmelzpunkt des Eisens 1600°). Die Messung der beim Zerfall auftretenden Drucke mit dem Zeiss'schen Piezoindikator wird in einigen Wochen erfolgen, wenn Zeiss die noch fehlenden Teile zur Apparatur geliefert hat.

Nr.	Explosi-onsgefäss	Art der Zün-dung	Temp.	Druck atü	Zusammensetzg. d.Gasraumes	Wirkung.
1	Flasche	in der Flüssig-keit, Pt	4	0,94	VA-Dampf	Keine Russabscheidung, kein Zerfall.
2	Kanne	"	22	1,00	"	Gefäss aufgerissen, Zerfall d.fl.VA.
3	Bombe	In Gas, Cu	42	3,34	"	Zerfall des flüssigen VA.
4	"	"	36	2,60	"	"
5	"	"	19	1,32	"	"
6	"	"	4	0,94	"	"
7	Kanne	"	22	1,00	"	Wie bei 2, sehr starke Russentwicklung.
8	Flasche	"	22	1,90	"	Flasche gesprungen, kein völliger Zer-fall des fl.VA (fl.VA brennt noch ca. 10 Sekunden weiter).
9	"	"	13	1,32	"	Gasbasse zerfällt, durch Ueberdruck Gummistopfen herausgetrieben, kein Zer-fall des flüssigen VA.
10	"	"	4	0,94	"	Wie vorher
11	"	"	1	0,84	"	"
12	"	"	-4	0,69	"	Kein Zerfall in Gas u.Flüssigkeit.
13	"	"	4	1,00	70% VA, 30% Luft	Wie bei 9.
14	Bombe	"	15	~1,9	VA-Dampf + CO_2	Nur geringe Russabscheidung.

x) eingefüllt wurde flüssiges, mit [illegible] % gesättigtes Vinylacetylen.

22500[illegible]

4.) Versuche mit einem Gemisch aus Vinylacetylen und Divinylacetylen.

Das verwendete Gemisch bestand aus gleichen molaren Mengen von reinem Vinylacetylen und reinem Divinylacetylen. Die Versuche wurden in der Explosionsbombe ausgeführt, Zündung mittels Fe-Draht. Die Versuchstemperaturen betrugen 95°, 90° und 65°. In jedem Fall explodierte auch das Divinylacetylen, während es ohne Vinylacetylenbeimengungen unter den gleichen Bedingungen nicht zum Zerfall gebracht werden konnte. Um einen Anhaltspunkt über die Temperaturerhöhung beim Zerfall zu bekommen, wurde in der Bombe ein Eisendraht befestigt. Der Draht wurde durch den Zerfall nicht verändert, woraus hervorgeht, dass die Temperaturerhöhung und somit auch die Druckerhöhung bei diesen Versuchen sicher kleiner als beim Zerfall von reinem Vinylacetylen ist(vgl.Seite 3 unten).

5.) Versuche über die Splitterschutzwirkung von Novilithüberzügen.

Im Zusammenhang mit diesen Explosionsversuchen sei noch folgende Versuche mitgeteilt:

Auf Vorschlag von Herrn Dipl.Ing.Vohn und Herrn Pleines(Ch 76) wurden zwei Glasampullen von je 1 Ltr. Inhalt durch Eintauchen in Novilithemulsion mit Tetrachlorkohlenstoff* mit einem etwa einem Millimeterstarken Film überzogen. Die eine Ampulle wurde mit Vinylacetylendampf gefüllt (Beispiel für langsam verlaufende Explosion), die andere mit einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis 2 : 1 (Beispiel für 3 brisante Explosion). Die Zündung erfolgte elektrisch.

In beiden Fällen wurden die Ampullen mit lautem Knall zertrümmert. Durch den Ueberzug wurden die Glassplitter jedoch fast vollkommen zusammengehalten, sodass die ganze Ampulle in ersten Fall nur in drei, im zweiten Fall nur in zwei zusammenhängende Bruchstücke zerfiel.

Der Ueberzug stellt also einen sehr brauchbaren Splitterschutz speziell bei Glasapparaturen dar.

*) Novilith-Emulsion NV1 + 10 % Tetrachlorkohlenstoff

226001712 2078-226

30/4.05

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14747

Ludwigshafen a.Rh., 16.Mai 1944. Et/W

Verfahren zur Gewinnung von ω.ω'-Dioxypolybutyläthern.

Es wurde gefunden, dass die Destillationsrückstände des durch Hydrierung von Butindiol hergestellten Butandiols-1.4 ω.ω'-Dioxypolybutyläther, und zwar insbesondere 4.4'-Dioxydibutyläther enthalten, die daraus durch Destillation, zweckmässig bei vermindertem Druck, gewonnen werden können. Die Destillation wird zweckmässig kontinuierlich ausgeführt. Nach einem leichter flüchtigen Vorlauf erhält man dabei den 4.4'-Dioxydibutyläther; als Rückstand verbleiben die höheren Polymerhomologen. Statt dessen kann man auch aus dem bei der Destillation des Butandiols-1.4 verbleibenden Rückstand zunächst die noch destillierbaren Anteile gemeinsam abdestillieren und sie dann durch fraktionierte Destillation in ihre Bestandteile zerlegen.

Sowohl das Rohgemisch wie auch die einzelnen ω.ω'-Dioxypolybutyläther sind wertvolle Lösungs- und Weichmachungsmittel und Zwischenprodukte für solche sowie für Kunststoffe.

Beispiel.

26 kg Destillationsrückstände von durch Hydrierung von Butindiol hergestelltem Butandiol-1.4 werden bei 7 bis 11 mm Druck destilliert. Bei 80 bis 210° gehen insgesamt 3,2 kg Destillat über. Bei der fraktionierten Destillation dieses Destillats erhält man 378 g Vorlauf (Siedebereich 40 bis 110° bei 6 bis 7 mm Druck), 1276 g einer hauptsächlich aus Butandiol-1.4 bestehenden Fraktion vom Siedebereich 110 bis 160° bei 7 bis 10 mm Druck, 1134 g einer im wesentlichen aus 4.4'-Dioxydibutyläther bestehenden Fraktion vom Siedebereich 160 bis 210° bei 10 bis 11 mm Druck, 342 g wasser- und alkohollöslichen Rückstand, bestehend aus höheren ω.ω'-Dioxypolybutyläthern.

Patentanspruch.

Verfahren zur Gewinnung von ω.ω'-Dioxypolybutyläthern, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Destillation des durch Hydrierung von Butindiol hergestellten Butandiols-1.4 erhaltenen Rückstände destilliert.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

2270017 13

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN/RHEIN
L.K.-Abteilung

2078-227
30/4.03

Bücherei
Z.K.-Laboratorium Z

Neue Arbeiten zur Synthese von Cycloheptanol

Bericht der Herren Dr. Hopff und Dr. Rapp
Z.K.-Laboratorium Z

vom 22. April 1944

Weiter- [illegible]
[illegible]

Bericht-Nr. 871

2270017 14

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ludwigshafen am Rhein

Wissenschaftliche Zetko 1944

R e f e r a t L u d w i g s h a f e n

(Dr. Hopff und Dr. Rapp)

Z.K.-Laboratorium Z

über

Neue Arbeiten zur Synthese von Cycloheptanol

22. April 1944.

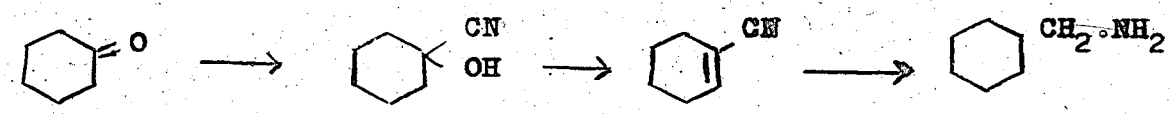
2270017715

I.G.Farbenindustrie A.G.
Z.K.-Laboratorium Z

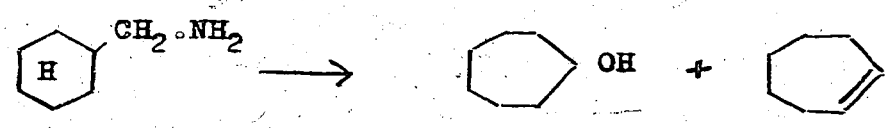
Ludwigshafen a. Rhein, den 22. April 1944.

Neue Arbeiten zur Synthese von Cycloheptanol.

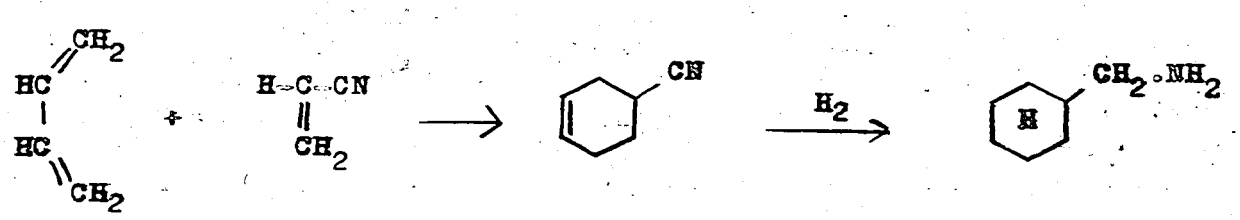
Ausgehend von den Arbeiten Demjanow's (Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft 36, 166) über die Erweiterung des Sechserringes im Cyclohexan zum Siebenerring zu Derivaten des Cycloheptans beschrieben Wallach (Annalen 353, 327) und Ruzicka (Helv.chim.acta 9, 399) die Überführung des Cyclohexanons in Cycloheptanon. Durch Anlagerung von Blausäure an Cyclohexanon wurde das Nitril der Cyclohexanolcarbonsäure hergestellt, das nach der Dehydratation das Nitril der Cyclohexencarbonsäure liefert; nach Hydrierung der Doppelbindung und der Nitrilgruppe gelangt man zum Hexahydrobenzylamin:



Die Umsetzung von Hexahydrobenzylamin mit salpetriger Säure ergibt eine Änderung des Kohlenstoffgerüstes, vermutlich über die Bildung eines Dreierringes, angefügt am Sechserring, welches System jedoch äusserst labil ist und unter Bildung des Siebenerrings sich stabilisiert:



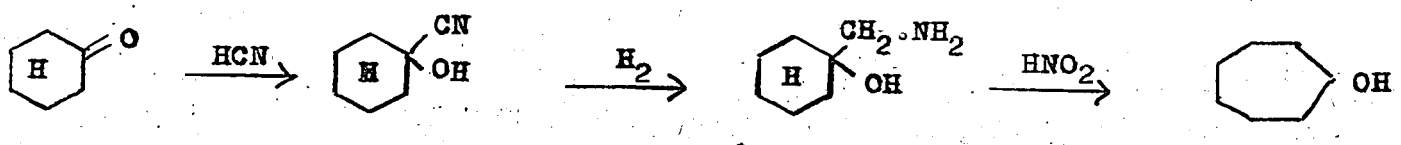
Diese Arbeiten wurden zunächst nachgearbeitet, da uns das Hexahydrobenzylamin auf einem anderen Weg in beliebiger Menge zur Verfügung stand. Durch Hydrierung des Diels'schen Adduktes aus Butadien und Acrylnitril war das Ausgangsmaterial äusserst bequem zugänglich geworden:



Die Nacharbeit der Ringerweiterungsreaktion zeigte, daß wohl Cycloheptanol und Cyclohepten entstehen, die nachzuweisen sind, aber zur Darstellung größerer Mengen eignet sich dieses Verfahren nicht. Versuche, in denen die Reaktionsbedingungen geändert wurden, führten nicht zu einer Ausbeutesteigerung.

In neueren Arbeiten hat nun Ruzicka gefunden, daß die Ausbeute an ringerweitertem Anol bedeutend höher ist, wenn das Hexahydrobenzylamin in der 1-Stellung eine OH Gruppe trägt. Bei der Umsetzung von 1-Oxyhexahydrobenzylamin mit salpetriger Säure liegt die Ausbeute an Cycloheptanol um 25 % der

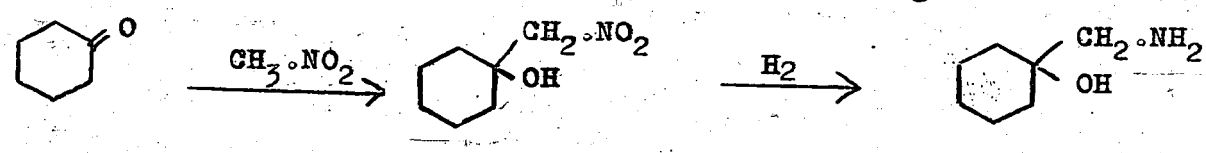
Theorie. Der Weg der Synthese ist folgender:



Cycloheptanol

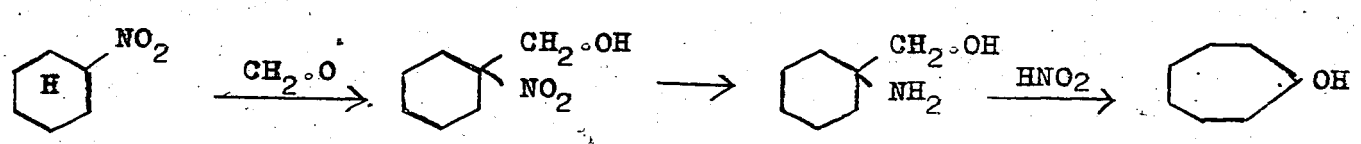
Schwierigkeiten macht die Hydrierung des Oxynitrils, da die Anlagerung von Blausäure an Cyclohexanon stark rückläufig ist und die Ausbeute an Oxyamin stark beeinträchtigt

Durch Arbeiten im Z.K.-Laboratorium über Nitroalkane eröffnete sich uns ein neuer Weg zu dem Oxy-amin und zwar nach folgendem Schema:



Alle Stufen laufen mit erträglichen Ausbeuten, sodaß die Herstellung von Cycloheptanol in greifbarer Nähe gerückt ist. Zur Zeit laufen noch Versuche, um die letzte Stufe, die Umsetzung mit salpetriger Säure, zu verbessern.

Vom Nitrocyclohexan ausgehend fanden wir noch einen neuen Weg und zwar zeigte es sich, daß auch 1-Amino-1-methylolcyclohexan bei der Behandlung mit salpetriger Säure Cycloheptanol liefert. Die Ausbeute an Cycloheptanol bewegt sich in derselben Größenordnung wie bei dem letztbeschriebenen Weg:



Cycloheptanol

Dieses Verfahren wurde unter dem Aktenzeichen I. 76 233 IVc/12o (O.Z. 14 462) zum Patent angemeldet.

Zusammemfassung:

Es wurden die aus der Literatur bekannten Verfahren zur Herstellung von Cycloheptanol nachgearbeitet, dabei die Herstellung der Ausgangsmaterialien wesentlich vereinfacht und verbessert. Schließlich konnte ein neuer Weg zur Darstellung von Cycloheptanol gefunden werden.

2270017/17

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ludwigshafen am Rhein

Wissenschaftliche Zetko 1944

Referat Ludwigshafen

(Dr. Hopff und Dr. Rapp)

Z.K.-Laboratorium Z

über

Neue Arbeiten zur Synthese von Cycloheptanol

22. April 1944.

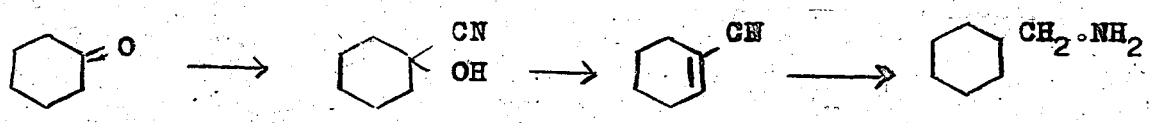
2270017718

I.G.Farbenindustrie A.G.
Z.K.-Laboratorium Z

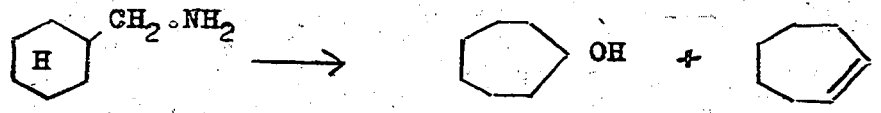
Ludwigshafen a. Rhein, den 22. April 1944.

Neue Arbeiten zur Synthese von Cycloheptanol.

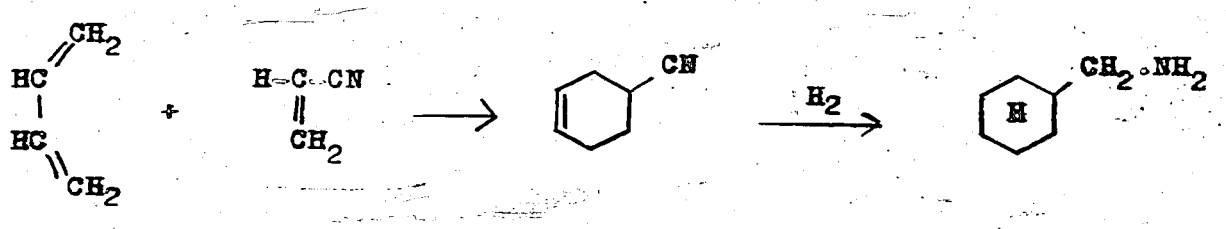
Ausgehend von den Arbeiten Demjanow's (Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft 36, 166) über die Erweiterung des Sechserringes im Cyclohexan zum Siebenerring zu Derivaten des Cycloheptans beschrieben Wallach (Annalen 353, 327) und Ruzicka (Helv.chim.acta 9, 399) die Überführung des Cyclohexanons in Cycloheptanon. Durch Anlagerung von Blausäure an Cyclohexanon wurde das Nitril der Cyclohexanolcarbonsäure hergestellt, das nach der Dehydratation das Nitril der Cyclohexencarbonsäure liefert; nach Hydrierung der Doppelbindung und der Nitrilgruppe gelangt man zum Hexahydrobenzylamin:



Die Umsetzung von Hexahydrobenzylamin mit salpetriger Säure ergibt eine Änderung des Kohlenstoffgerüstes, vermutlich über die Bildung eines Dreierringes, angefügt am Sechserring, welches System jedoch äusserst labil ist und unter Bildung des Siebenerrings sich stabilisiert:



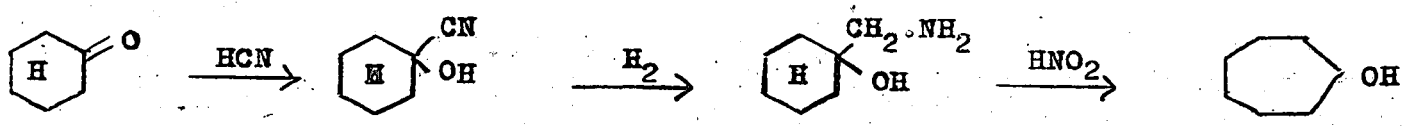
Diese Arbeiten wurden zunächst nachgearbeitet, da uns das Hexahydrobenzylamin auf einem anderen Weg in beliebiger Menge zur Verfügung stand. Durch Hydrierung des Diels'schen Adduktes aus Butadien und Acrylnitril war das Ausgangsmaterial äusserst bequem zugänglich geworden:



Die Nacharbeit der Ringerweiterungsreaktion zeigte, daß wohl Cycloheptanol und Cycloheptен entstehen, die nachzuweisen sind, aber zur Darstellung größerer Mengen eignet sich dieses Verfahren nicht. Versuche, in denen die Reaktionsbedingungen geändert wurden, führten nicht zu einer Ausbeutesteigerung.

In neueren Arbeiten hat nun Ruzicka gefunden, daß die Ausbeute an ringerweitertem Anol bedeutend höher ist, wenn das Hexahydrobenzylamin in der 1-Stellung eine OH Gruppe trägt. Bei der Umsetzung von 1-Oxyhexahydrobenzylamin mit salpetriger Säure liegt die Ausbeute an Cycloheptanol um 25 % der

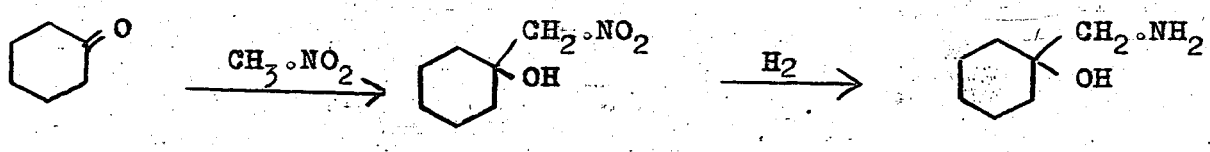
Theorie. Der Weg der Synthese ist folgender:



Cycloheptanol

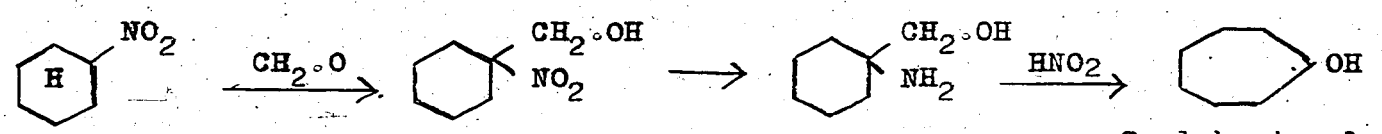
Schwierigkeiten macht die Hydrierung des Oxynitrils, da die Anlagerung von Blausäure an Cyclohexanon stark rückläufig ist und die Ausbeute an Oxyamin stark beeinträchtigt

Durch Arbeiten im Z.K.-Laboratorium über Nitroalkane eröffnete sich uns ein neuer Weg zu dem Oxy-amin und zwar nach folgendem Schema:



Alle Stufen laufen mit erträglichen Ausbeuten, sodaß die Herstellung von Cycloheptanol in greifbarer Nähe gerückt ist. Zur Zeit laufen noch Versuche, um die letzte Stufe, die Umsetzung mit salpetriger Säure, zu verbessern.

Vom Nitrocyclohexan ausgehend fanden wir noch einen neuen Weg und zwar zeigte es sich, daß auch 1-Amino-1-methylolcyclohexan bei der Behandlung mit salpetriger Säure Cycloheptanol liefert. Die Ausbeute an Cycloheptanol bewegt sich in derselben Größenordnung wie bei dem letztbeschriebenen Weg:



Cycloheptanol

Dieses Verfahren wurde unter dem Aktenzeichen I. 76 233 IVc/12o (O.Z. 14 462) zum Patent angemeldet.

Zusammemfassung:

Es wurden die aus der Literatur bekannten Verfahren zur Herstellung von Cycloheptanol nachgearbeitet, dabei die Herstellung der Ausgangsmaterialien wesentlich vereinfacht und verbessert. Schließlich konnte ein neuer Weg zur Darstellung von Cycloheptanol gefunden werden.

228001720

Test-Akt

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Alkyn Butandiol rück- 2078-228 30/4.03

Unser Zeichen: O.Z.14 692. Kü/Ht.

Ludwigshafen a/Rh., den 3.April 1944.

Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten.

Bekanntlich kann man aus 2 Mol Formaldehyd und 1 Mol Acetylen in Gegenwart von Kupferverbindungen, insbesondere Kupferacetyliden Butindiol herstellen. Dieses lässt sich zu Butandiol hydrieren. Bei der Gewinnung des Butandiols aus dem Hydrierungsgut durch Destillation verbleibt ein bisher nicht veresterter Rückstand, aus dem sich beispielsweise unter 9 - 11 mm Druck zwischen 80 und 210° noch destillierbare Anteile abtrennen lassen.

Es wurde nun gefunden, dass man aus den destillierbaren Anteilen dieses bei der Destillation von Butandiol-1.4 verbleibenden Rückstandes wertvolle Polykondensationsprodukte herstellen kann, wenn man sie mit Polyisocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten, zweckmässig in der Wärme umsetzt. Man kann dabei die gesamten noch destillierbaren Anteile des Rückstandes oder auch einzelne Fraktionen verwenden. Es können auch noch andere mit Polyisocyanaten reagierende Stoffe, z.B. Glykole oder Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Alkoholen mitverwendet werden. Je nach der Reaktionstemperatur und den angewandten Mengen Diisocyanat kann man Produkte mit verschiedenem Kondensationsgrad und Eigenschaften herstellen, die sich beispielsweise als Weichmacher, als Lackharze oder auch zur Herstellung von Folien und sonstigen Formkörpern eignen.

Beispiel 1.

In ein Gemisch von 1000 Teilen Xylol und 486 Teilen der unter 11 mm zwischen 190 und 210° siedenden Fraktionen der Rückstände von der Destillation von 1,4-Butandiol, das aus Acetylen und Formaldehyd in Gegenwart von Kupferverbindungen über das 1.4-Butindiol erhalten wurde, werden bei 130° innerhalb 2 Stunden 504 Teile 1.6-Hexamethylendiisocyanat gegeben. Dann wird noch 20 Minuten bei etwa 130° gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel auf einer heissen Walze bei 130° entfernt. Man erhält eine feste Masse in Form von Krümeln, die in Aceton, Methanol und Essigester unlöslich ist. Sie lässt sich bei 185° beispielsweise zu

126.

Platten verpressen. Die Presskörper zeichnen sich durch hohe Zugfestigkeit aus.

Beispiel 2.

32,4 Teile der im Beispiel 1 genannten Fraktion werden bei 100° innerhalb 35 Minuten mit 33,6 Teilen 1.6-Hexamethylendiisocyanat versetzt. Hierauf wird noch 6 Stunden bei 100° gerührt. Man erhält ein weicheres Produkt als das gemäss Beispiel 1. Es ist in Methanol löslich und eignet sich für Lackzwecke.

Beispiel 3.

324 Teile der in Beispiel 1 genannten Fraktion werden im Laufe von 30 Minuten bei 130° mit einem Gemisch von 174 Teilen 1,6-Hexamethylendiisocyanat und 168 Teilen Toluylendiisocyanat versetzt. Es wird noch 2 Stunden bei 130° gerührt. Man erhält ein festes, hartes Produkt.

Beispiel 4.

In 324 Teile der gesamten destillierbaren Anteile des Rückstandes der Destillation von 1,4-Butandiol, die noch 15 % Butandiol-1,4 enthalten (Kp 11 mm = 80 - 210°) lässt man im Laufe von 6 Stunden bei 125° 336 Teile 1.6-Hexamethylendiisocyanat einlaufen. Das erhaltene Produkt ist weich und wachsartig.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillierbaren Anteile des Rückstandes der Destillation von 1.4-Butandiol, das aus Acetylen und Formaldehyd in Gegenwart von Kupferverbindungen über das 1.4-Butindiol erhalten wurde, mit Polyisocyanaten umsetzt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

2078-229

(Nur für die ZW - Abteilung bestimmt) 30/4.03

Betr.: Die technisch diskontinuierliche Herstellung von Harnstoffderivaten

Bericht der Herren Dr. L.Seydel, Dr.A.Schuls u. Dr.W.Schmidt

vom 18.April 1940.

Bitte zurück an Phenambalwerk
(Techn. Prod. Abtlg.)
Ly 624

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

Dr.Schw. [illegible] Zi

Labor - Bericht

betr.: Die technische diskontinuierliche Hydrierung von [illegible] dimethyl.

Über die Hydrierung von Adipinsäuredimethylester zu [illegible] erstmalig im Jahre 1938 im Labor - Referat "Über Adipinsäure [illegible] mit Cr-Cu und mehr Kohlenwasserstoffen" berichtet.

Inzwischen hat der Hydrierkatalysator durch die [illegible] bedeutende Fortschritte gemacht, die Hydrierung des Adipinsäuredimethylesters [illegible] Empfindlichkeiten gegen Verunreinigungen und in der Ausbeute [illegible] durchgeführt.

Als Hydrierofen diente ein Eisenrohr, das durch [illegible] der mit V2A ausgekleidet war. Das Reaktionsrohr [illegible] verschlossen, die durch eine Stopfbüchse mit [illegible] Thermoelement [illegible] führte. Das Reaktionsrohr [illegible] mit der Adipinsäuredimethylester [illegible]

Die Füllung [illegible] Katalysator [illegible] auf einem [illegible] (1), der mit der [illegible] Verschlußschraube [illegible] wird. Auf [illegible] steht in der Katalysatorzone [illegible]

Beschickt wird in folgender Weise:

In die 900 l/h. fassenden Ölvorlage (2), die [illegible] aufgeladenen Hauptschlange durch 20 Atm.-Überdruck [illegible] werden 120 kg destillierten Adipinsäuredimethylester [illegible] Ofen (3) werden hierauf 90 kg Adipinsäuredimethylester [illegible]

Durchschlag

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

Dr.Schm. 18.4.40 K

80 Ltr. fassendes Emaligefäss (II) zur Aufschlämmung von 0,4 kg
Legierungs - Kobaltkatalysator mittels 3 - 4 Atm. Stickstoff
Der mit Methanol oder Nitril angerührte Katalysator wird durch
auf dem Deckel des Gefässes (II) vorhandene Öffnung
das Gefäss geschlossen, die Luft mit Stickstoff verdrängt
Rührer in Gang gesetzt. Aus dem Gefäss (I) werden durch
stickstoffnitril mit Stickstoff und anschliessend der inzwischen
Katalysator aus dem Gefäss (II) in den 100 - 150° C
gedrückt. Hierauf wird das Gefäss (II) mit dem
stickstoffnitril aus Gefäss (I) unter
nachgespült und der Inhalt ebenfalls in den

Der das Nitril und den Katalysator enthaltende
Aufpressen mit Wasserstoff und anschliessend
von Luftsauerstoff gespült. Dann werden 20 Atm. Wasserstoff
und 10 kg flüssiges Ammoniak, die in
werden sind, mittels Wasserstoff in den
beträgt hierdurch ca. 50 Atm. H_2. Nun
auf 220 - 240 Atm., wobei das
vor den Anfangsdruck beträgt dann 320 - 340 Atm.
Während unter heftiger
Stunden mit Wasser und
und verdichtet den Inhalt
Temperatur von 130 - 170° C
praktisch nach 3 - 4 Stunden beendet

Da das Adipinsäuredinitril
wird der Autoklav auf 130° C und 20
in Betrieb gehalten. Nachdem
nach 45 Minuten Stickstoff
das Ammoniak entspannt, wird
Rückstand 2 aufgefangen wird.
spannt ist, werden in den
gespannt und das Produkt
Produkt wird destilliert
85 - 90% Hexamethylendiamin

Zur Reinigung dieses

Durchschlag

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

Dr.Schmitz 30.4.43

über 160° C steigern zu lassen und trotzdem die Reaktionstemperatur möglichst hoch zu halten. Dieses wird durch Arbeiten unter [illegible] Weise mittels Ausschleusung erreicht.

Von uns in einem grossen Autoklaven in Anwesenheit von [illegible] Mittel durchgeführte Versuche haben gezeigt, dass [illegible] (hohe Reaktionsgeschwindigkeit), Reaktionsprodukte [illegible] durch Ausschleusung direkt aus voller in reiner [illegible] Ausschleusung wird, entsprechend die Reaktionsbedingungen [illegible] gewünschten Umsetzung von Äthylenoxyd mit Äthylenglykol [illegible] Anwendung kontinuierlicher Verfahren [illegible]

Reaktionsgeschwindigkeit

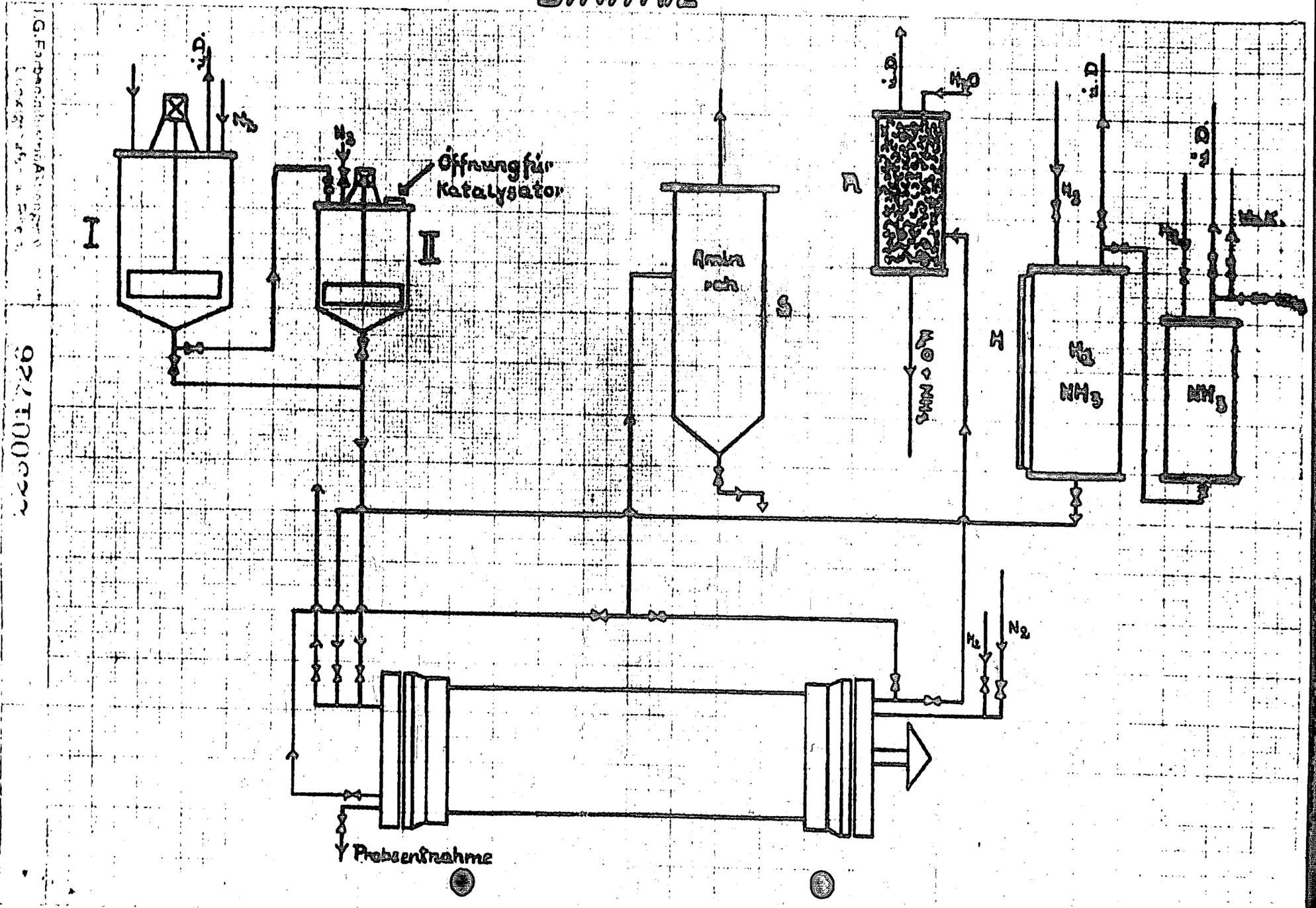
Reaktionsgeschwindigkeit wird in Anwesenheit von Zn [illegible] Katalysierung von Äthylenoxydlösung mit einem Gehalt [illegible] Anteile von 95 - 90% berechnet [illegible]

Bei dem diskontinuierlichen Verfahren gewonnene Ausbeute [illegible] Reaktionsbedingungen, welche für die gewünschte [illegible] des kontinuierlichen Verfahrens in Frage kommt.

gez. W. Schmidt gez. Schmitz gez. K. Seydel

Durchschlag

APPARATUR ZUR HYDRIERUNG VON ADIPINSÄURE-DINITRIL



2300017727

Dr. Niemann

I.G.Farbenindustrie A.G.
Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a.Rh., den 22.April 1940
Dr.Bau/E.

2078-230
30/4.03

Hydrierung von Adipinsäuredinitril zu Hexamethylendiamin.

Das zur Superpolyamidfabrikation benötigte Hexamethylendiamin ist bekanntlich durch katalytische Hydrierung von Adipinsäuredinitril zugänglich. Diese Hydrierung wurde bis vor einem Jahre diskontinuierlich im kleinen Technikumsmasstab durchgeführt und konnte anschliessend in einer nach demselben Verfahren arbeitenden grösseren Anlage mit einer Produktionskapazität von etwa 4,5 Moto fortgesetzt werden. Als Katalysatoren dienten hier Co-Legierungskatalysatoren, die Hexamethylendiaminausbeute betrug etwa 80% Diamin, bezogen auf den Rohaustrag.

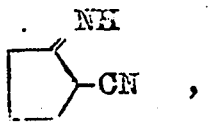
In der Zwischenzeit angestellte Versuche zur kontinuierlichen Hydrierung des Adipinsäuredinitrils sind soweit gediehen, dass sie in grösserem Masstab durchgeführt werden können. Eine auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen konstruierte Technikumsapparatur mit 70 l Kontaktraum und einer Monatsleistung von 4,5 Moto Diamin, entsprechend der gegenwärtigen Produktion von Adipinsäuredinitril, steht vor ihrer Inbetriebnahme, eine weitere und wesentlich grössere Versuchsanlage wird vorbereitet.

Augenblicklich erfolgt die Hydrierung im Rieselverfahren noch in kleinen Hochdrucköfen (200 atü) mit 1,7 bzw. 7,5 l Kontaktraum unter nicht optimalen Arbeitsbedingungen. Einerseits wird in den Kleinöfen eine glatte Abführung der bedeutenden Reaktionswärme (75 kcal) nicht gewährleistet, was zu beträchtlichen Temperaturschwankungen führt, andererseits ist die Qualität des zur Verarbeitung gelangenden Dinitrils verbesserungsfähig.

Wie sich die Beschaffenheit des Dinitrils auf die Ausbeute auswirkt zeigt folgende Stichprobe: Technisches und gereinigtes Adipinsäuredinitril wurden mittels Co-Legierungskatalysators in der Bombe hydriert; die Hexamethylendiaminausbeuten verhielten sich wie 85:100. Bereits im Zetko-Referat 1939 von Dr. MANCHEN und Dr. TRIESCHMANN (Verfahren zur Herstellung

-/-

von Hexamethylendiamin) ist angedeutet, dass Cyancyclopentylidenimin:



eine in technischem Dinitril bisher stets enthaltene Verunreinigung, Verharzungen bedingt. Besonders ketonische Verunreinigungen wirken sich ähnlich aus.

Sobald die Temperaturschwankungen ein gewisses Mass überschreiten, was zur Zeit mit einer auch bei aufmerksamer Ofenbedienung kaum vermeidbaren Schwankungsbreite von 40°C normalerweise noch der Fall ist, ergeben sich die im Rieselbetrieb mit unzureichendem Rieselweg üblichen Unzulänglichkeiten: Ein Teil des Ausgangsmaterials verlässt während der Periode erniedrigter Betriebstemperatur mehr oder weniger unverändert den Ofen (z.B. als Adipinsäuredinitril, ε-Aminocapronitril), ein anderer "verbäckt" in der Hochtemperaturperiode zu N-ärmeren z.T. höhermolekularen Produkten (z.B.Hexamethylenimin, Aminohexyl-hexamethylenimin, Diaminodihexylamin, weitere nicht näher untersuchte sekundäre und tertiäre Basen).

Trotz dieser und anderer Unregelmässigkeiten, die, wie eingangs angedeutet, bei den neuen Apparaturen weitgehend behoben sein werden, haben wir einen Kontakt entwickeln können, der mit dem derzeit verfügbaren technischen Dinitril zwei Monate mit annähernd konstanter Ausbeute sicher betriebsfähig ist. Die Ausbeute beträgt ohne Berücksichtigung des nicht umgesetzten Materials 75 - 80% Diamin (bezogen auf den NH_3 enthaltenden Rohaustrag) und 80 - 90%, wenn das nichthydrierte Material, das wiedergewonnen und neu eingesetzt werden kann berücksichtigt wird. Vereinzelt wurden auch Ausbeuten über 90% erzielt.

Eine Tagesdurchschnittsprobe des 37.Betriebstages einer 1,7 l Apparatur, die mit ihren 76% Hexamethylendiamin der unteren Ausbeutegrenze entspricht, zeigt folgende Zusammensetzung:

Hexamethylenimin	4,0%
Hexamethylendiamin	76,0"
Verwertbares (Aminocapronitril, Adipinsäuredinitril)	8,3"
Rückstand (sekundäre und tertiäre Basen)	8,7"
Destillationsverlust (NH_3, etwas Hexamethylenimin)	4,0"
	100,0

-/-

Über die bisher in technischem Adipinsäuredinitril sowie in rohen Hydrierausträgen aufgefundenen Stoffe gibt nachstehende Tabelle Aufschluss:

Tabelle.

	Kp. °C	mm Hg
* Cyclopentanon - Wasser, Azeotropes Gemisch	94,5	760
* Hexamethylenimin - Wasser, " "	95,5	760
* Cyclopentanon	131,0	760
* Hexamethylenimin	138	760
Methylaminocyclopentylimin	72	10
Hexamethylendiamin-Carbamat	81	10
* Hexamethylendiamin	81,5	10
* -Aminocapronitril	106	10
Cyclopentyliden-cyclopentanon	116-118	10
2-Cyancyclopentanon	131	11
* Aminohexylhexamethylenimin	138	10
Tricyclotrimethylenbenzol	144-146	10
Adipinsäureimid	151	10
* 2-Cyan-cyclopentylidenimin	155 ?	10
* Adipinsäuredinitril	155	10
Caprolactam	154-155	10
* Bishexamethylentriamin	178	7
Cyanvaleriansäureamid	173-178	4
Tricyan-5-imino-nonan-1.4.9	150-170	1
Adipinsäuremonoamid	Fp. 157,5-158°C	
* Adipinsäurediamid	Fp. 228°	

Die mit * bezeichneten Substanzen wurden im Laufe ~~der Berichtszeit~~ (April 1939 - März 1940) im Hauptlaboratorium isoliert bzw. identifiziert.

-/-

23000 1730

Zusammenfassung.

Für die neue, kontinuierliche Hydrierapparatur für Adipinsäuredinitril im Technikum des Hauptlaboratoriums (Lu 115) kann mit einer Hexamethylendiaminausbeute zwischen 80 und 90% gerechnet werden.

Lfa D. Naumann
2078-231
30/4.03

231001731

"Stand des Verfahrens zur Hydrierung von Adipinsäuredinitril zu Hexamethylendiamin".

vgl. auch Zetkereferate: "Hydrierung von Adipinsäuredinitril zu Hexamethylendiamin" und "reinigende Ringöffnung".

(Dr. Bauer, Hauptlaboratorium Lu)

Unterlagen für die Polyamid-Besprechung am 7. Mai 1940 in Frankfurt (Main)

2310001732

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

4.5.40.
Dr.Bau/Ri.

"Stand des Verfahrens zur Hydrierung von Adipinsäuredinitril zu Hexamethylendiamin".

vgl. auch Zetkoreferate: "Hydrierung von Adipinsäuredinitril zu Hexamethylendiamin" u. "Aminierende Ringöffnung".

Die Hydrierung von Adipinsäuredinitril zu Hexamethylendiamin mittels Hydrierungskatalysatoren unter hohem Druck (200 at) lässt sich schematisch nach folgender Gleichung darstellen:

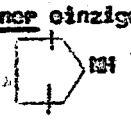
I.) $NC.(CH_2)_4CN + 4H_2 \longrightarrow [NC(CH_2)_5NH_2 + 2H_2] \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2$ + 75 kcal.

Adipinsäuredinitril — ε-Aminocapronitril — Hexamethylendiamin.

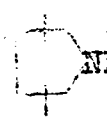
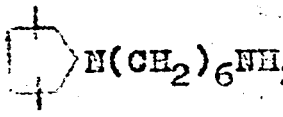
Ausser dieser, wie ersichtlich, stark wärmebetonten Reaktion erfolgen unter den Hydrierungsbedingungen noch weitere Umsetzungen z.B.

II.) $NH_2(CH_2)_6NH_2 \rightleftharpoons C_6H_{13}N + NH_3 - 15$ Kcal

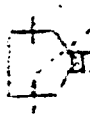
Hexamethylenimin

Wärmetönung aus einer einzigen Verbrennung von  bestimmt.

Hexamethylenimin reagiert sodann weiter u.a. nach

a) 2  $\longrightarrow$  und

Hexamethylenimin — Aminohexyl-hexamethylenimin

b)  + $H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow H_2N(CH_2)_6NH(CH_2)_6NH_2$

Bis-Hexamethylentriamin.

Die Reaktion a) und b) deuten an, dass wir in Hexamethylenimin die Muttersubstanz einer Reihe von Nebenprodukten erblicken.

M3100

Durchschlag

2310017 33

Aus den angeführten Wärmetönungen wäre eine Bevorzugung der Reaktion I bei niedrigen und ein Hervortreten der Reaktion II bei höheren Temperaturen zu erwarten, was in der Tat zutrifft. Andererseits ergibt sich aus der Formulierung II ohne weiteres, dass Gegenwart von NH_3 in Folge Massenwirkung die Ausbeute durch Fixierung des Hydrierungsproduktes verbessert.

Wesentlich beeinflusst wird Verlauf und gegenseitiges Verhältnis der Haupt- und Nebenreaktionen auch durch die Art des Katalysators. Für die techn. Hydrierung kommen im vorliegenden Falle u.a. wegen der erforderlichen Reaktionstemperatur hauptsächlich Kontakte auf der Basis Nickel oder Co in Betracht. Obwohl sie im allgemeinen aktivere, d.h. bei niedrigerer Temperatur arbeitende Kontakte ermöglicht, hat es entgegen der thermodynamisch begründeten Erwartung den Nachteil, Reaktionsfolge II zu begünstigen.

Während bis vor Jahresfrist eine Hexamethylendiaminproduktion ausschliesslich diskontinuierlich stattfand und vom Kleinstmasstab aus 1 l-Drehautoklaven über einen 40 l Autoklaven in einen 300 l Rührautoklaven übertragen werden konnte, haben wir nun auch das kontinuierliche Verfahren soweit entwickelt, dass es in wenigen Tagen in halbtechnischem Masstab aufgenommen werden kann. Eine grössere technische Versuchsanlage für Breslau wird vorbereitet.

Aus den angedeuteten Spezifikätsgründen wurden unsere Katalysatoren auf der Basis Co entwickelt, aus hauptsächlich wirtschaftlichen Gründen in Verbindung mit Trägern. Während zu Beginn unserer Ver-

BM3100

Durchschlag

suche die Lebensdauer der Kontakte nur Stunden, höchstens Tage betrug, wobei die Ausbeute kaum der Rede Wert erschien, besitzen wir jetzt Kontakte, deren Lebensdauer, von groben Betriebsstörungen abgesehen, sich über 2 Monate erstreckt. Die Ausbeuten erreichen mit 75-85 % Hexamethylendiamin (bezogen auf den Rohaustrag) das diskontinuierliche Verfahren und übertreffen es mitunter.

Zur Veranschaulichung des Gesagten sei die Zusammensetzung eines Tagesdurchschnittsaustrages angeführt:

	14. Betriebstag	8. Betriebstag:
Hexamethylenimin	6,7 %	4,0 %
Hexamethylendiamin	86,0 %	85,3 %
Verwertbares (Aminocapronitril, Adipinsäuredinitril)	2,3 %	5,0 %
Rückstand	4,0 %	4,0 %
Destillationsverlust (NH_3, etwas Hexamethylenimin)	1,0 %	1,7 %
	100,0 %	100,0 %

Anmerkung: am 14. Betriebstag wurde gereinigtes Dinitril durchgesetzt. Jedoch war der Kontakt durch fehlerhaften Betrieb teilweise zerfallen und geschädigt.

Eine Tagesdurchschnittsprobe des 27. Betriebstages einer 1,7 l Apparatur, die mit ihren 76 % Hexamethylendiamin der unteren Ausbeutegrenze entspricht, zeigt folgende Zusammensetzung:

Hexamethylenimin	4,0 %
Hexamethylendiamin	76,0 %
Verwertbares (Aminocapronitril, Adipinsäuredinitril)	8,3 %
Rückstand (Dekandiro und teerige Sache)	8,7 %
Destillationsverlust (NH_3, etwas Hexamethylenimin)	3,0 %
	100,0 %

M3100

Durchschlag

2310001735

Zur Erzielung optimaler Ausbeuten ist ausser den bereits angeführten Momenten eine gute Qualität des Ausgangsmaterials wesentlich (obgleich dies aus den vorstehenden Beispielen nicht ohne weiteres ersichtlich ist (beachte jedoch die Anmerkung). Diese Voraussetzung ist bisher nicht in wünschenswertem Ausmass erfüllt, aber auf dem Wege verwirklicht zu werden [1]. Welche Ausbeute-Steigerungen durch die Verbesserung der Dinitrilqualität zu erwarten sind, zeigt ein Vergleichsversuch, in dem technisches und gereinigtes Dinitril hydriert wurden: Die Ausbeuten verhielten sich wie 85 : 100. Noch sinnfälliger wird das Gesagte durch nachstehende Aufstellung der in techn. Dinitril oder rohem Hexamethylendiamin bisher aufgefundenen Substanzen:

A u f s t e l l u n g :

		Kp. ° C	mm Hg
X	Cyclopentanon - Wasser, Azeotropes Gemisch	94,5	760
X	Hexamethylenimin - Wasser " "	95,5	760
X	Cyclopentanon	131,0	760
X	Hexamethylenimin	138	760
	Methylaminocyclopentylimin	72	10
	Hexamethylendiamin-Carbonat	81	10
X	Hexamethylendiamin	81,5	10
	ε-Aminocapronitril	105	10
	Cyclopentyliden-cyclopentanon	116-118	10
	2-Cyancyclopentanon	131	11
X	Aminohexylhexamethylenimin	138	10
	Tricyclotrimethylenbenzol	144-145	10
	Adipinsäureimid	151	10
X	2-Cyan-cyclopentylidenimin	155 ?	10
X	Adipinsäuredinitril	155	10
	Caprolactam	154-155	10
X	Dihexamethylentriamin	178	7
	Cyanvalerian…	173-178	4
	Tricyan-5-imino-nonan-1.4.9	150-170	1
	Adipinsäuremonoamid	Fp. 157,5-158° C	
X	Adipinsäurediamid	Fp. 228	

Die mit X bezeichneten Substanzen wurden im Laufe der Berichtszeit (April 1939 - März 1940) im Hauptlaboratorium isoliert bzw. identifiziert.

1) Bemerkung: In absehbarer Zeit dürfte m.a. ein im Anschluss an das Reppe-Verfahren gewonnenes Dinitril verfügbar werden, das erhöhten Reinheitsansprüchen genügt.

Durchschlag

231001736

Unsere Ergebnisse wurden in kleinen Technikumsapparaturen erhalten, die bis heute - nach mehrfachen Abänderungen - abwechselnd in Betrieb sind. Zu ihrer Charakterisierung dienen folgende Angeben:

A) zwei 1,7 Ltr. Hochdruck-Rieselöfen: V_2A, l = 3 m, elektrische Heizung, Abgas

B) ein 7,5 Ltr. Hochdruckrieselofen: N 8, l= 6 m, Flüssigkeitsmantel + elektr. Heizung, Kreisgas, Abgas.

Die Betriebsweise ist so, dass im Gleichstrom H_2 und NH_3-Dinitril-Gemisch über den Kontakt geleitet wird. Das fertighydrierte Produkt gelang in einen Abscheider, aus dem es periodisch in ein zweites geheiztes Druckgefäss übergedrückt wird, das langsame Entspannung des Produktes gestattet (sonst Verluste, Verstopfungen und dgl.). Von hier wird es abgelassen und tagweise gesammelt.

In den 1,7 Ltr. Öfen trifft eine verhältnismässig grosse Frischwasserstoffmenge mit dem Dinitril-NH_3-Gemisch zusammen. Dies bietet insofern Vorteile, als die Verdampfungswärme des NH_3 zu der nur ungenügend vorhandenen Wärmeabfuhr beiträgt, hat aber den Nachteil, den Kontakt am Ofeneingang leicht zu schädigen. Arbeitet nämlich die Flüssigkeitspumpe unregelmässig (bei kleinen Aggregaten und geringen Flüssigkeitsmengen eine häufige Erscheinung), setzt sie z.B, aus, dann sättigt sich der Frischwasserstoff mit NH_3 aus den mit NH_3-Dinitril vollgesogenen Kontaktkörnern. Die lebhafte Ammoniakverdampfung führt zu Kontaktzerfall, Verstopfung des Ofens und Spezifitätsverschlechterung des Kontaktes.

Durchschlag

23.1001737

Würde man mit NH_3 gesättigtem H_2 arbeiten, was wir anfänglich zu tun pflegten, dann kondensiert der Ammoniak in das Dinitril hinein, die freiwerdende Kondensationswärme beschleunigt die Hydrierungsreaktion, das Ergebnis ist eine ausserordentliche Wärmestauung am Ofeneingang.

Die mangelhafte Wärmeabfuhr einerseits, die geringe Rieselhöhe andererseits begrenzen die Raum-Zeit-Ausbeuten der Kleinstöfen auf 1,1 bis 1,5 kg/Ltr./Tag.

Hinsichtlich der Wärmeabführung ist der 7,5 Ltr. Rieselofen prinzipiell günstiger. Praktisch hat er sich deswegen nicht bewährt, weil die Flüssigkeitszirkulation (Trikresylphosphat) Störungen ausgesetzt war, wodurch teilweise sehr hohe Temperatursteigerungen (300° und darüber) auftraten und als Folge Verbacken der Flüssigkeit und Unbrauchbarwerden der ganzen Anlage. Auch die Kreislaufpumpe unterlag zahlreichen Störungen, da sie - ungeheizt betrieben - NH_3-Kondensation ermöglichte. Immerhin liess sich die Raum-Zeit-Ausbeute auf über 1,5 steigern.

Die neue Technikumsanlage im Lu 115 besitzt einen Kontaktraum von 70 Ltr. eine Rieselhöhe von nahezu 7 m und wird mit Dampf geheizt. Das Dinitril wird in einem Rührkessel mit NH_3 vorgemischt. Eine geheizte Kreislaufpumpe wird die Kondensationsstörungen vermeiden, durch Einschaltung eines Kühlers hinter der Pumpe lässt sich die Reaktionswärme abführen. Infolge des NH_3-

Durchschlag

I. G. FARBE

2310017 38

Gehaltes im Kreisgas wird allzu intensive NH_3-Verdampfung im Ofen vermieden und der Kontakt geschont werden. Als Raum-Zeit-Ausbeute ist zunächst 2 kg Diamin/Ltr./Tag und eine Monatsproduktion von 4,5 to (entsprechend der augenblicklichen Dinitril-produktion) in Rechnung gesetzt.

Mit der eigentlichen Hydrieranlage ist eine kontinuierliche Destillation, besteht aus 4 Kolonnen, verbunden. Die ersten zwei dienen zur Ammoniakabtreibung, die in zwei Stufen, einmal bei 16 dann bei o-3 atü erfolgt. In der folgenden Kolonne wird das Hexamethylenimin abgezogen, in der letzten, aus V_2A bestehenden Vakuumkolonne erfolgt die kontinuierliche Reindestillation des Hexamethylendiamins.

Grundsätzlich ähnlich sollen 5 parallel geschaltete Ablagen zu je 100 Moto in Breslau gebaut werden.

Bezüglich der Materialfrage hat sich gezeigt, dass entgegen früheren Befürchtungen VA-Material bei der eigentlichen Hydrierung entbehrt werden kann und selbst Eisen gegen die Reaktionsprodukte praktisch vollkommen beständig ist. Störungen sind unter Umständen durch rostbedingte Katalysatorverschlechterung zu erwarten.

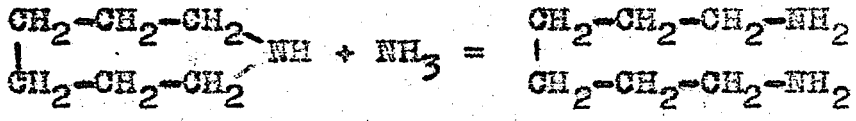
Ein bisher nur teilweise gelöstes Problem ist die Verwertung der Nebenprodukte. Während evtl. anfallendes nicht oder nur unvollständig hydriertes Material (Aminocapronitril) durch Destillatio

Durchschlag

2310001739

wieder gewonnen und neuerlich in den Prozess eingesetzt werden könnte, ist das mit den N-ärmeren Verbindungen nicht der Fall. Bei Hexamethylenimin ist es uns in orientierenden Versuchen allerdings gelungen, den Ring unter gleichzeitiger Aminierung gemäss Gleichung III zu öffnen

III.



Durchschlag

Kern & Sohn 20787-232

232001740 30/4.03

Betreff: Farblose wasserlösliche Appreturmittel auf Basis Polyvinylverbindungen.

Bericht des Herrn Dr. FIKENTSCHER

vom 19. Februar 1940

I.G.Farbenindustrie A.G.
Hauptlaboratorium

Ludwigshafen a.Rh.,19. Februar 1940
Dr.Fi/E.

2320017 41

Farblose wasserlösliche Appreturmittel auf Basis von Polyvinylverbindungen.

Aus acrylsauren Salzen sind bisher zwei technische Produkte hergestellt worden, das Latekoll (= Emulsionsverdicker LK) und das Mittel SNa (= Viskol SNa, = Appretan P,= Emulsionsverdicker VK). Beide Produkte werden zur Zeit durch Verseifung von Polyacrylsäuremethylester-Emulsionen mit Ammoniak bzw. Natronlauge hergestellt. Sie dienen im wesentlichen als Verdickungsmittel von natürlichen und künstlichen Latices und als Zusatzmittel bei der Herstellung von Indanthrenfarbstoffen.

Entsprechend dem steigenden Bedürfnis nach wasserlöslichen, hochviskosen Polymerisationsprodukten und im Hinblick auf die verschärften Anforderungen hinsichtlich Klarheit, Farbe, Wasserbeständigkeit und Härtbarkeit der Produkte haben wir die Polymerisation und Mischpolymerisation sowie die Verseifung von Polyacrylverbindungen weiterhin bearbeitet und eine Reihe von neuen Produkten laboratoriumsmässig und in halbtechnischem Masstab hergestellt.

1.) Farblose polycrylsaure Salze.

Zur Erzielung völlig farbloser Lösungen von polyacrylsauren Salzen ist es notwendig, die technische, kupferhaltige, z.Z. etwa 50%ige Acrylsäure nocheinmal einer Reinigung zu unterwerfen.

Die Entfernung des Kupfers durch Fällung mit Ferrocyankalium oder Natriumsulfid und anschliessende Filtration, die vom Betrieb bisher ohne Luftausschluss durchgeführt wurde, führte häufig zu vorzeitiger Polymerisation des Filtrats infolge des Luftzutritts. Die Ausführung der Filtration durch Filtertürme mit gereinigter aktiver Kohle in Kohlensäureatmosphäre verhütet zwar diese Autopolymerisation weitgehend, er-

-/-

ecec

2320017[illegible]

möglicht aber dennoch nicht die Herstellung von völlig wasserhellen Lösungen.

Die geeigneste Methode der Reinigung ist immer noch die Destillation der Acrylsäure im Vakuum über Kupfercarbonat, wobei auch die in der technischen Acrylsäure häufig noch vorhandenen Reste von Acetaldehyd entfernt werden. Solange der Luftzutritt zu der im Vakuum destillierten reinen wässrigen Acrylsäure vermieden wird, ist die Haltbarkeit dieser Lösungen auch in längeren Zeitabschnitten eine sehr gute.

Ferner zeigten Versuche, dass durch den Ersatz des bei der Darstellung der wässrigen Acrylsäure bisher verwendeten Kupferkühlers durch einen Silberkühler eine farblose Acrylsäure erhalten wird, die ebenfalls bei Luftausschluss eine genügende Stabilität besitzt und als Ausgangsprodukt zur Herstellung von farblosen Lösungen von polyacrylsauren Salzen direkt verwendet werden kann.

Durch Neutralisation dieser farblosen wässrigen Acrylsäurelösungen mit Natronlauge unter gleichzeitiger Kühlung im Molverhältnis 10:9 und durch anschliessende Polymerisation mit Kaliumpersulfat, wird eine hochviskose, wasserhelle 25%ige Lösung von polyacrylsaurem Natrium (Collacral S) erhalten[1]. Sie ist zur Herstellung von Klarscheiben in Gasmasken und in 5 bis 10%iger Konzentration als Gleitmittel für medizinische Zwecke geprüft und geeignet. Bei der Polymerisation steigt das p_H der monomeren Lösungen von 6 auf etwa 6,5 bis 6,8, da die Carboxylgruppe in polymerem Zustand offenbar einen schwächeren sauren Charakter besitzt als im monomeren. Wegen seiner grossen Reinheit und Farblosigkeit dürfte das Produkt auch als Appreturmittel für hochwertige und feine Textilstoffe besser geeignet sein, als das immerhin schwach gelblich gefärbte Appretan P.

Verwendet man zur Neutralisation anstelle von Natronlauge Ammoniak, so entsteht das entsprechende polyacrylsaure Ammonium, dessen Filme beim Trocknen gegenüber dem Natriumsalz eine grössere Klarheit und verbesserte Wasserbeständigkeit aufweisen.

-/-

1) Labor.-Bericht Kl. 2, No. 300 vom 20.7.1937.

2320017[illegible]

2.) Mischpolymerisate mit acrylsauren Salzen.

In dem Vinylpyrrolidon liegt eine neue Vinylverbindung vor, die sich überraschenderweise für sich allein mit Sauerstoffkatalysatoren polymerisieren lässt[2]. Die k-Werte dieser Polymerisate liegen allerdings niedrig (40 bis 45).

Durch Einpolymerisieren von Vinylpyrrolidon in acrylsaure Salze erhält man wasserlösliche Mischpolymerisate, deren Eigenviskosität umso grösser ist, je höher der Anteil an acrylsauren Salzen gewählt wird. So entstand das "Mittel AVM", das eine 25%ige Lösung eines Mischpolymerisats aus 70 Teilen acrylsaurem Natrium und 30 Teilen Vinylpyrrolidon mit einem k-Wert von etwa 120 darstellt. Das Produkt befindet sich noch in Prüfung.

Zur Verbesserung der Wasserfestigkeit der an sich wasserlöslichen polyacrylsauren Salze haben wir Acrylester einpolymerisiert. Während beim Acrylsäuremethylester durch Mischpolymerisation von 30 Teilen auf 70 Teile acrylsaurem Natrium noch ein gut wasserlösliches Mischpolymerisat erhalten wird, kann man bei dem Acrylsäureäthylester mit Rücksicht auf die Wasserlöslichkeit nur 15 Teile einpolymerisieren.

Soweit es möglich ist, alkoholische-wässrige Lösungen zu verwenden, kann man mit dem Acrylesteranteil bis auf 70% hinaufgehen.

In dem Bestreben, mit Formaldehyd härtbare Polymerisate auf Acrylsäurebasis herzustellen, haben wir auch das bisher technisch noch nicht zugängliche Acrylamid in die Untersuchung mit einbezogen. Während das ganz reine Polyacrylamid bei der Polymerisation in Gegenwart von Wasser zu Gallerten führt, genügt schon das Einpolymerisieren von wenigen Prozenten Acrylsäure (etwa 5%) um klar lösliche Produkte zu erhalten[3]. Die acrylamidhaltigen Polymerisate und Mischpolymerisate sind alle mit Formaldehyd härtbar. Als besonders günstig im Hinblick auf die Härtbarkeit und die Eigenschaften des Films erscheint ein Mischpolymerisat aus gleichen Teilen acrylsaurem Salz, Acrylsäuremethylester und Acrylsäureamid.

-/-

2) O.Z. 11 293, 11 515 und 11 637.
3) O.Z. 10 142.

Mit Formaldehyd härtbare Produkte erhält man auch durch Mischpolymerisation des aus Propargylalkohol und Salzsäure neu hergestellten Chlorallylalkohols mit Acrylsäure, der im Verhältnis von 2 Mol Säure zu 1 Mol Alkohol gut polymerisiert und schon beim Trocknen ohne Zusatz von Formaldehyd einen in Wasser nur noch quellbaren Film hinterlässt, dessen Wasserempfindlichkeit durch Formaldehydnachbehandlung noch weiter verbessert wird. Auch dieses Produkt befindet sich in der Entwicklung.

3.) Verseifungsprodukte von Polyacrylverbindungen.

Eine neue Gruppe von mit Formaldehyd härtbaren, hochviskosen wasserlöslichen Polyacrylverbindungen ist durch die Verseifung von Polyacrylnitril bzw. Polyacrylnitril-Mischpolymerisaten mit Ammoniak unter Druck erschlossen worden[4]. Da bei der Verseifung des reinen Polyacrylsäurenitrils mit Ammoniak ziemlich hohe Temperaturen und Drucke erforderlich sind und durch Einpolymerisieren von Acrylsäuremethylester die Verseifungsbedingungen herabgesetzt werden können, haben wir zur Darstellung des neu ausgegebenen Produkts "Collacral N" ein Mischpolymerisat aus 75 Teilen Acrylnitril und 25 Teilen Acrylsäuremethylester der Verseifung mit Ammoniak bei 130° unterworfen. Die Verseifung darf nur soweit geführt werden, dass sie nach der Analyse voraussichtlich bei dem sechsgliedrigen α-α'-Diketopiperazinring stehen bleibt. Auf keinen Fall darf sie bis zur Bildung des freien Ammoniumsalzes durchgeführt werden, da dann keine Härtung mit Formaldehyd mehr möglich ist. Dieses nur bis zum Imid bzw. Amid verseifte Collacral N besitzt ausser seinen hochviskosen Eigenschaften auch elastische Eigenschaften in wässriger Lösung und zeigt daher grosse Ausgiebigkeit in der Verdickungswirkung. Es dient daher als Zusatz zu Emulsionen für den Anstrich, wobei 1% schon genügt, um den Emulsionen die notwendigen anstrichtechnischen Eigenschaften zu verleihen (Emulsion LR).

In Verbindung mit Harnstoff-Formaldehyd wurde beim Collacral N von der T.H.-Abteilung auf Kunstseidegewebe neben der Verbesserung der Wasserfestigkeit gleichzeitig eine Verbesserung des Trocken-

-/-

4) DRP. 550 351.

abriebs beobachtet. Mit dem Produkt werden daher z.Z. in der Praxis für diesen Verwendungszweck Versuche durchgeführt. Durch Einpolymerisieren von unverseifbaren, wasserabstossenden Komponenten, wie Dekalolvinyläther, kann man die Wasserfestigkeit und die Glanzstossbarkeit des Produktes wesentlich steigern, allerdings auf Kosten der Viskosität.

Zusammenfassung.

Durch die Verwendung von reiner, farbloser Acrylsäure kann man hochviskose, klare, wasserlösliche Polymerisationsprodukte der Acrylsäure und ihrer Salze erhalten. Die Eigenschaften lassen sich durch Mischpolymerisation sowohl mit wasserlöslichen wie mit wasserunlöslichen Vinyl- und Acrylverbindungen hinsichtlich der Löslichkeit, der Viskosität und der Filmeigenschaften in weiten Grenzen variieren. Durch Einpolymerisieren von Vinylverbindungen mit Hydroxyl - oder Säureamidgruppen erhält man Polymerisate, die mit Aldehyden, insbesondere mit Formaldehyd härtbar sind. Zu ähnlichen, mit Formaldehyd härtbaren Produkten gelangt man auch durch Verseifen von Polyacrylnitrilpolymerisaten und -Mischpolymerisaten. Bei der derzeitigen Wirtschaftslage kommen diesen, mit Formaldehyd härtbaren Produkten als Ersatz für Kasein und als Appreturmittel für Kunstseide besonderes Interesse zu.

H. Kunzelmann.

2078-233

2600174b

Aktennotiz Ludwigshafen a./Rh., den 27.4.1944 Dr.Bu/H.

30/4.03

Über Versuche zur Abscheidung der Kieselsäure aus der Butindiollösung.

Meine diesbezüglichen Versuche haben bisher ergeben:

1.) Carbofaffin adsorbiert keine Kieselsäure.

2.) Bei längerem Stehen analkalisierter Butindiollösung (7 Tage) wird praktisch keine Kieselsäure abgeschieden.

3.) Magnesiumhydroxyd und ebenso Magnohydrat ($Ca(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$) scheiden aus der Butindiollösung beträchtliche Mengen Kieselsäure ab. So werden bei einer Zugabe von 0,8 % zur Butindiollösung in beiden Fällen 87,5 % der Kieselsäure entfernt. Bei geringeren Zugaben ist Magnohydrat dem Magnesiumhydroxyd überlegen.

Zugabemengen %	Magnesiumhydroxyd P_H +)	Verbleibende SiO_2 %	Magnohydrat P_H	Verbleibende SiO_2 %
0,08	5	95,8	8	42
0,4	5,5	29,2	8,5	16,7
0,8	6	12,5	8,5	12,5

Magnohydrat hat jedoch gegenüber Magnesiumhydroxyd den Nachteil den P_H - wert stark heraufzusetzen. Auch dürfte es wesentlich löslicher sein als Magnesiumhydroxyd, dem bei 17°C nur eine Löslichkeit in Wasser von $8,4 \cdot 10^{-4}$ zukommt.
Die Zugabe von Erdalkalihydroxyden würde das Analkalisieren mit Natronlauge überflüssig machen.
Für gleichartige Versuche mit Aluminiumhydroxyd stehen die Analysen noch aus. Aluminiumhydroxyd könnte vermutlich zu billigem Preis im Werk selbst aus Abfallaugen beschafft werden.
Ferner sind Versuche mit "Hergan" (~~aus Dolomit~~) und mit $Ca(OH)_2$ geplant.

4.) Weder Magnohydrat noch Magnesiumhydroxyd noch Aluminiumhydroxyd adsorbieren in der angewandten Form die färbenden Polymerisate, die von der Kohle aufgenommen werden. Die Kohlereinigung können sie also nicht ersetzen.
Es laufen Versuche, die klären sollen, ob die Bindung der Kieselsäure an Magnohydrat bzw. Magnesiumhydroxyd eine chemische oder lediglich adsorptive ist. In letzterem Falle müßte durch Vergrößerung der Oberfläche der Zugabestoffe eine weitgehende Steigerung der Wirksamkeit zu erzielen sein.
Ferner sind Versuche geplant, auf mechanischem Wege die Kieselsäure zur Abscheidung zu bringen, d.h. das Gel in den kristallenen Zustand überzuführen (Animpfen mit kristall. SiO_2, Salzzusätze zur Entfernung einer evtl. elektrischen Aufladung, Wechselstromeinwirkung, Ultraschall).

Dr. Bu/H

+) derzeitige Norm der analkalisierten Butindiollösung: 6,0 - 6,8

Ludwigshafen a./Rh., den 14.7.44. Dr.Bu/H.

Aktennotiz. 2310001747 2078-234 30/4.03

Separatoren zur Nachreinigung der filtrierten Butindiollösung.

Wir denken daran in Lu 165 Separatoren zur Feinreinigung der filtrierten Butindiollösung einzusetzen. Da es sich dabei um geringe absolute Substanzmengen handelt, sind hierfür periodisch zu leerende Separatoren anwendbar.

Jedoch erscheinen uns die vorhandenen 3 Stück Westfalia-2-Mantelseparatoren nicht ganz geeignet, da der Mantelabstand zu groß ist, um bei den verhältnismäßig hohen Durchlaufmengen noch den erwünschten Reinigungseffekt zu gewährleisten. Da sie verhältnismäßig leicht in die leistungsfähigeren 6-Mantelseparatoren umzubauen sind, wollen wir darüber die Lieferfirma befragen. Es müßten lediglich die Einsätze geändert werden. Außerdem wäre noch die Zahl der aufzustellenden Separatoren zu ermitteln.

Wir haben zur teilweisen Klärung dieser Fragen unsere Separatoren mit Durchlaufsmengen von 1500, 3000, 4500 u. 6000 l/h gefahren und bringen anbei die Resultate.

Zugleich sei mitgeteilt, daß ein Versuch, diese Nachreinigung mit einem Seitzfilter zu erzielen, negativ ausfiel. Das Filterelement von 24 qm Filterfläche war nach 1½ Stunden Laufzeit bei einem Durchlauf von 14 qm/h Butindiollösung bereits verstopft.

Spezielle Ergebnisse:

1.) Der abgeschleuderte Separatorenschlamm hat einen Trockengehalt von rund 40 %. Er ist schleimig, seine Farbe wechselt mit zunehmendem Cu-gehalt vom oliven Hellbraun bis zum Schokoladebraun.

2.) Die Zusammensetzung ist praktisch dieselbe wie die des durch Absitzen in den Spitzzylindern erhaltenen Bodenschlammes. Sie differiert bei wechselnden Durchlaufmengen in der Zusammensetzung wenig. Die einzelnen Komponenten verteilen sich folgendermaßen:

rund 40 % organisch gebundene Kohle
" 12 % Kieselsäure
" 2,5 % Eisen.

Dagegen wechselt der Kupfergehalt stark, nämlich zwischen 1 - 13 %. Im Übrigen sind noch in kleinen Mengen vorhanden: Na, Mg, Pb, sowie Ca und Bi in Spuren. In einem Fall fand sich Ni in Höhe von 1 %, der durch Unsauberkeit des Kontaktbetriebes hineingeraten sein dürfte. Außerdem wurde einmal Mn in geringen Mengen festgestellt. Von nicht angeführten Metalloiden sind in Mengen ~1 ‰ vorhanden Cl, P u. S.

3.) In den Separatoren wird nur ein verschwindender Teil der Kieselsäure ausgeschieden.
Vermutlich dürfte die Hauptmenge der Kieselsäure bei dem gegebenen p_H von 6,8 (Analkalisieren mit NaOH) als gelöstes Wasserglas vorliegen. Bei dem abgeschleuderten Anteil handelt es sich dann um die durch Dissoziation freigewordene Kieselsäure und der durch den Feuchtigkeitsgehalt des Schleuderguts zurückgehaltenen Kieselsäuremengen.
Die in der Schleuder abgeschiedene Kieselsäure beträgt nur 0,0004 - 0,0008 % des Durchlaufs. Die ursprüngliche Lösung enthält dagegen rund 0,017 %. Das sind also rund 2 - 5 % des ursprünglichen Kieselsäuregehalts.

-/-

4.) Die absoluten Mengen der abgeschiedenen Substanzen berechnen sich für 360 tato Butindiollösung 37 %.

im Versuch Beaufschlagung von:	II 3000 l/h	III 4500 l/h	IV 6000 l/h
für Cl	9380 gr	3906 gr	5420 gr
" SiO_2	2889 "	1169 "	1811 "
" Cl	23 "	1 "	1,4 "
" P	5,2 "	0,1 "	0,4 "
" S	4,1 "	0,8 "	1,4 "
" Cu	341 "	1028 "	1825 "
" Fe	592 "	252 "	28 "
" Pb	Spuren	26 "	28 "
" Bi	"	Spuren	Spuren
" Ca	"	"	"
" Ba	Ø	Ø	"
" Mg	148 "	Ø	41 "
" Na	137 "	60 "	45 "
" Mn	Ø	Ø	13 "
" Ni	Ø	Ø	140 "

Jurgis

gez. Sch.
" Pf.

a) Schleuderleistung

Versuch	Nr.	I	II	III	IV
Durchlaufmenge	l/h	1500	3000	4500	6000
feuchter Schleuderschlamm	gr/h	500	494	291	510
Trockengehalt	%	41,8	38,35	43,5	45,8
sonach trockener Schleuderschlamm	gr/h	209	189,5	126	234
pro 1000 l/h Butindiollösung abgeschieden	gr/h	139,3	63,2	28	39

b) Kieselsäurebilanz

2341001749

Versuch	Nr.	I	II	III	IV
Durchlaufmenge	l/h	1500	3000	4500	6000
SiO_2-gehalt der Butindiol-lösung	in % d. Durchlaufs		0,016	0,017	0,017
abgeschleuderter Feststoff	"		0,0063	0,0028	0,0039
SiO_2-gehalt des Feststoffs	%		12,7	11,6	12,9
sonach abgeschleuderte SiO_2	in % d. Durchlaufs		0,0008	0,00033	0,0005
abgeschleuderter Anteil des Ges.-SiO_2	in % d. Gesamt SiO_2		5,0	1,96	2,94

23.7.74
Bn

c) Analyse

des trockenen Schleuderguts.

2340001750

Versuch	Nr.	I	II	III	IV	hiervon das
Durchlaufmenge	l/h	1500	3000	4500	6000	Mittel
C	%		41,23	38,75	38,54	39,84
SiO_2	%		12,7	11,6	12,9	12,4
Cl	%		0,10	0,01	0,01	0,04
P	%		0,023	0,001	0,003	0,009
S	%		0,018	0,008	0,01	0,012
Cu	%		1,5	10,2	13,0	8,23
Fe	%		2,6	2,60	2,55	2,55
Mg	%		0,65	Spuren	0,29	0,31
Na	%		0,60	0,60	0,32	0,51
Pb	%		Spuren	0,26	0,2	0,15
Bi	%		"	Spuren	Spuren	Spuren
Ca	%		"	"	"	"
Ba	%		Ø	Ø	"	"
Glührückstand	%		24,0	33,6	36,0	31,2

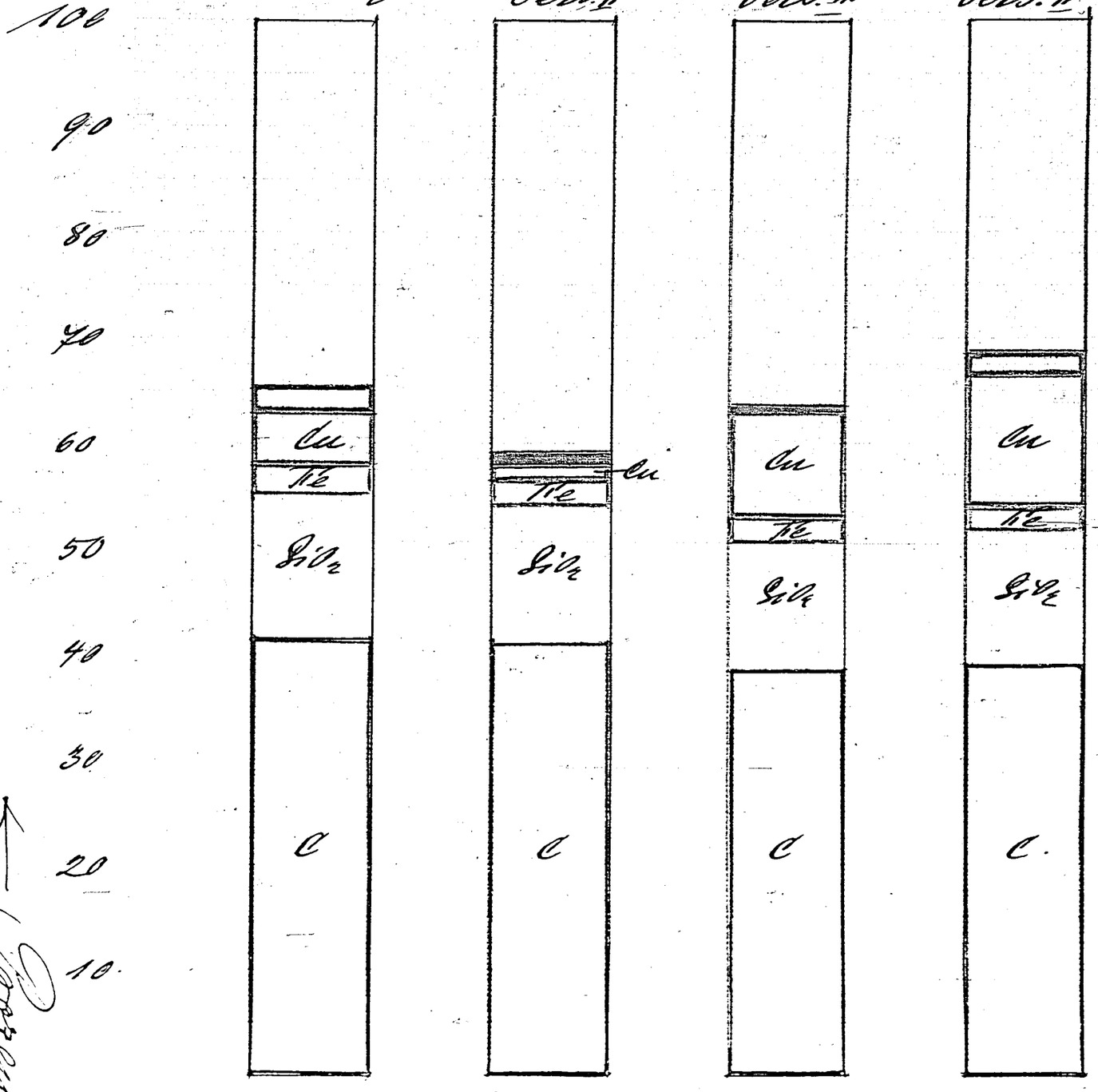
23.4.44
Pic

Zusammensetzung des Restfeststoffes der filtrierten Entwicklerlösung

234001751

Schlundes-Versuche

Basis-Versuch | Vers. II | Vers. III | Vers. IV



Gesamtmenge

mittelst - wässrige Metalle (Na, Mg, Pb, Bi, Cu)

säure - wässrige Metallsäure (Cl, P, S).

22. 7. 49

2078-235
30/4.03

235001752

Ludwigshafen a.Rh., den 16.2.1944
Dr.Sth/kr.

Notizen aus Laboratoriums-Arbeiten (Nov.-Dez. 1942)

pH und Kieselsäure in technischen Butandiollösungen.

Es werden einige Untersuchungen, die im Hinblick auf die technische Verarbeitung von Rohbutandiol-Lösung in der Gross-Anlage ausgeführt wurden, näher beschrieben.

1) pH - Abfall in einer Butandiol roh-Lösung aus 532 (28.10.42)

Analyse 27,45 % Butandiol
2,0 % Rückstand
1,6 % Butanol
} pH = 6.1

Das destillierte Butandiol hatte eine C.Z. = 4.5
J.Z. = 0.4

Diese Rohlösung wurde mit n/10 NaOH auf pH = 7, 8, 9 und 10 eingestellt, längere Zeit bei Zimmertemperatur und bei 70° stehen gelassen und laufend der pH-Abfall verfolgt.

pH eingestellt	Bei Zimmertemperatur 20° pH nach Std.							
	1	2	4	6	8	18	24	34
7,0	6,8	6,8	6,4	6,4	6,4	6,1	5,8	5,8
8,0	7,5	7,5	7,0	6,9	6,8	6,5	6,2	6,1
9,0	8,7	8,5	8,1	7,9	7,7	6,9	6,3	6,4
10,0	9,7	9,4	9,1	8,9	8,7	7,7	7,2	6,8

pH eingestellt	Bei 70° pH nach Stunden				
	1	3	6	Üb.Nacht b.20° gestanden pH kalt gemessen	nach weiteren 4 Stunden bei 70°
7,5	7,0	7,1	7,0	5,0	5,8
8,0	7,7	7,5	7,3	5,4	6,9
9,0	8,0	7,6	7,6	5,7	7,4
10,0	8,3	7,6	7,6	5,7	6,7

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, dass der pH-Abfall in den ersten Stunden stärker ist, besonders bei erhöhter Temperatur.

Sonstige allgemein gültige Komentare daran zu knüpfen, wäre unrichtig, da der pH-Abfall stark vom Aldehyd-Gehalt der jeweiligen Rohbutandiollösung abhängt.

Interessant ist, dass bei der Lösung das gemessene pH bei 70°

-/-

wesentlich höher als bei 20° ist; dies müsste nochmals nachgeprüft werden.

2) Kieselsäure in der Rohbutandiol-Lösung.

A) Sind in der Rohbutandiol-Lösung nennenswerte Mengen abfiltrierbarer Si O_2 ?

Rohlösung	% Si O_2 - Gehalt in filtrierter Lösung
- unbehandelt	0,034
- durch 4-faches Nesseltuch filtriert	0,034
- durch gewöhnl. Faltenfilter filtriert	0,034
- durch sehr engporös. (gehärteten) Papierfilter filtriert	0,034
- durch Sägemehl (Schichthöhe 30 cm) filtriert	0,032

Es ist offenbar keine mechanisch abtrennbare Si O_2 in der Lösung enthalten. Durch Sägemehl wird, wie ja von Dr. Möller festgestellt, auch kolloidale Si O_2 zurückgehalten.

B) Wird die Si O_2 bis pH = 10 ausgefällt ?
(pH 10 = tragbare technische Grenze)

Die Butandiol roh-Lösung wurde mit n/10 NaOH auf pH 7,8,9,10 eingestellt, auf 70° erwärmt, über Nacht stehen gelassen, sauber abfiltriert und in der Lösung Si O_2 bestimmt:

pH	pH nach Wärmebehandlung und Stehen	% Si O_2
7,0	5,7	0,034
8,0	6,8	0,034
9,0	6,4	0,034
10,0	6,7	0,032

Man sieht, bis pH = 10 wird aus der Rohlösung keine SiO_2 ausgefällt. Allerdings nur bei 70°; beim Kochen sind die Verhältnisse anders. -/-

2350017754

C) Beim Eindampfen einer Rohbutandiollösung fällt SiO_2 aus. Es war die Frage zu klären

"Wann fällt die SiO_2 aus, d.h. in welchen Kolonnen ist mit SiO_2-Ablagerung zu rechnen".

a) Butanol-Kolonne im Modell. Aus 3 l der im Anfang beschriebenen Rohlösung (SiO_2 = 0,034 %) wurden 220 g (H_2O + Butanol) abdestilliert, der Rest filtriert und analysiert:

SiO_2-Gehalt 0,035 % (0,036 %)

Theoretisch sollte SiO_2 = 0,0365 sein.
In der Butanol-Kolonne wird also keine SiO_2 abgeschieden.

b) In einer weiteren Versuchsreihe wurde nun aus der Rohbutandiollösung stufenweise das Wasser verdampft und im Rückstand der Gehalt an gelöster SiO_2 bestimmt. Da sich theoretisch berechnen lässt, wie stark sich die SiO_2 beim Eindicken aufkonzentriert, gibt die Differenz zwischen SiO_2 (in Lösung) gefunden und SiO_2-Theorie die ausgeschiedene SiO_2-Menge an.
Die Versuchsreihen wurden jeweils bei pH = 5, 6, 7, 8,5 ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, bei welcher Butandiolkonzentration die SiO_2 abgeschieden wird, sowie welche Rolle dabei das pH der Ausgangslösung spielt.

Tabelle siehe nächste Seite.

-/-

2350017755

Ausgangslösung 27,45 % Butandiol 0,034 % SiO_2.

Vers.No.	pH Ausg. Lösg.	Konz. der Lösung % auf Butandiol	pH nach Eindicken	% SiO_2 gelöst	% SiO_2 Theorie	% SiO_2, die von der ursprüngl. vorhandenen Menge abgeschieden wurde.
539/2	4,9	40	5,5	0,047	0,048	-
		50	5,4	0,061	0,062	-
		60	5,7	0,076	0,074	-
		70	5,8	0,083	0,087	5,0
539	6,1	28,6	4,9	0,036	0,035	-
		34,4	5,3	0,043	0,043	-
		41,2	5,1	0,048	0,051	6,0
		52,8	4,8	0,059	0,065	9,0
		75,6	-	0,009	0,093	90,0
		91,8	5,6	0,032	0,112	(70,0)
		100,0	-	0,016	0,124	87,0
539/1	6,9	40	4,8	0,05	0,05	-
		50	5,6	0,064	0,062	-
		60	6,1	0,022	0,074	70,0
		70	5,9	0,007	0,087	92,0
539/3	8,5	40	5,4	0,023	0,049	53,0
		50	5,6	0,025	0,062	60,0
		60	6,0	0,019	0,074	74,0
		70	5,9	0,008	0,087	91,0
		Zum Vergleich wurde eine andere Ausgangslösung analysiert:				
		29,5 % Butandiol, 0,029 % SiO_2				
543	7,0	40	-	0,036	0,039	-
		50	-	0,049	0,049	-
		60	-	0,036	0,059	34,0
		70	-	0,007	0,069	85,0

-/-

Die Versuchsdaten graphisch aufgetragen, geben ein deutlicheres Bild und lassen die Ergebnisse besser erkennen.

Die Ausscheidungskurven pH = 6,1, pH = 6,9 und pH = 7,0 zeigen praktisch übereinstimmenden Verlauf. Beim Eindampfen der verdünnten Rohlösung bleibt bis 50 %ig. Butandiol-Konzentration (auf Reinbutandiol gerechnet) die SiO_2 in Lösung, fällt bei weiterer Aufkonzentration ziemlich plötzlich aus und ist bei ca. 75 %iger Butandiolkonzentration bis zu 90 % abgeschieden. Nach dem Kurvenverlauf fällt weiterhin praktisch nichts mehr oder doch nur sehr wenig aus; die letzten 10 % der SiO_2 bleiben im Butandiol und werden letzten Endes im Rückstand gefunden. Auffällig ist jedenfalls, dass die SiO_2 in einem verhältnismässig engen Bereich von 55-65 % Butandiol konz. so plötzlich unlöslich wird und - soweit sie ausfällbar ist - sich so vollkommen ausscheidet; deshalb ist die Kurve verflacht. Man könnte direkt von einem kritischen Punkt sprechen.
In der Praxis sind bei normaler Fahrweise die Verhältnisse genau so: In der Butanolkolonne (Konzentrierung auf 35-40 %) keine SiO_2-Ausscheidung; in der Wasserkolonne (Konz. bis 70-75 %) starke SiO_2-Abscheidung; in der Vakuum-Wasser-Kolonne (wasserfrei) nur geringe Abscheidung; in den restlichen Kolonnen ebenfalls geringe SiO_2-Abscheidung.

-/-

(RÜCKSEITE)

2350017757

Die Ausfällung der SiO_2 ist weiterhin stark pH-abhängig. Bei pH = 4.9 beginnt die Ausfällung viel später, erst bei 70-80 % Butandiolkonzentration. (Diese Versuche sollten fortgesetzt werden; evtl. lässt sich die SiO_2-Abscheidung im sauren Gebiet zumindest zum Teil unterdrücken.) Die Kurve, bei pH = 8.5 (mit NaOH eingestellt) ist völlig verschieden, jedoch ähnlich wie die bisher besprochenen. Bekanntlich wird die SiO_2 aus Butandiollösungen durch Elektrolytzusatz (wie auch NaOH) ausgefällt. Beim Eindampfen steigt die Elektrolytkonzentraion und die SiO_2 wird umso leichter ausgeschieden. Die SiO_2-Abscheidung setzt hier sofort ein.

2074-136 2360017 58
30/4.03

Ludwigshafen/Rhein, den 26. 1.44
Dr.Ad/Me

Aktennotiz

Betr.: Besuch in den Chemischen Werken Hüls vom 14. mit 19. 1.44.

1.) 700 atü Hydrierversuche mit Butindiol.

Die Hydrierversuche konnten erst am 15.1.44 angefahren werden, da sich beim Probelauf der UP herausstellte, daß die Pumpe nicht die volle Leistung hatte. Nach Auswechseln von zwei Saug- und einem Druckventil war am folgenden Tage die Pumpe betriebsfähig.

Die Apparatur wurde dann bei 700 atü angefahren und mit 10 Ltr. Butindioleinspritzung begonnen. Schon nach wenigen Stunden war die EP 1 stark undicht. Nach ca. 15 Stunden betrug die Undichtigkeit 10 l/h; außerdem arbeitete nur ein Plunger. Daraufhin wurde die EP 2 angefahren, die jedoch nach 24 Stunden ebenfalls eine Undichtigkeit von 4 - 5 l/h zeigte. Die Belastung des Ofens war inzwischen auf max. 18 l/h, (abzüglich Undichtigkeit) hochgefahren. Bei anfänglich 37 - 38° Höchsttemperatur war die Carbonylzahl (CZ) 0.2 und wurde dann bei einem CZ-Anstieg auf 0.5 - 0.6 auf 42 - 43° erhöht. Der Ofenausgang wurde absichtlich nicht nachgeheizt, um festzustellen, ob der Ofen von 3.60 m Länge die CZ schafft und ob bei 700 atü eine geringere Oxybutyraldehydbildung festzustellen ist. Bei 2 Tage Belastung von 17 l/h wurde bei 43° Höchsttemperatur (ohne Nachheizung) und 37 - 38° Ofenausgangstemperatur eine CZ von 0.5 erreicht. Die Ausbeute betrug am 1. Tag 92.7%, am 2. Tag 93.8% und am 3. Tag 94.5%. Eine CO-Störung und Druckabfall in der Apparatur auf 500 atü wurden ausgenützt und der Druck auf 300 atü heruntergefahren. Unter Beibehaltung der Temperaturen stieg die CZ stetig an (3.5 Ofenaustrag), sodaß der Zulauf nach und nach bis 8.5 l/h verringert werden mußte. Da die CZ immer noch 2.1 betrug wurde der Ofenausgang aufgeheizt bis 55°. Die CZ des Rohbutandiols ging dann auf 0.4 zurück, die Ausbeute betrug 93.8%. Nach 2 Tagen Laufzeit bei 300 atü wurde der Druck wieder auf 700 atü hochgefahren und die Belastung auf 17 l/h gesteigert. Die CZ stieg dabei auf 0.5 - 0.6 an. In diesem Zustand wurde der Ofen an die Hülser Herren übergeben. Es wurde abgesprochen, den Ofen 8 Tage bei 700 atü zu fahren, dann den Druck nochmals auf 300 atü zurückzufahren. Anschließend soll bei 700 atü bis zu Ende gefahren werden.

Die Ausbeute bei 700 atü mit 94.3% ist nicht hoch. Doch ist zu erwarten, wenn der Ofen besser und ruhiger eingelaufen ist und das Personal die Fahrweise mit Butindiol besser beherrscht, daß die Ausbeute noch ansteigen wird. Der Durchsatz von 17 - 18 l/h/20 Ltr. Kontakt ist zufriedenstellend.

Eine vollständige Auswertung der Ergebnisse kann erst nach Beendigung der Versuche erfolgen und wird in einem gemeinsamen Bericht Hüls - Lu mitgeteilt werden.

2.) Aldolhydrierung.

In der Aldolhydrierung werden in der Produkt - Eingangs und -Ausgangsstation keine Filter verwendet. Ein Eingangs-Zwischenbehälter wie er in Lu vorgesehen ist, ist auch nicht vorhanden. Der Produktabgang mit ORI ist im Gegensatz zu Lu in das Bedienungshaus ver-

-/-

238001759

legt, was bei Notabstellungen (Fliegerangriff) sehr wichtig ist.

Die Rückschlagventile in Hüls sind korrosionsbeständig aus Ni - Stahl. Jede Kammer enthält 2 Rückschlagventile in der gleichen Anordnung wie Lu. Ein Rückentspannen der Kammer in die Flüssigkeitsniederdruckleitung ist in Hüls während des Betriebes noch nicht beobachtet worden, ein Zeichen für das gute Funktionieren der Pumpenventile. Die Undichtigkeit eines Rückschlagventils ist nur beim Abstellen einer Kammer festgestellt worden, aber ungleich weniger als es bei uns der Fall ist.

Der Hochdruckovalradzähler, der bis zum 17.1.44 noch nicht über wenige Betriebsstunden hinausgekommen war, wurde nach vielfachen Abänderungen am 17.1.44 wieder in Betrieb genommen. Bei meiner Abreise lief der Zähler 3 Tage ohne Störung und einem Meßfehler von +0.28% gegenüber dem Niederdruckovalradszähler. Die Schwierigkeit bei dem Hochdruckovalradszähler liegt nicht am Zähler selbst, sondern vielmehr an der Übertragung auf das Zählwerk. Hüls ist der Ansicht, daß eine mechanische Übertragung der elektr. vorzuziehen ist.

Der Differenzdruckschreiber in Hüls ist das Oppauer Modell wie wir ihn in Lu ebenfalls verwenden. Das Gerät ist mit min. und max. Alarm ausgestattet. Der Differenzdruckschreiber ist mit einem Askaniaregler gekoppelt, der die Rückentspannungs-Feinregulierung steuert. Bei momentanen Schwankungen des Differenzdruckschreibers von 0.2 atü spricht der Askaniaregler nicht an, nur bei einer bleibenden Abweichung von 0.2 atü. Die Häufigkeit und die Stärke der Regulierung wird durch einen Schreiber registriert. Die Regulierung des Askaniareglers geschieht durch Öldruck und wird über einen doppelt wirkenden Kolben und Hebelarm auf das Rückentspannungsventil übertragen. (Siehe beiliegende Skizze). Die Grobregulierung (z.B. bei Veränderung des Kreislaufdifferenzdruckes) wird mit der Hand getätigt. Die Übertragung vom Differenzdruckschreiber bis zum Rückentspannungs-Feinregulierventil wird von Askania komplett geliefert. Die Reparaturen am Askaniaregler sind aber selten und konnten bis jetzt in Hüls immer selbst behoben werden.

Hüls verwendet weiterhin Differenzdruckschreiber im Reduktionskreislauf (ohne Askaniaregler) und für den Kammerdifferenzdruck. Letzterer wird jeden Tag zeitweise für einige Stunden auf jede Kammer umgeschaltet. Weiterhin wird der Kammerdifferenzdruck an Manometern im Bedienungshaus abgelesen, sowie DS und AS Kammerdruck schreibend registriert. Die Ablesung an Manometern hat Lu vorteilhafter durch die umschaltbare Messung von DS und AS auf ein Manometer. Der Ofendifferenzdruck wird an den Kammern direkt gemessen und zwar sind die Meßleitungen von jeder einzelnen Kammer vom Ofendach heruntergezogen. Die 700 atü Kammer hat einen eigenen Differenzdruckschreiber.

Die Zapfhähne werden in Hüls auf ebener Erde gemessen und die Zapfstellen sind mit der Kammer durch Rohrleitungen verbunden. Im Ofen selbst ist keine Ventilsperrung mehr. Wie ich selbst beobachten konnte, funktionierte die Probeentnahme schlecht und an den einzelnen Zapfstellen konnte in meiner Anwesenheit keine Flüssigkeit gewonnen werden. Die Konstruktion der Zapfstellenhülse im Ofen ist nicht vorteilhaft und zum beifolgender Skizze ersichtlich. Der Probenahme mißt Hüls keinen großen Wert bei. -

- -

Der Kühlerreinigungsgang legt Hüls nach den Erfahrungen in Schko großen Wert bei. Alle 14 Tage bis 3 Wochen wird das Kühlwasser abgestellt und ungefähr 10 Minuten Preßluft durchgeblasen. Am Kühlwassereinlaufstutzen ist ein Preßluftanschluß fest montiert angebracht und durch Ventil abgesperrt. Durch diese Leitung kann gleichzeitig bei starkem Frost Dampf eingeblasen werden. Z.Z. läßt Hüls die Hochdruckrohre der Kühler in eigener Werkstätte ätzbrünieren (Phosphatieren und mit Neoresit-Lack behandeln).

Die Entlüftung des Maschinenhauses geschieht durch die Oberlichter, die gruppenweise mit Gestängen geschlossen und geöffnet werden. Öffnen und Schließen wird mit Preßluft gehandhabt.

Wie ich in Hüls sehen konnte, laufen die UP beim Einschalten ohne Schwierigkeit an. Die Pumpen laufen in jeder Lage an und müssen nicht wie bei uns auf den günstigsten Anfahrpunkt eingestellt werden. Daß beim Einschalten des Relais auslöst und das Trennmesser in der Schalteranlage einlegt, ist in Hüls höchst selten. Vom Standpunkt der Betriebssicherheit und der Betriebsbereitschaft ist dies ein großer Vorteil. Vermutlich sind unsere Relais zu tief eingestellt.

3.) Notabstellung.

Die Hydrierung Hüls stellt im Katastrophenfall oder bei Fliegerangriff in 7 Minute den ganzen Betrieb ab. In einem solchen Fall schaltet Hüls von einem Notbelegschaftsstand im Maschinenhaus zuerst die Einspeisepumpen ab. Die Abschaltung geschieht durch Preßluft, die einen kleinen Kolben an den elektr. Schaltern zu den EP in Bewegung setzt und die Schalter herauswirft. Die Kammerventile werden nur geschlossen, wenn noch genügend Zeit vorhanden. Gleich nach Ausschalten der EP werden die Gasumlaufpumpen ausgeschaltet und zugleich alle elektr. Ventile zugefahren (mit samt den Blockadesperrungen und H2-zufuhr). Wie wir die Erfahrung machten, ruft das Zufahren der elektr. Ventile, wenn die Gasumlaufpumpen noch nicht stehen, starke Druckstörungen hervor. Hüls hat dagegen keine Bedenken und wie man mir sagte, sei das nur Gewohnheitssache. Diese Abstellung ist bei uns nicht möglich, jedoch wäre die zentrale Abschaltung von UP und elektr. Ventilen (beide getrennt) ein Zeitgewinn.

Alarmierung bei Fliegeralarm.

Hüls stellt nicht bei jedem Fliegeralarm ab. Die Abstellung wird von der WL telefonisch (Gemeinde) an die Betrieb. weitergegeben, die die einzelnen Betriebe verständigen. Sirenen sind vereinzelt im Werken aufgestellt, da für die Betriebe keine explosionsgesicherte Sirenen vorhanden sind. Der Haltpunkt der Abstellung in Hüls hängt teilweise in sich und wie mir Dr. Pub mitteilte, kann dieselbe zu gro en Störungen führen. Unsere Ansicht, bei jedem Alarm abzustellen, ist meines Erachtens kaum noch eine bessere, vorbeugende Sicherheit für die Betriebe.

4.) Kühlwasserhilfe.

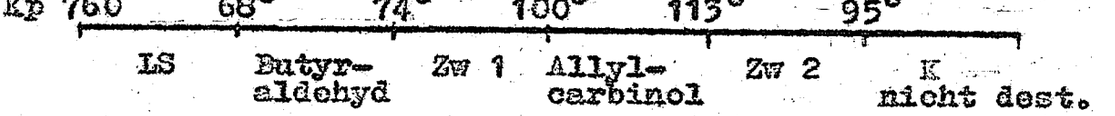
Die Kühlwasserhilfe in Hüls ist folgendermaßen:

-/-

2360017o1

Aus einem leichtsiedenden Anteil LS (Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, wenig Essigsäure)

Butyraldehyd
Zw 1
Allylcarbinol
Zw 2 und
Karboresin (K)



Die Aufarbeitung der Butadienöle ist vorwiegend eine Frage der Destillation. Bei der Destillation macht das Allylcarbinol Schwierigkeiten. Das reine Allylcarbinol siedet bei 113°, mit 49% Wasser bei 93°. Bei Wassermangel geht es mit anderen Butadienölanteilen (vorwiegend Butyraldehyd) ebenfalls bis 113° über (mit bis zu 10 bis 12% Butyraldehyd bei 113°). Daher verläuft die Destillationskurve je nach der Zusammensetzung sehr verschieden (siehe Bericht Dr. Saurwein vom 2.11.37, L.K.-Abteilung).

Nach Dr. Saurwein hilft sich Hüls durch Anwendung der Kalt-Wasser-Berieselung.

In einer Raschigsäule steigen die destillierbaren Anteile des Butadienöls hoch, während am Kopf der Säule ein Teil Wasser von 50° auf 10 Teile Destillat eingespritzt wird. Der Butyraldehyd geht dabei azeotrop mit Wasser bei 68° über. Auf diese Weise fällt ein 92%iger Butyraldehyd an, der verkauft wird. (Siehe anliegende Skizze). Die Kalt-Wasser-Berieselung geht nur mit einer Raschigsäule und nicht mit Glockenböden.

Zw 1 (in Schkopau sog. Riebeckfraktion) das aus Methylvinylcarbinol, Methyläthylketon, etwas Butyraldehyd und Allylcarbinol und anderen, z.T. unbekannten, Substanzen besteht, wird als Lösungsmittel (für Wachs) verkauft. Später ist eine Nachhydrierung des Produktes vorgesehen.

Das Allylcarbinol geht in die Butadienöfen zurück und ergibt eine Erhöhung der Butadienausbeute um 3%.

Zw 2, ein Gemisch von Alkoholen und Aldehyden, gesättigt und ungesättigt, wird hydriert und destilliert. Als Solvaline A und AH sind sie geschützte Verschnittmittel für Lacklösungsmittel, von denen z.Z. größere bemusterte Lieferungen an die Kundschaft gehen.

Der letzte nicht mehr destillierbare Anteil (nur mit Wasser destillierbar) ist das Karboresin A. Es wird ohne Metallsalzzusatz als trocknendes Öl verkauft. Es ist ein Gemisch höhermolekularer Anteile (C_{16} - C_{18}) von ungesättigten Alkoholen und Aldehyden und sonstigen terpenartigen Begleitern unbekannter Konstitution. 100 %iges Karboresin A darf bei 3 mm Hg und 95° keine destillierbare Produkte enthalten.

Schkopau kondensiert unter Einfluß von Kalk, die sich an das Allylcarbinol anschließende Fraktion. Nach Abschleudern des Kalkschlammes enthält es das Karboresin D, das ähnliche Eigenschaften hat wie Karboresin A.

-/-

2360017o2

5.) Butanolnachhydrierung.

Für die Butanolnachhydrierung hat Hüls eine 600er Kammer mit eigenem Kreislauf. Auf den separaten H_2-Kreislauf würde man heute verzichten. Das Butanol wird diskontinuierlich nachhydriert und oft in einer 800er Kammer ausgeführt. Die Aldolkammern werden für diesen Zweck je nach Bedarf verwendet und muß nicht gerade ein für Aldol ausgebrauchter Ofen sein. Die Umstellung einer Aldolkammer auf Butanol geschieht wahlweise. Dabei wird die Kammer vorher nicht mit Wasser oder Butanol gespült.

Mit vollem 20-atü-Dampf wird das Gas durch den Gasvorheizer aufgeheizt, während das Butanol durch den Regenerator vorgewärmt wird. Die Hydriertemperatur beträgt 210 - 215°, im Gegensatz zu Ix 195°. Unter unseren Bedingungen wird das Butanol über 200° schlechter, während Hüls auf diese hohe Temperatur angewiesen ist. Das anfallende Butanol hat eine Farbzahl von 20 - 80, bei uns dagegen 10 - 20 und am Ende der Kontaktperiode 30 - 80. Trotz der hohen Farbzahlen des nachhydrierten Rohbutanols beträgt beim Reinbutanol die Farbzahl 3 - 7.

Bei Verwendung gebrauchter Kontakte wird dem Butanol keine Phosphorsäure zugesetzt, da von der Aldolhydrierung her noch genügend prim. Na-Phosphat auf dem Kontakt vorhanden ist. Die neuen Kontakte werden mit 0.3% 100%iger $H_3 PO_4$ (auf den Kontakt berechnet) gespritzt.

Mit neuen Kontakten hat Hüls meist schlechtere Erfahrung gemacht als bei Anwendung von Altkontakten. Die Leistung der Kontakte läßt in Hüls noch zu wünschen übrig.

Der 800er Ofen leistet max. 2.8 m^3/h
" 600er " " " 2.0 m^3/h.

Die Gesamtleistung der Kontakte beträgt durchschnittlich:

BBE Neukontakt nicht über das 200-fache des Kontaktvolumens
" Altkontakt max. " 150- " " "
Typ A 1 Neukontakt " 250- " " ".

Die Überlegenheit des A 1 Kontaktes gegenüber BBE konnten wir auch in Lu feststellen.

Eine Reaktivierung des BBE-Kontaktes mit Phosphorsäure führte in Hüls nicht immer zum Ziel, wie auch der Neukontakt unterschiedliche Ergebnisse zeigte. Einheitliche Richtlinien konnten daher nicht angegeben werden. Zur Zeit macht Hüls Versuche einen anderen Butanol-Nachhydrier-Kontakt auszuarbeiten und gedenkt zu ähnlichen Durchsätzen wie wir (das volle Kontaktvolumen) zu gelangen.

Beim Kontakteinbau legt Hüls in der Butanolkammer als auch in der Aldolkammer keinen Stahldraht ein, da der Kontaktausbau bis jetzt noch keine Schwierigkeiten gemacht hat.

Als Butanoleinspritzpumpen verwendet Hüls die normalen Aldoleinspritzpumpen mit 3 x 1.4 m^3 Leistung. Für das Butanol stehen 2 solcher Pumpen zur Verfügung, die auch auf die Aldolkammern geschaltet werden können. Das Packungsmaterial ist Burgmannschnur, die gegenüber allen anderen Materialien überlegen ist.

An die Butanolkammer sind alle Produktleitungen angeschlossen, um den Ofen für alle Zwecke verwenden zu können. Nach Ausarbeitung eines neuen Kontaktes soll späterhin die Butanolkammer nur

-/-

2360001763

noch zur Nachhydrierung des Butanols und der Butadienöle verwendet werden, um den übrigen Betrieb nicht zu stören.

Die Kammer selbst ist ausgekupfert. Die ankommende Leitung ist aus Aluminium, die abgehende aus Eisen, alle anderen Ausschlüsse von Produktleitungen sind ausgekupfert. Der Sammelbehälter faßt 10 m³ und ist aus Aluminium gearbeitet. Filter sind im Eingang sowie im Abgang keine vorhanden.

Die destillatorische Aufarbeitung des nachhydrierten Rohbutanols ist entsprechend der Zusammensetzung weit umfangreicher als in Lu. Der Hauptunterschied besteht darin, daß Hüls seine Kolonnen (5 insgesamt) getrennt hat, während wir in Lu 3 Kolonnen in einer vereinigt haben. Hüls hat gegen letzteres Bedenken, doch haben unsere kontinuierlichen Technikumsversuche und die technische Ausführung in Lu 532 (Dr. Rothaas) bewiesen, daß diese Anordnung einwandfrei funktioniert. Unsere Anlage ist wesentlich einfacher und überwindet die Hauptschwierigkeit, die Nicht-Entmischung des Azeotrops im Scheidekasten, die in Hüls durch das Gemisch Rohbutanol hervorgerufen wird. Die Bodenzahl der Kolonnen in Hüls sind:

Aldehydvorlauf-Kolonne	A	45	Böden	1 000 ϕ Zulauf
Sek.-Butanol "	"	B	45	" 10. Boden v.u.
H_2O-Azeotrop -	"		30	"
Reinbutanol -	"		30	"

Kolonne 5 wird erst erstellt.

Das Rohbutanol hat folgende Zusammensetzung:

20	% Wasser
65	% Butanol
7.4	% (Butol-Acetaldehyd-)Acetale
0.1	% Restaldehyd und Ester
1.0	% Crotylalkohol
1-2	% Sprit
4-5	% Hexanol aus Hexantriol

Butol-Acetaldehydacetal : $CH_2 - CH - CH_2 - CH_2$
Aufspaltung mit H_2 und H_2O



Die Vorlaufkolonne A, die den Aldehyd, das Hexan (aus Hexanol bezw. Hexan/triol) und geringe Mengen Amin (aus dem Kontakt) wegnimmt, hat 2 senkrecht stehende Umlauf-Röhren-Verdampfer von je 20 m² Heizfläche (Ideefirma Balcke - Duisburg und Büttner & Jäger - Wuppertal). An diskontinuierlichen Kolonnen (Blase 50 m²) hat Hüls 3, je eine für den aldehydischen Vorlauf, Sekundärbutanolvorlauf und den Butanolrückstand.

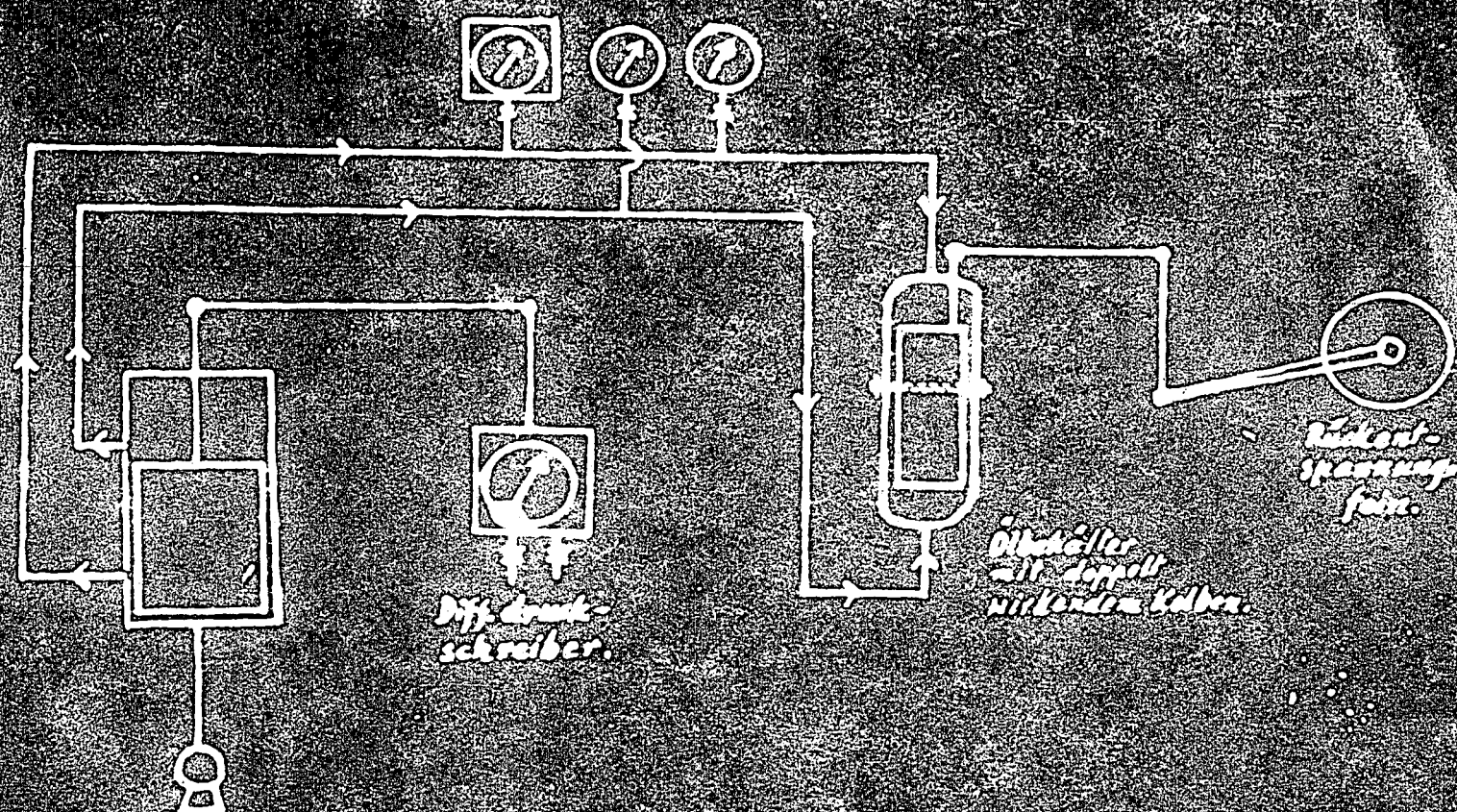
Der Butanolrückstand beträgt 10% (mit etwas Butanol) auf Reinbutanol berechnet. Die schlechten Farbzahlen rühren von den Acetalen und besonders von Crotylalkohol her. Letzterer muß bei der Nachhydrierung restlos in Butanol übergeführt werden.

Anlagen.

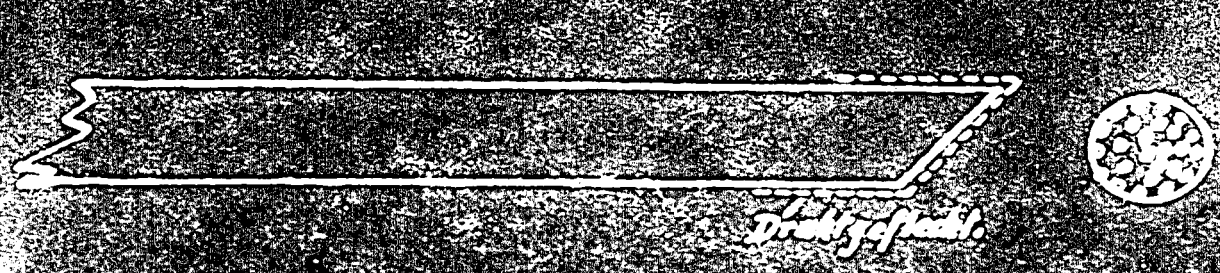
gez. Adam

KODAK SAFETY

Diff. Druckschreiber mit
Alkalie cycle (NaH).



Hülse für
Zerfproben (NaH).



Kaltwasser-Berieselung (Kälte).

H_2O
50°C

Kondensator.

Kühler

Butyraldehyd
Roh.

Butadienöle.

oschrift/Ke
5.4.43

Herrn Dr. Ilgner z.K.

2078-237 akt Schkopau

30/4.03

27.März 1943
Dr.M/Ke.

Aktennotiz

2370001766

Besuch von Herrn Dr.Breuers am 26.März 1943.

1.) Versuchsanlage Schkopau.

Die Butindiol-Anlage arbeitet z.Z. mit 2 parallelgeschalteten Öfen. Der 18 m Ofen (1) war am 25. März 12 Tage, der 12 m Ofen (2) 47 Tage in Betrieb. Man fährt so, daß man den Austrag des kurzen Ofens zurückführt und von dem Austrag des langen Ofens einen Teil abnimmt, der an die Hydrierung weitergeht. Ein anderer Teil wird ebenfalls zurückgeführt. Ofen 1 hatte einen Restformaldehydgehalt von 1,7, Ofen 2 einen solchen von 2,9%. Auffallender Weise zeigt Ofen 1 bereits eine Druckdifferenz von 1,1 Atm., die auf Zusetzen des Kontakts infolge ungenügender Filtration der rückgeführten Lösung schließen läßt. Die Filtration ist in Schkopau zu klein ausgelegt und dann sind in letzter Zeit mehrfach Filter gerissen. Zum Binden der Filter werden Polyamidschnüre vorgeschlagen. Dr. Breuers machte darauf aufmerksam, daß es kürzlich beim Ausbau eines Filters zu einer Verpuffung mit Stichflamme gekommen sei. Es hatte sich also Kupferacetylid in dem Rückstand angesammelt.

Die Hydrierung arbeitet befriedigend, seitdem man die Flüssigkeit dadurch gleichmäßig verteilt, daß man sie in den Gasstrom einführt und dann über einen Ringverteiler gehen läßt. Der Ofen wurde zuletzt mit 2300 Liter in der Stunde, das sind 840 kg Butindiol 100%ig beschickt und leistete pro Tag etwa das 2½-3-fache, bezogen auf den Kontaktinhalt. Die Kontaktlebensdauer in der letzten Kontaktperiode betrug 100 Tage, wobei ein Liter Kontakt 160 kg Butindiol hydriert hatte. Auch in den Temperaturen liegt der Ofen im großen und ganzen sehr gleichmäßig, sodaß die Hydrierung jetzt wesentlich besser geht als anfangs, und dies hat sich in der Destillation dahingehend ausgewirkt, daß jetzt weniger Rückstände bleiben und die Ausbeute auf 95 % angestiegen ist, gegenüber 85 % lt. Kalkulation IV/42.

Die Furanstufe läuft so gut, wie sie in Schkopau überhaupt arbeiten kann, d.h. mit 92 %, entsprechend dem Gleichgewicht. Leider ist Schkopau nicht in der Lage, einen Umbau vorzunehmen, der es ermöglicht, durch Abdestillieren des Furans im Ofen die Gleichgewichtslage nach der günstigen Seite zu verschieben, bzw. fehlt in der Versuchsanlage der 2. Ofen, in dem man das Blasenwasser erneut umsetzen könnte, so wie es in B3 geschehen soll. Mit der Wofatierung ist man jetzt sehr zufrieden. Die Methanolwäsche hat sich bewährt. Man löst auf diese Weise die auf dem Wofatit festsitzenden Harze heraus und macht ihn wieder gebrauchsfähig. Auf die Nebenprodukte in der Furanstufe, die Herr Dr.Müller im einzelnen hier identifiziert hat, wurde Herr Dr. Breuers hingewiesen. Es handelt sich um 0,2-0,5% Methyltetrahydrofuran, Methyltetrahydropyran, Methyloltetrahydrofuran und Allylcarbinol. In dem Schkopauer Tetrahydrofuran wurde gelegentlich Butanol gefunden, was möglicherweise auf ungenügendes Abdestillieren des Butanols zurückzuführen ist.

2. Kalkulation.

Nach der Kalkulation IV/42 liegen die Ausbeuten für Acetylen und Formaldehyd mit 75 und 86 sehr ungünstig. Breuers erklärte, daß sich die Acetylen-Ausbeute kaum wesentlich verbessern kann, weil die

-/-

23701767

Abgaswäsche in Schkopau fehlt. Für die Formaldehydausbeute stellt er ebenfalls keine sehr günstige Prognose, wobei das Kohlenstoffdefizit noch geklärt werden muß. Bei 86 % Ausbeute an Butindiol, bezogen auf Formaldehyd, entfallen weitere 3,5 % auf nicht umgesetzten Formaldehyd und 3,5 % auf Rückstand. 0,5 % betragen die Verluste, die mit dem Methanol und Elbewasser abgehen, während 6 % nicht aufgefunden werden. Die Rückführung bringt zweifellos größere Substanzverluste mit sich als die frühere Fahrweise, doch hat sie andererseits so viele Vorteile, daß man nicht auf sie verzichten wird.

Die hohen Preise für die einzelnen Produkte erklären sich hauptsächlich damit, daß die Anlage noch immer zu wenig ausgelastet ist und die Amortisation stark ins Gewicht fällt. Die Produktion mußte in IV/42 3 Wochen ausgesetzt werden, infolge Explosion in der Karbidvergasung. Im laufenden Quartal werden sich die Verhältnisse etwas bessern und man kann anstelle von ca. 800 t Butindiol mit einer Erzeugung von 11-1200 t rechnen. Außerdem wird sich das Tetrahydrofuran verbilligen, das im letzten Quartal allein mit RM 34.- Amortisation pro 100 kg belastet war.

3. Kontakte.

a) Schkopau hat nur noch einen kleinen Vorrat an Butindiolkontakt und möchte ebenfalls auf Split übergehen. In Ludwigshafen liegen, außer der ersten Kontaktfüllung für 33 z.Z. 47 cbm Spaltkontakt, dazu kommen im April und Mai 28 weitere, zusammen also 75 cbm Splitkontakt. Davon benötigen wir 60 für 33 und können 15 an Schkopau abgeben. Außerdem sind wir damit einverstanden, daß 10 cbm Gel abgegeben werden.

b) Schkopau braucht dringend A4 Kontakt für die Wasserstoffreinigung. Ludwigshafen hat eine Kontaktfüllung für Wasserstoffreinigung und möchte eine weitere Füllung von 10 cbm in Reserve halten. Es wird abgesprochen, daß diese 10 cbm in Ludwigshafen einstweilen liegen bleiben und je nachdem ob Ludwigshafen oder Schkopau den Kontakt dringender braucht, soll er hier oder dorthin abgegeben werden.

c) Um den Mangel an Butadienkontakt zu überbrücken, hat Ludwigshafen von Hüls eine Kontaktfüllung von 20 cbm erhalten, sie war aber unbrauchbar und enthielt fast 15 % Phosphorsäure. Schkopau ist durch seine Umstellung von Pflumen auf das Spritzverfahren nicht in der Lage, uns Kontakt zu liefern, ist aber damit einverstanden, daß wir Hüls beauftragen, 20 cbm Kontakt nach Schkopau zu schicken, dafür will Schkopau 20 cbm Graphitkontakt hierher senden.

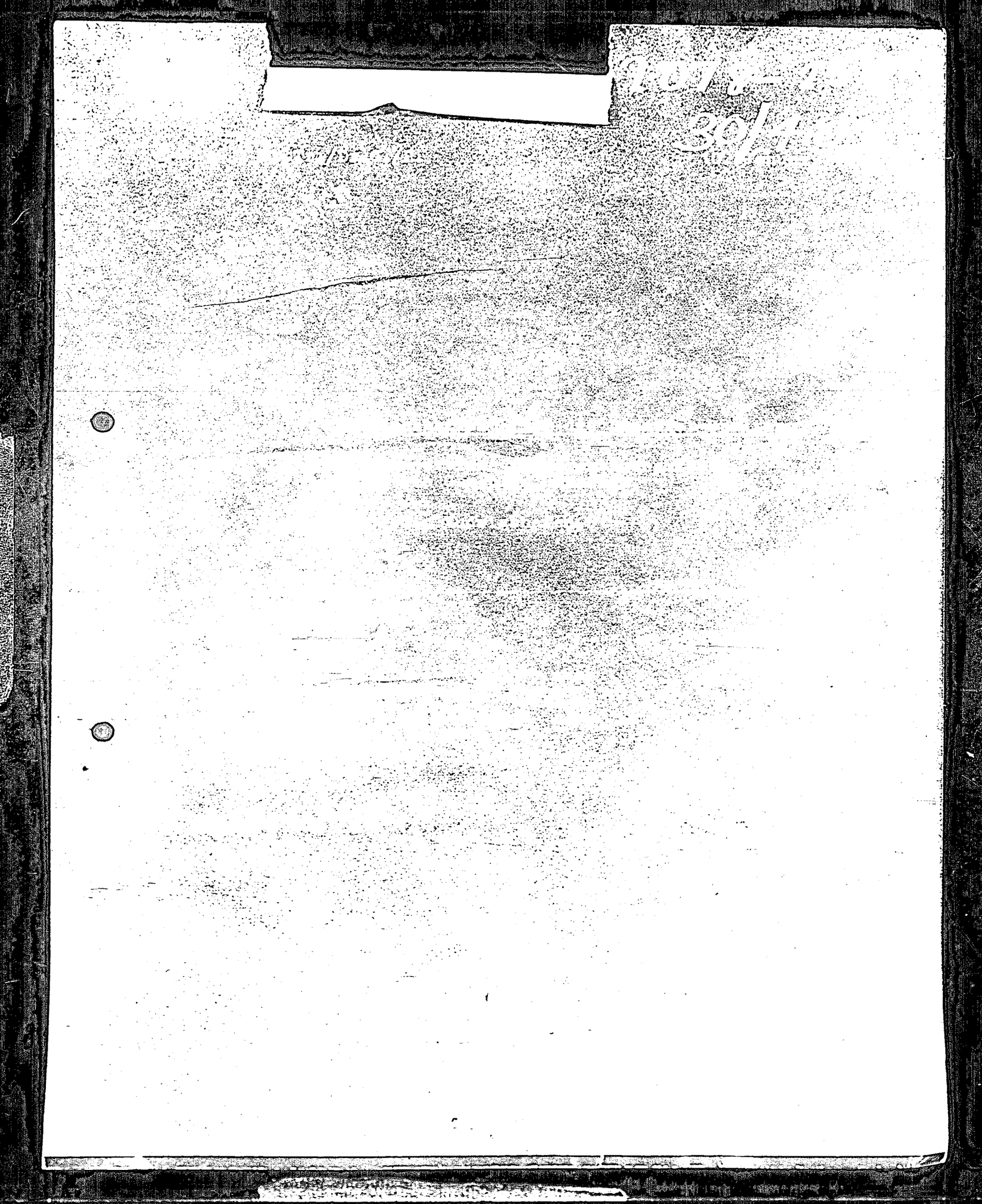
Breuers wird darauf hingewiesen, daß wir für die Hydrierung einen Splitkontakt ausarbeiten, der auch Schkopau zur Verfügung gestellt werden soll.

4. Allgemeines.

In den nächsten Monaten ist mit 250 Moto Tetrahydrofuran von Schkopau zu rechnen. Es wird abgesprochen, daß in nächster Zeit nur Tetrahydrofuran hergestellt werden soll, um die Apparatur vollständiger auszulasten als bisher. 1,4-Butol soll nur auf besondere Anforderung destilliert werden, einstweilen reicht der in Ludwigshafen vorhandene Vorrat.

Im März sind nur 19 t 1,3-Butol von Schkopau hier eingegangen. Schkopau hat die Absicht, die eigene Bunternutzung zu steigern und mit den Lieferungen von 1,3-Butol an uns zurückzugehen.

An Herrn Dr. Ambros
" " Eppe
" " Breuers
" " Friedemann
" " Steinhofer



Thermische Spaltung von 1,3- und 1,4-Butylenglykoldiacetat.

Betreff: Dienanlage.

Die vorliegende Übersicht über unsere Versuchsergebnisse gibt unter Ausgerschaltlassung von Einzelheiten die Ergebnisse einer Reihe von typischen Versuchen wider, die im Laboratoriumsmaßstab gewonnen sind. In den meisten Fällen war die Versuchsdauer ½ oder 1 Stunde bei einem Spaltrohr von 250 ccm Inhalt. Die verarbeiteten Mengen an Butylenglykoldiacetat haben die Größenordnung von 500 g. Damit lassen sich die Spaltprodukte rationell quantitativ erfassen. Eine ganze Anzahl von Versuchen wurde längere Zeit fortgesetzt, bis zu 20 Stunden, wobei über [illegible] Ergebnisse vorliegen.

Die Acetatspaltung [illegible] Atmosphärendruck [illegible] dass man bei [illegible] 625° mit [illegible] 90% [illegible] [illegible] Stunde [illegible] Verlauf [illegible] die Zersetzung [illegible] Die [illegible] Versuchen [illegible] jedoch [illegible] [illegible] quantitative [illegible] Schwierigkeiten [illegible] rung [illegible] zu diesem Zweck [illegible]

Im Vakuum [illegible] sich die Reaktion bei starker [illegible] satz ohne [illegible] Rühren [illegible] ½ bis ½ Atmosphäre [illegible] 620-625° Leistungen von 500-900 g Butadien pro Std. und [illegible] bei Umsätzen von mehr wie 90% erzielt werden. Durch [illegible] steigerung [illegible] ließ sich [illegible] die Leistung vergrößern. Der Umsatz kann bei verringerter Leistung gegenüber der [illegible] druckspaltung vergrößert werden auf 95% und mehr.

Die Versuchsführung erlaubt im Vakuum - das von uns bereits im Februar 1939 erfolgreich verwendet worden war - größere [illegible] in der Wahl der Bedingungen, wie vorauszusehen war.

Acetatspaltung bei Atmosphärendruck.

Versuchsführung:

Die Versuchsführung wurde von uns immer so vorgenommen, dass bei möglichst gutem Umsatz unter allen Umständen eine hohe Reinheit des gewonnenen Butadiens sichergestellt war und keine Nebenreaktion, wie Polymerisation des Butadiens oder Zerfall der Essigsäure eintrat. Der Umsatz muss nicht unter allen Umständen annähernd quantitativ sein, da noch vorhandenes Butylenglykoldiacetat mit der abgespaltenen Essigsäure (Spaltsäure) kondensiert wird und bei der Wiederverwendung der Spaltsäure zum Verestern des Butylenglykols erneut isoliert wird. Die Produkte teilweisen Zerfalls, ein Gemisch von Butenolacetaten, lassen sich ebenfalls leicht isolieren und glatt zu Butadien spalten, sodass bei richtiger Versuchsführung keinerlei Nebenprodukte entstehen, die dem Gesamtbetrieb Arbeit und Verluste bedeuten.

In Ludwigshafen hat man sich bemüht einen möglichst hohen Umsatz zu erzielen. Nach unseren Beobachtungen ist es ziemlich schwierig den Umsatz über 90% zu steigern, ohne dabei Nebenreaktionen hervorzurufen. Die Nachteile bei einer übertriebenen Umsatzsteigerung überwiegen leicht die Vorteile, die dabei sich ergeben können. Setzt man beispielsweise den Durchsatz an Diacetat herauf, um die Verweilzeit in der Spaltapparatur etwas zu verringern und damit den Umsatz zu steigern, so findet man, dass die sich bildenden Butenolacetate durch ungesättigte Stoffe, offenbar Polymerisationsprodukte von Butadien, verunreinigt werden. Dadurch sind der Versuchsführung bei Normaldruck ziemlich enge Grenzen gezogen. Bei gegebener Spalttemperatur muss der Durchsatz so eingestellt werden, dass eine Vermehrung sofort einen verringerten Umsatz bewirkt, kenntlich an dem geringeren Essigsäuregehalt der Spaltsäure. Wird die Temperatur erhöht, so muss der Durchsatz gesteigert werden, wenn Nebenreaktionen vermieden werden sollen. Wird die Temperatur erniedrigt, so muss der Durchsatz verringert werden, wenn der Umsatz gehalten werden soll. Die besten Versuchsbedingungen haben wir bei 620-625° gefunden. Unsere Versuchsanordnung war nicht geeignet bei wesentlich höherer Temperatur die Verdampfungs- und Spaltwärme für

die Kam[illegible] unerwünschte Temperaturabsenkung kann man durch zeitweiligen erhöhten Durchsatz ohne Schaden ausgleichen.

Nach unseren Versuchen hat die Verwendung von Kupfermangan-Spaltrohren für das Versuchsergebnis große Nachteile. Während sich nach den Angaben von Ludwigshafen die Versuchsführung dadurch verbessern ließ, indem die Verrußung im Innern des Reaktionsrohres verringert wird, machen wir dieses Material wesentlich mitverantwortlich für die ungünstigen Ergebnisse in Ludwigshafen. Die Untersuchung der Ludwigshafener Spaltsäure, deren Einzelheiten wir weiter unten mitteilen, ergab als wichtigsten Befund das Vorliegen von Nebenprodukten als Begleiter der Butenolacetate. Derartige Produkte sind bei uns selbst bei ungünstiger Versuchsführung niemals in dieser Menge aufgetreten. Wir haben sie nur, wie schon angeführt, bei Versuchen den Umsatz wesentlich zu steigern, erhalten. Unsere Versuche mit einem von Ludwigshafen zur Verfügung gestellten Kupfermangan-Rohr zeigten nun, dass damit auch bei richtiger Versuchsführung ein Essigkondensat entstand, das mit dem von Ludwigshafen übersandten größte Ähnlichkeit besaß. Wir vermuten, dass Polymerisationsprodukte des Butadiens, vor allem Dimeres und Trimeres entstehen, die unter den Bedingungen der Acetatspaltung nicht mehr zu Butadien abgebaut werden können und die für Verharzungserscheinungen bei der Glykolveresterung verantwortlich sein dürften und daher einen Butadienverlust bedeuten.

Die von Ludwigshafen übersandte Spaltsäure enthielt noch einen erheblichen Gehalt an gelöstem Butadien. Ein Zeichen dafür, dass dessen Abtrennung noch verbessert werden muss, was leicht erreicht werden kann, wenn die fraktionierte Kondensation der Spaltprodukte so ausgeführt wird, dass das Essigsäure-Kondensat vor dem Abziehen noch einmal aufgekocht wird.

Die Versuchsführung in Ludwigshafen sollte also in 3 Punkten abgeändert werden, einmal wäre als Spaltrohr ein Sicromal-Rohr zu verwenden, weiterhin sollte man den Umsatz nicht wesentlich über 90% steigern und die Spaltsäure durch Auskochen von Butadien befreien.

[illegible]

99%.

Tabelle I:

Spaltung des 1,3-Butylenglykoldiacetats bei Atmosphärendruck.

Stundendurchsatz g Diacetat pro Ltr. Reaktionsraum	Isoliertes Butadien % d.Th.	g Butadien pro Std. und Ltr. Reaktionsraum
2000	68,7 +)	ca. 550
2400	80,0 +)	" 670
2800	90,5 +)	" 790
3200	90,5	" 900
4000	91,0	" 1130
4800	87,6	" 1300
5600	82,4	" 1430

+) Hier sind erhebliche Anteile an Butadien durch Polymerisation verloren worden. Die Spalte "Isoliertes Butadien" gibt, wenn kein Verlust durch Polymerisation eingetreten ist, den Total-Umsatz wider.

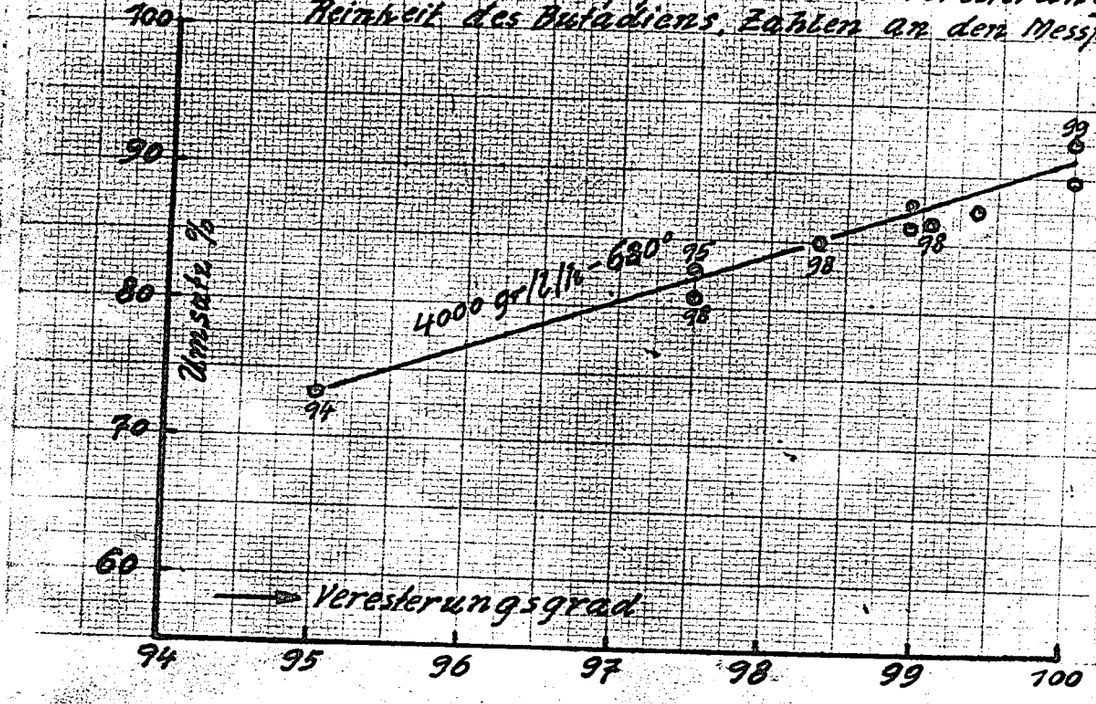
Die brauchbare Arbeitsweise für 620° bewegt sich bei Durchsätzen von 3000 bis 5000 g Diacetat pro Ltr. und Stunde, entsprechend 800 bis 1350 g Butadien, wenn man sich nicht mit Umsätzen von wesentlich weniger wie 90% begnügen will. Die Versuchsergebnisse stellen nicht unsere besten Zahlen dar. Wir haben öfters auch Butadienmengen von 92 bis 95% isoliert bei Stundendurchsätzen von 4000 g pro Ltr. vergl. Tabelle VII. Demgegen darf die durchgesetzte Menge ohne Nachteile nicht gesenkt werden. Die Durchsatzgeschwindigkeit ist auch von Einfluss auf die Reinheit des erhaltenen Butadiens, und zwar ist das Gas um so reiner je höher der Durchsatz gewählt wird. Bemerkenswerterweise ist bei den 7 ersten Versuchen der Tabelle I die Reinheit des Butadiens noch nicht wesentlich zurückgegangen.

Der Einfluss der Verseifungsgrades des 1,3-Butylenglykoldiacetates auf die Reinheit des erhaltenen Butadiens wird durch Tabelle II illustriert, deren Inhalt auch in einer Kurve dargestellt ist. Man sieht, dass für den Betrieb die Verseifung unbedingt auf über 95% getrieben werden muss.

2380017 73

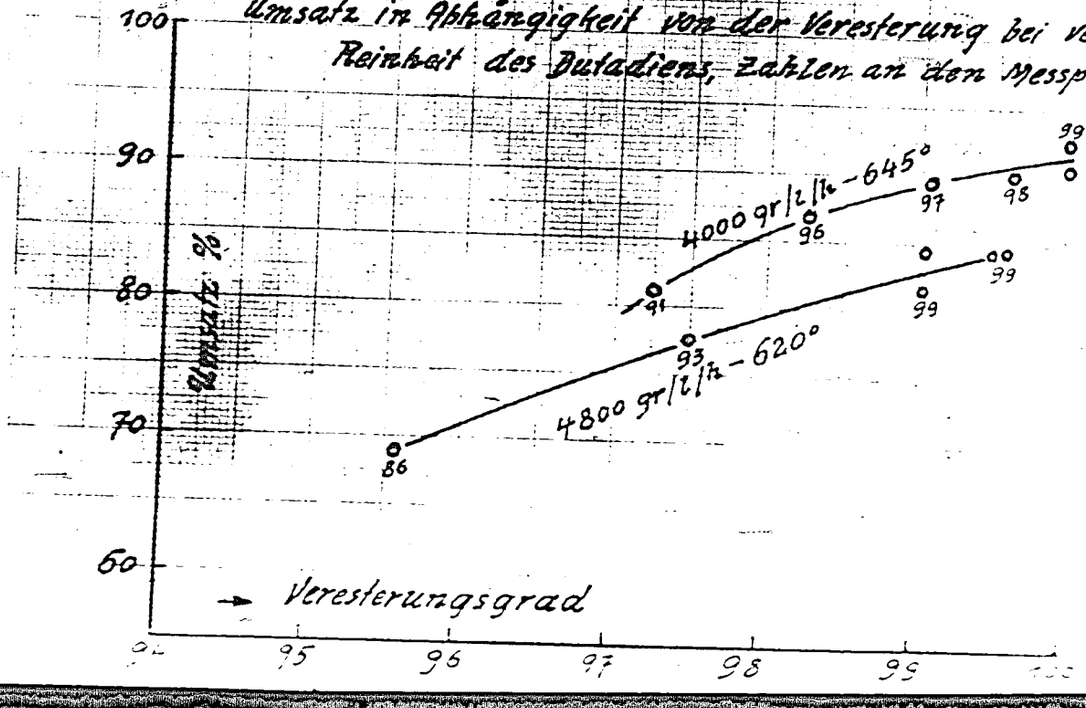
1,3 Butylenglykol-Diazetat

Umsatz in Abhängigkeit von der Veresterung
Reinheit des Butadiens, Zahlen an den Messpunkten



1,4 Butylenglykol-Diazetat

Umsatz in Abhängigkeit von der Veresterung bei verschied. Temp.
Reinheit des Butadiens, Zahlen an den Messpunkten.



...arglykoldiacetates in Abhängigkeit vom ...

...rces ...n % d.Th.	Reinheit des Butadiens %	Ausbeute an Butadien % d.Th.
	99,8	99,9
	99,[illegible]	99,2

Tabelle IV:

Spaltung des 1,4-Butylenglykoldiacetates in Abhängigkeit vom Veresterungsgrad.

Veresterungs-grad	Isoliertes Butadien % d.Th.	Reinheit des Butadiens %	Ausbeute an Butadien % d.Th.
100	92,5	99,6	92,1
99	94,0	97,9	92,0
98	89,8	97,3	87,4
95	87,1	96,7	84,2
90	84,0	90,9	76,3

bei [illegible] arbeiten kann, [illegible] auf denselben Betrag gebracht [illegible], wenn das erwünscht ist und wenn das [illegible] gewachsen ist, was erst im Dauerbetrieb [illegible] kann.

Die [illegible] quantitativ mit fester Kohlensäure, wenn [illegible] für eine Kondensation nach der Pumpe entschließt.

Die meisten Vakuumversuche wurden bei 625° durchgeführt. Die Verweilzeit der Reaktionsgase beträgt bei unserem 250 ccm-Rohr bei einem Stundendurchsatz von 1000 g etwa 1,2 Sekunden bei Atmosphärendruck. Der Durchsatz im Vakuum wurde proportional dem Druck vermindert. Die Leistung fällt jedoch weniger als der Druckverminderung entspricht ab.

Es gelingt so bei sehr hohem Spaltgrad zu arbeiten, ohne dass Butadienverluste durch Polymerisation erfolgen. In Tabelle V sind Vbedeuten daher die isolierten Butadienmengen-Anteile den Umsatz.

Tabelle V

1,3-Butylenglykoldiacetat-Spaltung bei 350 mm Hg (½ at)

Stundendurchsatz g Diacetat pro Ltr. Reaktionsraum	isoliertes Butadien % d.Th.	g Butadien pro Std. u. Ltr. Reaktionsraum
1600	90,6	450
2000	90,7	560
2400	89,3	660
2800	87,4	760
3200	89,0	880
3600	83,3	930

Tabelle VI:
1,2-Butylenglykoldiacetat-Spaltung bei 700 mm Hg (Pyrex).

Stundendurchsatz g Diacetat pro Ltr. Reaktionsraum	Isoliertes Butadien % d.Th.	g Butadien pro Std. und Ltr. Reaktionsraum
200	89,9	56
600	97,1	181
800	89,1	221
1000	93,4	290
1200	94,1	351
1600	90,2	447
2000	87,4	542

In keinem Falle waren unter den Butenolacetat-Anteilen ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu finden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Betriebsführung im Vakuum wegen der besseren Art in Wärmeführung und Durchsatz viel vorteilhafter empfindlich ist. Selbst bei sehr geringem Durchsatz findet keine wesentliche Butadien-Polymerisation statt, aber auch bei viel höherer Temperatur bleiben die Nebenreaktionen aus. Ein Versuch bei 685° und [illegible] % d.Th. an hochwertigem Butadien, die [illegible] anscheinend durch die thermische Stabilität des [illegible] nach oben begrenzt, nicht durch Nebenreaktionen des [illegible].

Apparatur und Arbeitsweise:

Zur [illegible] cm langer elektrischer Ofen verwendet. Als Reaktionsrohr diente ein Sicromal-12-Rohr von 22 mm l.W., im [illegible], wobei [illegible] entsprechend anliegender Skizze der Zulauf durch ein [illegible] Sicromal-12-Rohr von 6 mm l.W. im Gegenstrom entlang dem [illegible] Reaktionsrohr geführt wurde, um den zulaufenden Ester zu verdampfen und die Dämpfe bis zum Eintritt in das Reaktionsrohr auf [illegible] zu erhitzen. Der Inhalt des Rohres betrug 250 ccm. Die nun hier über eine Länge von [illegible] cm angebrachte Zusatzheizung Z ermöglichte die rasche Aufheizung der Dämpfe auf 625°. Die Temperatur wird mittels eines Thermoelementes gemessen, das durch ein Schutzrohr aus Quarz von der offenen Seite des Rohres her eingeführt wird. Die Regelung des Diester-Zulaufes aus der Bürette B geschieht durch einen Tropfzähler L. Der am Ende des Reaktionsrohres übergezogene Kühler hat

2380017779

++) Essigsäure- Umsatz % d.Th.	Reinheit des Butadiens %		
95,1	99,8	9[illegible]	
95,2	99,5	[illegible]	
9[illegible]	[illegible]		
94,0	[illegible]		

Minimalwerte sind. Die Spalte "Essigsäureumsatz" enthält die An-
teile fredgelagter Essigsäure. Die Differenz von der isolier-
Butadienmenge rührt von den zu Butenolacetat zerfallenen Ver-
her. Unveränderter Diester und Butenolacetat können durch Ver-
fung erfasst werden. Die Butenolacetate lagern [illegible]
unverändert [illegible], Verseifungszahl [illegible]
[illegible] dem [illegible] Reinheit [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	Butenolacetat	[illegible]	720	[illegible]
[illegible]	[illegible]	2000	550	[illegible]
[illegible]	[illegible]	1000	180	94,0
[illegible]	[illegible]	400	720	[illegible]

[illegible] unter Beibehaltung [illegible]
[illegible] Butenolacetates.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
gelöstes C_4H_6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Essigsäure	90,7	92,7	95,30	94,76	94,2
Butenolacetat	2,93	2,98	2,55	2,31	1,2
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Diester	[illegible]	0,05	[illegible]	[illegible]	0,4
Harz	[illegible]	0,05	0,10	0,05	0,7

2330001781

Da Butenolacetate und Wasser nicht mischbar sind, ist eine Verwertung dieser Stoffe ermöglicht. Die Entstehung von Essigsäure erscheint nicht ausgeschlossen. Die Butenolacetate sind bei unserem Versuch im Vigreux-Rohr auf diese beschriebene Weise isoliert sehr rein, wie die Verseifungszahl ergibt. Bei der Veresterung tritt nur eine sehr geringe Harzbildung auf.

Wir haben die Veresterung in vielen Fällen ohne Katalysator durchgeführt. Mit Hilfe einer wirksamen Kolonne lässt sich das Wasser mit geringem Essigsäure-Gehalt, durch azeotropische Destillation mit i-Propylacetat oder i-Propyläther jedoch säurefrei, leicht abtrennen. Da die Veresterung an sich eine zeitbenötigende Reaktion ist, kann man sie leicht und zweckmässig mit der azeotropischen Destillation kombinieren.

Bei der Veresterung mit Katalysatoren kann eine Komplikation auftreten und zwar dadurch, dass die Reaktionstemperatur in der Destillierblase zu hoch wird. Dann kann das Butylenglykoldiacetat zum Teil gespalten werden zu Essigsäure und Butenolacetat, wodurch die Destillation gestört wird, ohne dass eigentlich diese Nebenreaktion dem Gesamtprozess schädlich werden sollte, da kein Wasser auftritt und die Butenolacetate sehr rein anfallen. Im Falle man ein azeotropisches Hilfsmittel verwendet, werden jedoch die Butenolacetate zusammen mit diesem anfallen, sodass das Verfahren dadurch erheblich gestört wird. Die Butenolacetate selber sind als azeotropische Hilfsmittel schlecht geeignet. Ihr Auftreten bei der katalytischen Veresterung kann nur dadurch unterbunden werden, dass man den Essigsäure-Überschuss bei der Veresterungsdestillation so groß wählt, dass die Temperatur in der Blase nicht wesentlich über dem Siedepunkt der Essigsäure liegt. Für die Isolierung des Butylenglykoldiacetates muss dann zur Abtrennung vom Katalysator bei mäßiger Temperatur entweder eine Vakuumdestillation erfolgen oder der Katalysator muss durch Neutralisation unwirksam gemacht werden.

Hellmann O. Frisch

2078-239
30/4.03

Vertraulich

Dion - Vorhaben



1. Synthese der Butylenglykolformiate.

Die Herstellung von Formiaten mit Hilfe von Kohlenoxyd und Alkoholen nach Stähler ist bekannt und in einer Reihe von Patenten verschiedener Firmen sind spezielle Ausführungsformen geschützt. Neben einigen Patenten der I.G. sind vor allem Patente der Gesellschaft für Kohletechnik zu nennen. Die Umsetzung mehrwertiger Alkohole scheint niemals beschrieben worden zu sein. Das mag seinen Grund darin haben, daß die Reaktion mit den Prototyps dieser Verbindungen, nämlich dem Äthylenglykol und Glycerin, wie wir fanden, nur sehr schwer bewerkstelligt werden kann. 1,3- Butylenglykol und 1,4-Butylenglykol können jedoch glatt in Reaktion gebracht werden und zwar genügen Mengen von ½ % Natrium in Form von Alkoholat, um Umsätze bis zu 90% und auch höher zu erzielen, wenn die Glykole wasserfrei sind. Die Reaktion benötigt jedoch bei Drucken bis 120 Atmosphären etwa 3 Tage. In 2 Tagen erreicht man etwa 80 % Umsatz. Wahrscheinlich wird mit höheren Drucken die Reaktionszeit wesentlich verkürzt werden können. Eine Verwendung von mehr Katalysator [illegible] wenig Vorteil. Entscheidend bei der Reaktion ist die Verwendung niederer Temperaturen, da die [illegible] Glykole bei über-aschend tiefen Temperaturen unter der Wirkung von Alkoholaten zerfallen. Schon bei 50° ist die Spaltung erheblich. Im DRP 591581 der Gesellschaft für Kohletechnik ist eine hohe Katalysatormenge, über 3% empfohlen, im DRP 588763 derselben Inhaberin wird empfohlen, die Temperatur während der Kohlenoxydreaktion zu senken. Eine selbständige Patentierbarkeit für die Glykolformiate dürfte also kaum zu erreichen sein. Allerdings ist die Spaltbarkeit von Formiaten mit Alkoholaten nicht vorbeschrieben. Im Gegenteil werden im

letztgenannten Patent Methylformiat und Äthylformiat unter Druck von Alkoholat abdestilliert, um letzteres erneut verwenden zu können. Bei den Glykolformiaten ist ein bloßes Erwärmen in Gegenwart von Alkoholat ganz unmöglich. Bei 80-90° erhält man schon sehr hohe Zersetzungsdrucke.

Für die Spaltung verestern wir mit Hilfe von Ameisensäure zu Ende, wobei i-Propylformiat als hervorragendes Azeotropikum zur Entfernung des Wassers dient (Sonderanmeldung). Eine praktisch 100%ige Veresterung ist mit wenig mehr als der theoretisch nötigen Ameisensäure leicht zu erreichen.

2. Spaltung.

Die Spaltung des Butylenglykolformiates geht unter ganz ähnlichen Bedingungen vor sich wie die des Acetates. Die erforderlichen Temperaturen sind etwas geringer. Die Reaktion wird jedoch kompliziert durch den thermischen Zerfall der Ameisensäure, der, wie wir feststellten, eine reine Gasreaktion ist. Bei Auswahl geeigneter Materialien für die Spaltapparatur kann man die Ameisensäure fast quantitativ erhalten. Am geeignetsten ist Quarz, der jedoch infolge des geringen Wärmedurchganges Nachteile besitzt. Weiter ist Silber geeignet, das jedoch infolge seines niederen Schmelzpunktes als Baustoff bedenklich ist. Im Dauerbetrieb dürften zum mindesten Rekristallisationen und ähnliche Erscheinungen zu befürchten sein. Ein Versehen in der Betriebsführung könnte die Zerstörung der Spaltrohre bedeuten. Wenn eine Silberplattierung oder Versilberung von Sicromal etwa möglich ist, wäre das ein gangbarer Ausweg. Auf eine Anfrage teilt die Firma Siebert Hanau mit, daß eine Auskleidung von Röhren mit Feinsilber oder dem Spezialsilber FK dieser Firma - ein besonders temperaturbeständiges Material - möglich sei. Um die Brauchbarkeit genau beurteilen zu können müßte man jedoch ganz genaue Betriebsanforderungen kennen. Weitere Materialien sollen noch geprüft werden.

Sicromal selber ist verhältnismäßig inaktiv, sodaß auch die Aussicht besteht, Spezialstähle zu finden, die den Anforderungen gewachsen sind. Man konnte damit bis über 70% der Ameisensäure erhalten. Diese Versuche beziehen sich auf Normaldruck. Wahrscheinlich werden die Verhältnisse im Vakuum viel günstiger, diese Versuche sind noch nicht systematisch durchgeführt. Das Butadien fällt nachdem Formiat-Verfahren mit einem etwas geringeren Reinheitsgrad an, vermutlich handelt es sich hier nur um gelöste Gase. Eine genauere Untersuchung darüber soll noch ausgeführt werden.

A. Zmil

2078-270
30/4.03

CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE
G. M. B. H. / MÜNCHEN 25 / ZIELSTATTSTRASSE 20

Telegramm-Adresse: Consortiumchemie · Fernruf Nr. 72062 · Postscheck München Nr. 12458, Bayerische Vereinsbank München

15.Dezember 1939. B.

Verfahren zur Herstellung von Butadien aus Formiaten von Butylenglykolen.

Zusatz zu DRP ..... (C 54973 IVd/12 o.)vom 8.4.1939.

Nach DRP ..... (C 54973 IVd/12 o)v.8.4.1939 DRP ..... (C 55077 IVd/12 o)v.17.5.1939 DRP ..... (C 55364 IVd/12o) v. 26.8.1939 DRP ..... (C 55365 IVd/12 o) vom 26.8.1939 gelingt es, die Ester von 1,3- und 1,4-Butylenglykol in hervorragender Ausbeute und mit sehr großer Leistung durch thermische Spaltung in Butadien und Carbonsäure überzuführen. Unter den Ester-bildenden Carbonsäuren nimmt die Ameisensäure als Anfangsglied der Reihe eine Sonderstellung ein. Sie zerfällt unter der Einwirkung von stark wirkenden Reagenzien, Wasserentziehungsmitteln, sowie vor allem unter dem Einfluß von hohen Temperaturen mit großer Leichtigkeit in Kohlenoxyd und Wasser. Schon bei 150° erfolgt die thermische Spaltung in dieser Richtung. Viele Metalle katalysieren einen andersartigen Zerfall in Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Es wurde nun die außerordentlich überraschende Beobachtung gemacht, daß bei Anwendung des in den oben angeführten Patentschriften beschriebenen Ester-Spaltverfahrens auf die Formiate des 1,3- und 1,4-Butylenglykols in guter Ausbeute Butadien erhalten wird, daß jedoch trotz der hohen Spalttemperaturen die freigelegte Ameisensäure nur zum geringen Teil zerfällt. Für den Fall der Formiate war der Zerfall in Butadien und Ameisensäure nach dem Schema der Esterspaltung der genannten Patente nicht vorauszusehen. Man mußte eher einen Zerfall der Ester in Glykol und Kohlenoxyd in Umkehrung der Formiat-Synthese oder die Abspaltung von Kohlendioxyd aus dem Ester erwarten. Noch viel weniger konnte man eine Erhaltung freigelegter Ameisensäure bei Reaktionstemperaturen über 500° voraussehen, da nach Beilstein Bd.I, S.11, letzter Abschnitt, Ameisensäure bereits beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° - 160° in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt.

Ameisensäureester einwertiger Alkohole gewinnt man bekanntlich zur Zeit am zweckmäßigsten durch Umsetzung der Alkohole mit Kohlenoxyd unter der katalytischen Wirkung von Alkoholaten. Die Herstellung von Ameisensäureestern mehrwertiger Alkohole ist nach diesem Verfahren bisher noch nicht bekannt geworden. Wir haben gefunden, daß sich die für einwertige Alkohole gebräuchliche Methode auch auf Glykole ausdehnen läßt. Man erhält die Formiate des 1,3- und 1,4-Butylenglykols in guter Ausbeute, wenn man die Reaktionstemperatur niedrig hält. Am Anfang der Reaktion ist es zweckmäßig, eine Temperatur von 50-60° anzuwenden, um einen annähernd vollständigen Umsatz zu erzielen, muß die Temperatur auf 40 - 35° gesenkt werden; Druckvergrößerung begünstigt die Reaktion. Als Katalysator benötigt man nur sehr wenig Alkoholat eines Alkalimetalles. Beispielsweise genügt 1/2 % Natrium, welches auch in Anteilen zugesetzt werden kann - bezogen auf das angewandte Butylenglykol - um 80 - 90 % oder darüber der theoretisch möglichen Estergruppen einzuführen, wenn man für Wasserausschluß Sorge trägt. Das Kohlenoxyd kann auch mit neutralen Gasen verdünnt sein, beispielsweise mit Wasserstoff. Die Veresterung verläuft jedoch nicht ganz quantitativ, sodaß der für die Spaltung günstige hohe Veresterungsgrad vorteilhaft durch eine Nachveresterung mit Ameisensäure herbeigeführt wird. Durch Kombination der Ester-Herstellungsmethode aus Alkoholen und Kohlenoxyd mit der Ester-Spaltmethode nach den eingangs genannten Patentschriften ergibt sich somit ein hervorragender technischer Effekt, der in keiner Weise vorauszusehen war, nämlich, daß die zusätzliche Reaktionsstufe zur Butadiengewinnung durch Veresterung der Glykole und Spaltung der Ester für den Fall der Ameisensäure, wo man die Ester nicht mit Hilfe der Säure sondern mit Hilfe von Kohlenoxyd nach der Gleichung

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}\underset{OH}{CH_2} + 2\,CO \longrightarrow CH_3-\underset{OOCH}{CH}-\underset{OOCH}{CH_2}\underset{OOCH}{CH_2}$$ erzeugen kann,

und bei der Spaltung Ameisensäure nach dem Schema

$$CH_3-\underset{OOCH}{CH}-\underset{OOCH}{CH_2}-\underset{OOCH}{CH_2} \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2HCOOH$$ gewinnt,

eine Ameisensäure-Synthese als Nebenreaktion der Butadiengewinnung ergibt.

Die Reaktion wird in folgender Weise durchgeführt:

Das Butylenglykol wird mit Natrium zum kleinen Teil in Alkoholat übergeführt; man kann das Butylenglykol-alkoholat jedoch auch durch Zusatz von Alkalialkoholaten niederer Alkohole und Abdestillieren der betreffenden Alkohole erzeugen oder den niederen Alkohol im Reaktionsgemisch belassen und dann später als Formiat abtrennen. Nun wird Kohlenoxyd unter Drucken von zweckmäßig über [illegible] Atm zunächst bei 60° zur Einwirkung gebracht, worauf allmählich die Temperatur gesenkt wird. Wenn dann die Kohlenoxydaufnahme bei 40° beendet ist, versetzt man zweckmäßig die Reaktionslösung mit Ameisensäure und verestert damit die letzten Anteile an Glykol durch Kochen, vorzugsweise das entstehende Wasser durch azeotropische Destillation entfernt wird. Die Veresterung kann sofort durchgeführt werden. Das entstandene Butylenglykol-diformiat kann verdampft und durch ein [illegible] Rohren geleitet, deren Temperatur zweckmäßig über 500° betragen wird. Die entweichenden Reaktionsprodukte bestehen aus Butadien, Ameisensäure, den Spaltprodukten von Ameisensäure, Kohlenoxyd und Wasser, denen auch Kohlendioxyd und Wasserstoff beigemischt sein können und nicht umgesetztem Butylenglykol-diformiat, sowie unvollständig gespaltenen Monoestern, die durch Abspaltung von nur einer Ameisensäure aus dem Diester entstanden sind. Diese Ester können erneut der Spaltung zugeführt werden und sind dem Reaktionsgemisch gegenüber [illegible]. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt zweckmäßig durch fraktionierte Kühlung, wodurch zunächst [illegible] von den flüssigen Reaktionsprodukten getrennt werden. Butadien kann vom Kohlenoxyd durch Tiefkühlung oder durch Kondensation unter Druck oder durch Auswaschen mit Lösungsmitteln oder durch selektive Adsorption oder dergl. auch durch Kombination dieser Methoden abgetrennt werden. Das Kohlenoxyd wird von neuem zur Carbonylierung von Glykol eingesetzt. Die angefallene Ameisensäure enthält nur so viel Wasser, wie der Veresterung entspricht, [illegible] kann direkt zur Veresterung von frischem Glykol verwendet werden. Der Butylenglykolmonoformiatdiacetatester.

Die Spaltung der Ameisensäure ist, wie wir gefunden haben, von der Spalttemperatur und vom Durchsatz in hohem Maße abhängig von dem Wandmaterial des Reaktionsraumes. Vermutlich nach Art heterogener Katalysen, die eine Beschleunigung auf den Ameisensäurezerfall ausüben, [illegible] und Legierungen vom Typ der Sioromale und der [illegible] Silber und andere Metalle sind geeignet. Man kann [illegible]

Zerfall der Ameisensäure auch durch Präparation der Oberflächen der Spaltgefäße herabsetzen. In einem schmiedeeisernen Rohr zersetzt sich Ameisensäuredampf bei 600° ziemlich erheblich. Ein Überzug von Phosphorsäure setzt den Zerfall herab, ebenso wirken andere, vor allem saure Stoffe. Auch ein Auskleiden der Reaktionsgefäße mit katalytisch nicht wirksamen Metallen ist zweckmäßig. Die Verwendung von Vacuum bietet Vorteile, man kann jedoch auch unter Überdruck arbeiten.

In gleicher Weise wie mit dem 1,3-Butylenglykol gelingt die Reaktion mit dem 1,4-Butylenglykol.

Zum Unterschied von dem Ester-Spaltverfahren bei Estern der Butylenglykole mit Säuren höheren Molekulargewichts, wobei Butylenglykol in die Reaktion eingebracht, die Säure umgewälzt und nur Butadien abgezogen wird, werden bei dem vorliegenden Verfahren Butylenglykol und Kohlenoxyd in die Reaktion eingebracht, nur ein kleiner Teil des Kohlenoxyds nötigenfalls umgewälzt und neben Butadien Ameisensäure als zusätzliches Reaktionsprodukt gewonnen. Ebenso wie bei den Spaltungen von Butylenglykolestern höherer Carbonsäuren ist auch eine vollständige Veresterung mit Ameisensäure für die Butadiengewinnung am vorteilhaftesten, jedoch lassen sich auch mit nicht vollständig verestertem Material noch befriedigende Spaltergebnisse erzielen. Spaltkatalysatoren können verwendet werden.

Beispiel.

In 1,3-Butylenglykol löst man 1/4 Gew.-Prozent metallisches Natrium und behandelt diese Lösung in einem Druckgefäß mit Kohlenoxyd von 100 Atm Druck bei 50-60° so lange, bis keine Aufnahme mehr zu beobachten ist. Nach Zusatz von 1/4 Gew.-Prozent Natrium in wenig Glykol wird bei 40° wieder mit Kohlenoxyd behandelt. Das 1,3-Butylenglykol-diformiat entsteht in einer Menge von 80-90 % gebildet. Es kann von nicht in Reaktion getretenem Butylenglykol bezw. Monoformiat nach Ausschaltung des Katalysators, beispielsweise durch Versetzen mit [illegible] Natrium äquivalenten Menge Ameisensäure durch Destillation getrennt werden; man kann jedoch auch mittels Ameisensäure die Veresterung weitertreiben. Man gewinnt so [illegible] 1,3-Butylenglykol-diformiat. (Kp_{707} 183°; Kp_{10} 81° [illegible] 1,105). Zur Spaltung muß das Diformiat nicht vorher destilliert werden, auch ist es nicht notwendig, die überschüssige Ameisensäure zu entfernen. Die Spaltung wird prinzipiell ebenso durchgeführt wie in DRP ..... (C 54973 v.8.4.39) beschrieben.

Man leitet beispielsweise den Esterdampf in einer Menge von 4000 g pro Liter/Stunde durch ein auf 560° erhitztes Sicromalrohr von 80 cm Länge und 250 ccm Inhalt. Der Diester wird fast vollkommen umgesetzt. Etwa 10-12 % können in Form des Butenol-formiat-gemisches isoliert werden. Von der abgespaltenen Ameisensäure finden sich 50 % im Kondensat, während der Rest zu Kohlenoxyd und Wasser zerfallen ist. Das Butadien wird durch Tiefkühlung abgetrennt und in annähernd der theoretischen Ausbeute und in hoher Reinheit gewonnen. Die Spaltung bei 500° gibt bei etwas geringerem Umsatz eine Ausbeute von 70 % der abgespaltenen Ameisensäure. Diese Ameisensäure-Ausbeute und eine noch höhere kann durch Vergrößerung des Durchsatzes auch bei höherer Temperatur erreicht werden. Im Interesse der Erhaltung der Ameisensäure und der Reinheit des gewonnenen Butadiens ist es jedoch im allgemeinen zweckmäßig, die Temperatur nicht wesentlich über 650° steigen zu lassen, obwohl die anwendbare Temperatur damit nicht nach oben begrenzt ist. Die Spaltung kann auch unter 500° durchgeführt werden, wenn man sich mit kleineren Umsätzen begnügt. Indifferente Gase oder Dämpfe können bei der Spaltung zugegen sein, mit ihrer Hilfe kann man die Verweilzeit in der heißen Zone herabsetzen und dem Ameisensäurezerfall noch weiter entgegenwirken. Eine thermische Spaltung mit 90%igem Umsatz in gleicher Weise in einem Quarzrohr bei 625° durchgeführt, liefert eine quantitative Butadienausbeute und eine Ameisensäureausbeute von 94%; der nicht umgesetzte Esteranteil findet sich in der Hauptsache als Butenol-formiat-gemisch.

In dem von Butadien und Kohlenoxyd abgeschiedenen Kondensat liegt ein Gemisch von Ameisensäure, Butenol-formiaten, Wasser und unverändertem Butylenglykol-diformiat vor. Durch Destillation kann dieses Gemisch zerlegt werden, die Butenol-formiate destillieren mit Wasser zuerst über, sie können ebenso wie das Ausgangsmaterial weiter gespalten werden. Die Ameisensäure wird durch Destillation zum Teil rein isoliert und zum Teil als Hochsiedegemisch mit Wasser gewonnen, das durch azeotropische Destillation leicht auf reine Ameisensäure verarbeitet werden kann.

Das Verfahren verläuft mit 1,4-Butylenglykol ganz analog zu dem mit 1,3-Butylenglykol.

1,4-Butylenglykol-diformiat entstand mit 1/2 % Natrium mit einem Veresterungsgrad von 92 %. Nach der Fertigveresterung zeigt es die folgenden Konstanten Kp_{707} 206°, Kp_{10} 93°, D_4^{20} 1,116. Die Spaltung verläuft ganz analog der des 1,3-Derivates.

Patentansprüche.

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Butadien gemäß DRP ..... (C 54973 IVd/12 o) vom 8.4.39. aus Formiaten unter Erhaltung der Ameisensäure, dadurch gekennzeichnet, daß Butylenglykole, deren Hydroxylgruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen, oder Gemische solcher, in Diformiat oder ein hauptsächlich Diformiat enthaltendes Gemisch übergeführt und dieses durch thermische Spaltung bei Atmosphärendruck, Unterdruck oder Überdruck in Butadien und Ameisensäure, gegebenenfalls unter Anwendung von Spaltungskatalysatoren zerlegt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formiatbildung mittels Kohlenoxyd bewirkt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet daß die Veresterung der Butylenglykole mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkalimetall-Alkoholaten entsprechend weniger als 1 % Natrium und bei Endtemperaturen unter 40° durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Kohlenoxyd herbeigeführte Veresterung durch Einwirkenlassen zusätzlicher Ameisensäure vervollständigt wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur thermischen Spaltung Reaktionsgefäße aus gegenüber Ameisensäure inaktivem Material verwendet oder gegebenenfalls die Reaktionsgefäße mit Überzügen versehen werden, welche den Zerfall der Ameisensäure nicht begünstigen.

Consortium für elektrochemische
Industrie G.m.b.H.

2410017 93

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN A/RH.

2078-241
30/4.03

Wissenschaftliche Zetko
1939.

Referat Ludwigshafen (Hauptlabor.)
(Dr.STEINHOFER,Dr.DAUMILLER)

"Versuche zur Herstellung von Butadien aus 1.4-Butylenglykol".

27.4.39.b

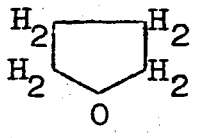
2410017794

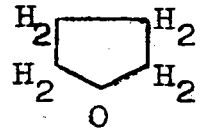
I.G.FARBENINDUSTRIE AKT.GES.
HAUPTLABORATORIUM.

Ludwigshafen a/Rh., den 27.April 193
Dr.Dau/b.

Versuche zur Herstellung von Butadien aus 1.4-Butylenglykol.

Die Wasserabspaltung aus dem 1.4-Butylenglykol zum Butadien geht über die Bildung des Tetrahydrofurans in zwei Stufen vor sich, deren erste schwach exotherm, die zweite stark endotherm ist. Die Abspaltung des ersten Moleküls Wasser zum Tetrahydrofuran erfolgt sehr leicht und durch sehr viele Kontakte, während die Bildung des Butadiens aus Tetrahydrofuran erschwert ist.

I. $HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH \longrightarrow$  $+ H_2O + 3{,}2$ Cal.

II.  $\longrightarrow CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2O \quad - 26{,}7$ Cal.

I. + II. $HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2\ H_2O$
$- 23{,}5$ Cal.

Wir versuchten nun, die Wasserabspaltung in der gasförmigen Phase unter normalem Druck bei Temperaturen von 250 - 400° durchzuführen und dafür geeignete Kontakte zu finden.
Diese ersten Versuche führten wir in Porzellanröhren durch, die elektrisch geheizt wurden und ungefähr 350 ccm Kontakt enthielten. Das 1.4-Butylenglykol wurde unter Wasserzusatz in einem Verdampfer bei 320° verdampft und gasförmig in den Kontaktraum geleitet. Nach Verlassen des Kontaktraumes

-/-

wurden die Wasser- und Tetrahydrofurandämpfe kondensiert und vom Butadien abgetrennt.

In einer grossen Anzahl vonorientierenden Versuchen prüften wir zunächst die bereits für andere katalytische Prozesse entwickelten Kontakte, sowie die bekannten Wasserabspalter, wie aktive Tonerden, Aluminiumgele, aktivierte Kieselgele und aktive Kohlen. Mit fast allen diesen Kontakten konnten wir zwar Tetrahydrofuran herstellen, jedoch die Abspaltung des zweiten Moleküls Wasser zum Butadien gelang uns nicht. Auch die Wirksamkeit zahlreicher anorganischer Salze beschränkt sich auf die Bildung des Tetrahydrofurans und nur von Spuren Butadien. Eine nennenswerte Bildung von Butadien erhielten wir erst durch die Verwendung stark saurer Salze oder durch Zusatz von Säuren, vor allem Phosphorsäure.

Tabelle 1.

tertiäres Magnesiumphosphat	18 %
sekundäres " "	15 %
primäres " "	44 %
tertiäres Calciumphosphat	--
sekundäres " "	30 %
primäres " "	50 %
Bariumphosphat	15 %
Silberphosphat	20 %
Butadienbetriebskontakt	30 %
Kieselgel + 10 % Phosphorsäure	25 %
Aktivkohle + 10% " "	15 %
Bimsstein + 10 % " "	15 % .

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, kann man mit Hilfe der Phosphate der Erdalkalien und des Magnesiums Butadien bis zu höchstens 50 % gewinnen, desgleichen zeigte es sich, dass auch der Butadienbetriebskontakt, der für die Wasser-

-/-

2410017796

abspaltung aus 1.3-Butylenglykol entwickelt wurde (D.R.P. 578 994 und 610 371), geringe Mengen Butadien lieferte. Die Lebensdauer der Erdalkaliphosphatkontakte war aber sehr gering, da nach kurzer Zeit die Ausbeuten sanken und der Kontakt verharzte. Da diese Erscheinungen bei dem Butadienbetriebskontakt erst wesentlich später auftraten, unterzogen wir zunächst den Butadienbetriebskontakt einer näheren Untersuchung.

Anstelle der elektrisch geheizten Porzellanrohre verwandten wir Eisentaschen, die durch ein Salpeterbad geheizt wurden und ca. 2 Liter Kontaktraum besassen. In diesen Taschen kann man gleichmässigere Temperaturen erreichen, daher erzielten wir hier auch meist bessere Ausbeuten als in den Porzellanrohren. Durch zahlreiche Versuche stellten wir die günstigste Reaktionstemperatur und den optimalen Wasserzusatz zum 1.4-Butylenglykol fest. Die besten Ausbeuten erhielten wir bei langer Kontaktlebensdauer bei 280° und 20 % Wasserzusatz. Durch Steigerung des Gehalts an freier Phosphorsäure konnten wir die Ausbeuten an Butadien bis zu 60 % steigern. Der Umsatz war aber trotz schwacher Belastung des Kontaktes unbefriedigend. -- Wir versuchten daher, diesen Kontakt zu aktivieren und so das entstehende Tetrahydrofuran sofort weiter in Butadien überzuführen. Diese Aktivierung versuchten wir 1.) durch Zusatz von Phosphaten, 2.) durch Vergrösserung der aktiven Oberfläche zu erreichen. Der Zusatz zahlreicher Metallphosphate, wie z.B. Cu-, Ni-, Co-, Cd-, Zn-, veränderte die Qualität des Kontaktes kaum, während andere, wie La-, Tl-, Th-, ihn sogar verschlechterten. Der Zusatz von Hg-Phosphat bewirkte, wie zu erwarten, nur eine kurze Steigerung der Ausbeute. Die höchsten Ausbeutesteigerungen

-/-

erzielten wir durch Zusatz von Phosphaten der zweiten Gruppe des periodischen Systems, vor allem von Calcium und Magnesium, sowie von verkohlenden Substanzen, wie Zucker, Stärke und Leinöl. Ein Kontakt, der beide Zusätze enthielt, lieferte 12 Tage lang im Porzellanrohr eine Ausbeute von 80 %. Bei starker Verharzung des Kontaktes entstanden jedoch höhersiedende Oele, sowie Aldehyde, die nicht mehr in Butadien überzuführen waren.

Da wir auf diese Weise keine weiteren Ausbeutesteigerungen erzielen konnten, verzichteten wir auf die völlige Umsetzung des Butylenglykols bei einmaligem Durchgang und führten das nicht umgesetzte Tetrahydrofuran nach dessen Abtrennung von Wasser, Oel und Butadien wieder in den Kontaktraum zurück. Dadurch erreicht man eine völlige Umsetzung des 1.4-Butylenglykols zum Butadien bei einem konstanten Kreislauf von Tetrahydrofuran, der zum angewandten Butylenglykol etwa im molaren Verhältnis von 1 Butylenglykol : 4 Tetrahydrofuran steht. Bei unseren ersten Versuchen in den Kreislauftaschen erreichten wir zunächst nur Ausbeuten von 70 - 80 % und eine Kontaktlebensdauer von 10 Tagen. Durch Vervollkommnung unserer Apparatur, durch gleichmässige Betriebsweise unter den günstigsten Temperaturbedingungen und Wasserzusätzen, sowie durch eingehende Kontaktuntersuchung[1], gelang es uns schliesslich, die Lebensdauer unseres Kontaktes auf 4 Wochen zu erhöhen und in dieser Zeit wiederholt eine durchschnittliche Ausbeute von 94 % Reinbutadien zu erzielen.
Diese Butadienausbeuten liegen erheblich höher als die durch Wasserabspaltung aus dem 1.3-Butylenglykol erzielten.

-/-

---

1) siehe ZETKO-Referat der Herren Dr.STEINHOFER und Dr.DAUMILLER vom 2.5.39."Untersuchungen über den Kontakt: Butadien aus 1.4-Butylenglykol".

2410017 98

Wir führen diese Erhöhung der Ausbeute auf die Gegenwart des Tetrahydrofurankreislaufes zurück. Temperatursenkungen, welche durch die stark endotherme Reaktion im Kontaktraum hervorgerufen wurden, werden durch den starken Kreislauf vermieden, da die Tetrahydrofuran- und Wasserdämpfe ihre spezifischen Wärmen an den abgekühlten Kontakt abgeben. Durch Einhaltung einer gleichmässigen Temperatur werden Nebenreaktionen, die zur Oelbildung führen, zurückgedrängt. Diese Vorstellungen wurden bei ihrer Anwendung auf die Wasserabspaltung aus dem 1.3-Butylenglykol von uns bestätigt. Auch hier konnten durch Einführung eines Kreislaufes einer organischen Substanz erhebliche Ausbeutesteigerungen erzielt werden.

Der Tetrahydrofurankreislauf macht es ferner möglich, zu einfacheren Ofensystemen überzugehen, da man die gesamte Reaktionswärme durch Ueberhitzung der Dämpfe dem Ofen zuführen kann. Man kann also Schachtöfen verwenden und dadurch den Kontaktausbau entscheidend vereinfachen.

Das von uns hergestellte Butadien ist praktisch frei von Verunreinigungen, enthält also auch kein Propylen. Es wurde wiederholt zu Zahlenbuna wie auch zu Buna S polymerisiert Die aus unserem Butadien hergestellten Vulkanisate besassen die gleichen Eigenschaften, wie diejenigen aus Schkopauer Butadien.

Der von uns verwendete Kontakt schliesst sich eng an den bisherigen Butadienbetriebskontakt zur Wasserabspaltung aus 1.3-Butylenglykol an und kann daher ohne weiteres in erforderlichen Mengen hergestellt werden.

-/-

Um für die Uebertragung dieser Versuche in den grosstechnischen Masstab noch weitere Erfahrungen zu sammeln, prüften wir die Leistungsfähigkeit unseres Kontaktes in einem elektrisch geheizten Ofen von 30 Liter Kontaktraum. Auch hier erreichten wir schliesslich die gleichen Ausbeuten von 94 % Reinbutadien, wie in der 2 Liter Tasche, und eine Lebensdauer des Kontaktes von 28 Tagen. In dieser Zeit wurden pro Liter Kontakt 15 kg Butadien hergestellt. Während aber in der 2 Liter Tasche die Ausbeute nach ca. 16 Tagen stark absank, ist in der 30 Liter Tasche nur ein schwaches Absinken der Ausbeute zu verzeichnen. Dies beruht darauf, dass durch Umschaltung des Gasstroms Veränderungen des Kontaktes, wie Säurewanderung und Aenderung des Salzgleichgewichtes, wieder rückgängig gemacht werden können. Der Kontakt ist also auch nach 4 Wochen noch nicht verbraucht und wir hoffen daher, die Lebensdauer des Kontaktes noch erhöhen zu können.

Zusammenfassung.

Für die Wasserabspaltung aus 1.4-Butylenglykol zum Butadien wurde unter Anwendung eines Kreislaufverfahrens ein geeigneter Kontakt entwickelt. Die in 2 Liter Taschen erzielten Ausbeuten betrugen während 4 Wochen 94 % Reinbutadien. Beim Uebergang zum nächst grösseren Ofensystem, einer 30 Liter Tasche, wurden die gemachten Erfahrungen bestätigt und die gleichen Ausbeuten erzielt. Zur weiteren technischen Entwicklung dieses Verfahrens wird die Butadienfabrik in Ludwigshafen umgebaut und die Wasserabspaltung in einem Ofen von 9,2 cbm Kontaktraum durchgeführt.

Dr. Müller

242001300

Herrn Dr. Steinhofer
Lü 330 d.

NS.-Bund Deutscher Technik
Verein Deutscher Ingenieure.

2078-242
30/4.03

Arbeitskreis für Verfahrenstechnik
Vorderpfalz - Mannheim

Auszug aus zwei Vorträgen, im Januar 1940
in Ludwigshafen/Rh. gehalten von

Prof. O. Walger VDI, Karlsruhe

"Die Grundlagen der Wärmeübertragung"

u. "Die Berechnung von Wärmeaustauschern".

(Als Handschrift vervielfältigt,
Urheberrecht vorbehalten.)

2420018O1

Nur die zeitlich stationäre Wärmeübertragung wird behandelt, wobei die Strahlung ausser Betracht bleibt. Als Lehrbücher seien genannt:

Merkel, Die Grundlagen der Wärmeübertragung, Dresden und Leipzig 1927;

Schack, Der industrielle Wärmeübergang, Düsseldorf, 1929

Gröber-Erk, Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, Berlin 1933

ten Bosch, Die Wärmeübertragung, 3. Aufl. Berlin 1936.

Empfohlen sei auch der Abschnitt "Wärmeschutz und Wärmeaustausch" in dem Werk von Eucken u. Jakob, Der Chemie-Ingenieur Bd. I, 1. Teil.

Die beiden erstgenannten Bücher sind dem Verständnis des Ingenieurs besser angepasst als die beiden anderen, jedoch in manchem überholt. (Bei Merkel auch viele Druckfehler in Zahlenwerten und Nomogrammen!). Das Buch von Gröber-Erk bringt nur die wissenschaftlichen Grundlagen ohne Gebrauchsformeln; das Buch von ten Bosch bringt derart viele Einzelheiten, dass es für den Anfänger wenig geeignet, als Nachschlagewerk - auch wegen seiner ausführlichen Schrifttumsnachweise - unentbehrlich ist.

Die neuerdings übliche, auch im Folgenden angewandte Darstellung mittels "dimensionsloser Kennzahlen" bedeutet keinen Verzicht auf physikalische Anschaulichkeit. Nur als Ganzes ist die Kennzahl dimensionslos. Zähler und Nenner für sich sind physikalische Grössen. (Auch z.B. die Reibungszahl, der Wirkungsgrad und ähnliche "Zahlen" sind physikalisch anschaulich). Gleiche Kennzahlen bedeuten "physikalische Aehnlichkeit" der Vorgänge und Zusammenhänge. Zur Auffindung dimensionsloser Kennzahlen gibt es u.a.

2420018O2

elementare Verfahren und Anleitungen. (Vergl. das kleine Buch von Bridgeman-Holl, Theorie der physikalischen Dimensionen, Leipzig 1932, sowie die Aufsätze von Weber im Jahrbuch der Schiffbautechn. Ges. 1919 und 1930).

Die übliche Gleichung für den Wärmeübergang von einer festen Wand an eine Flüssigkeit (Gas) lautet bekanntlich:

$$Q/z = \alpha F (t_W - t_F)$$

Hierin ist:

Q/z = die Wärmemenge je Zeiteinheit (Wärmestrom),
α = die Wärmeübergangszahl,
F = die Fläche,
$(t_W - t_F)$ = der Temperaturunterschied zwischen Wand und Flüssigkeit.

(Die Bezeichnungen und Einheiten entsprechen im wesentlichen denen bei Gröber-Erk und ten Bosch.)

Die Formel ist in Anlehnung an die bekannte Gleichung der Wärmeleitung gebildet:

$$Q/z = \frac{\lambda}{s} F \cdot \Delta t .$$

Hierin ist:

λ = die Wärmeleitzahl,
s = der Abstand und
Δt = der Temperaturunterschied zweier paralleler Schichten.

Während jedoch λ ein Stoffwert ist, hängt α von sehr zahlreichen Einflüssen ab und kann äussert verschiedene Werte annehmen.

Die Aehnlichkeit beider Gleichungen legt nahe, eine "verhältnismässige Wärmeübergangszahl" von der Form

$$\alpha : \lambda/l_o = \alpha l/\lambda \quad \text{zu bilden,}$$

in der l_o eine "kennzeichnende Länge" ist. Man nennt sie "Nußeltsche Kennzahl".

Ihre Darstellung und Abhängigkeit sei kurz für folgende drei Fälle betrachtet:

1) Bei erzwungener Strömung bekannter Geschwindigkeit

2) Bei freiem thermischem Auftrieb ohne definierte Geschwindigkeit

3) Bei Zustandsänderungen (Verdampfung und Kondensation).

Zu 1). Selbstverständlich sind die Geschwindigkeit w und andererseits die kinematische Zähigkeit ν von grossem Einfluss, d. h. in dimensionsloser Form die Reynoldssche Kennzahl $Re = \frac{w\, l_o}{\nu}$, die als "verhältnismässige Geschwindigkeit" aufgefasst werden kann. (Auch andere Deutungen sind möglich). Neben geometrischen Beziehungen sind Stoffeigenschaften bestimmend, die zweckmässig in der "Prandtlschen Kennzahl" zusammengefasst werden.

$$Pr = \frac{\nu}{a} = \frac{c\,\eta\,g}{\lambda}$$

Hierin bedeutet:

c = die spez. Wärme der Gewichtseinheit,

η = die dynamische (absolute) Zähigkeit ($\eta = \nu\gamma/g$),

a = die Temperaturleitzahl.

Somit gilt grundsätzlich

$$Nu = \varphi_1 (Ge, Re, Pr);$$

hierin ist:

Ge = ein dimensionsloser Ausdruck für die geometrischen Beziehungen und

φ = ein allgemeines Funktionszeichen.

In dieser Form sind die Einflüsse klar gegliedert, nämlich Abhängig-

2420018O4

keit von einer geometrischen, einer strömungstechnischen und einer stofflichen Kennzahl. (Weniger klar ist die Form $Nu = \varphi_2(Ge,Re,Pe)$ mit Benutzung der "Pecletschen Kennzahl"

$$Pe = \frac{w l_o}{a} = Re \cdot Pr.$$

Zu 2). Bei freiem thermischem Auftrieb kann Re nicht benutzt werden, weil keine definierte Strömungsgeschwindigkeit besteht. Hier tritt anstelle der Reynoldsschen die"Grashofsche Kennzahl" Gr. Sie ist gewissermassen das Verhältnis der Kräfte, die den thermischen Auftrieb bewirken, zu den Kräften der inneren Reibung, die die Bewegung hemmen, also ein"verhältnismässiger Auftrieb" als Maß und Ersatz für eine verhältnismässige Geschwindigkeit.

$$Gr = \frac{\beta \cdot \Delta t \cdot g\, l_o^3}{\nu^2}$$

Hierin ist

β = die räumliche Wärmedehnungszahl der Flüssigkeit und

Δt = der Temperaturunterschied zwischen Wand und (ungestörter) Flüssigkeit.

Gr ist also gleichfalls eine strömungstechnische Kennzahl und der Re insofern besonders ähnlich, als es auch kritische Werte von Gr. gibt, oberhalb deren die laminare Auftriebsbewegung in Turbulenz übergeht. Deshalb gilt bei thermischem Auftrieb ganz ähnlich wie zuvor

$$Nu = \psi(Ge, Gr, Pr).$$

2420018O5

Zu 3). Bei Zustandsänderungen, die keines (merklichen)Temperaturgefälles bedürfen, gelten völlig andersartige Beziehungen. Den Fall der Kondensation hat Nusselt (Z. VDI 1916, S. 541) durch seine Kondensatfilm-Theorie geklärt, der zufolge ein Temperaturgefälle nur innerhalb des (meist laminaren) Kondensatfilmes, nicht aber zwischen Filmoberfläche und dem gesättigten Dampf besteht. Je dicker der Film, desto schlechter der Wärmeübergang. Jedoch entsteht nicht immer ein zusammenhängender Kondensatfilm, sondern es gibt auch sogen. Tropfenkondensation mit besonders hohem Wärmeübergang. (Bezüglich der noch verwickelteren Verhältnisse bei der Verdampfung sei auf das Schrifttum verwiesen).

Dass der Wärmeübergang entscheidend durch Vorgänge der Wärmeleitung bestimmt wird, trifft nicht nur bei der Kondensation, sondern in weit allgemeinerer Form zu. Bei laminarer Strömung kann Wärme in Richtung der Normalen (radial) nur durch Leitung (zwischen axial verschobenen Schichten) übertragen werden. Bei Turbulenz findet innerhalb der Kernströmung ein weitgehender Temperaturausgleich durch die turbulenten Quer- und Mischbewegungen statt. Das Temperaturgefälle entfällt grösstenteils auf Wärmeleitung innerhalb der laminaren Grenzschicht.

Bei der besonders häufigen Anwendung auf die Strömung im Kreisrohr setzt man den Innendurchmesser $d = l_o$, d.h. $Ge = l/d$ und $Re = wd/\nu$. (l = Rohrlänge). Bekanntlich ist streng zu unterscheiden zwischen laminarer und turbulenter Strömung. Unterhalb $Re \approx 2300$ ist die laminare Strömung stabil; überlagerte Störungen (Wirbel) klingen ab. Oberhalb $Re \approx 2300$ ist laminare Strömung möglich, aber nicht stabil; Störungen bewirken Uebergang in tur-

2420018306

bulente Strömung. Jedoch tritt auch bei wesentlich höheren Werten von Re die ausgebildete Turbulenz erst nach einer gewissen Anlaufstrecke ein. Bei Re $>$ 10 000 kann im allgemeinen mit turbulenter Strömung gerechnet werden, bei Re $<$ 2300 dagegen nicht mit rein laminarer Strömung, da meist Störungen (Einlaufwirbel, thermischer Auftrieb usw.) überlagert sind. Im Zwischengebiet, besonders etwa bei Re zwischen 2300 und 5000 ist der Strömungszustand unsicher.

Für streng laminare Strömung in langen Rohren hat Nusselt die folgende einfache Beziehung erhalten:

$$Nu = 3{,}65, \text{ d.h. } \alpha = 3{,}65 \ \lambda/d.$$

(In der Anlaufstrecke sind zusätzliche Einflüsse wirksam). Die verwickelteren, rein empirisch ermittelten Zusammenhänge für turbulente Strömung werden häufig in Form sogen. Potenzgleichungen dargestellt. Die folgenden sind einige bekannte und typische Beispiele:

Nach N u s s e l t , vorwiegend für Gase (Z.VDI 1917, S. 685):

$$Nu = 0{,}0362 \ (Re \ . \ Pr)^{0,786} \ (\frac{1}{d})^{-0,054}$$

Nach K r a u ß o l d , vorwiegend für Flüssigkeiten, strömend in langen Rohren, d.h. 1/d 100 - 400 (Z.Forschung 1933, S. 39):

$Nu_1 = 0{,}024 \ Re^{0,8} \ Pr^{0,37}$ bei Erwärmung im Rohr

$Nu_1 = 0{,}024 \ Re^{0,8} \ Pr^{0,30}$ bei Abkühlung im Rohr.

Für kürzere Rohre:

$$Nu = (200 \ d/1)^{0,054} \ Nu_1.$$

Ferner nach Kraußold (Forschungsheft 351 VDI) für zähe Flüssigkeiten bei laminarer Strömung (in der "Anlaufstrecke")

$$Nu = C \ (Re.Pr)^{0,23} (\frac{1}{d})^{-0,5} \begin{cases} C = 15 \text{ bei Erwärmung im Rohr} \\ C = 11{,}5 \text{ " Abkühlung im Rohr.} \end{cases}$$

2420018O7

Aehnliche Potenzformeln wurden auch für andersartige Fälle aufgestellt, z.B. für quer angeströmte Rohre und Rohrbündel von Reiher (Forschungsheft 269) und von Schack (Mitt. 273 der Wärmestelle Düsseldorf, Verlag Stahleisen 1939), ferner etwa für die Wärmeabgabe beheizter waagrechter Rohre bei freiem thermischem Auftrieb und für zahlreiche andere Fälle. (Näheres bei ten Bosch).

Die vorstehenden dimensionslosen Potenzformeln lassen sich leicht in eine explizite Form bringen. Man erhält z.B. nach Kraußold für Erwärmung

$$\alpha_1 = 0{,}024 \; \frac{w^{0,8} \; \lambda^{0,63} (\gamma c)^{0,37}}{d^{0,2} \qquad \nu^{0,43}}$$

Fasst man die temperaturabhängigen Grössen für einen bestimmten Stoff zusammen, so ergeben sich vereinfachte"Gebrauchsformeln" wie sie z.B. Schack bevorzugt und auch ten Bosch für wichtigere Fälle angibt.

Bei allen diesen empirisch gewonnenen Potenzformeln ist der Gültigkeitsbereich ziemlich begrenzt. Allgemeinere Bedeutung kann eine Gleichung beanspruchen, die Prandtl aufgrund seiner bekannten Grenzschicht-Theorie aufgestellt hat (vergl. Prandtl, Physikal. Zeitschrift 1928, S. 487) und die später durch gewisse Abänderungen den Versuchsergebnissen noch besser angepasst wurde.

Diese Gleichung lautet allgemein:

$$Nu = \frac{0{,}0395 \; Re^{0,75} \; Pr}{1 + \varphi . \; (Pr - 1)}$$

Hierin ist zu setzen:

$\varphi = 1{,}74 \; Re^{-0,125}$ nach Prandtl (Phys.Z. 1928)

$\varphi = B \; . \; Re^{-0,1} \; Pr^{-0,185}$ nach ten Bosch mit B = 1,4 für Erwärmung, B = 1,12 für Abkühlung.

2420018O8

$$\varphi = 1{,}5\ Re^{-0{,}125}\ Pr^{-0{,}167}$$

nach E. Hofmann (vergl. Z.f.d.ges. Kälteind. 1937, S.99).
Die etwas verwickelte Form der Gleichungen nach Prandtl macht es ratsam, bei ihrer Anwendung Kurventafeln oder Nomogramme zu benutzen. Eine geeignete Kurventafel hat E. Hofmann i.Z. VDI 1938, S. 741 veröffentlicht. Dass er sie abwärts bis Re = 2350 ausgedehnt hat, darf nicht dazu verleiten, sie für so niedrige Re-Werte ohne weiteres anzuwenden.

Falls die Strömungsquerschnitte nicht kreisförmig begrenzt sind, kann der sogen. "gleichwertige hydraulische Durchmesser" d_{gl} in die Ausdrücke für Nu und Re eingesetzt werden. $d_{gl} = 4\ f/U$, worin f den Strömungsquerschnitt, U seinen Umfang bedeutet. Die Umrechnung ist mit Vorsicht anzuwenden, zumal über den "wirksamen Umfang" Meinungsverschiedenheiten bestehen. (Vergl. ten Bosch, S. 126).

Da die Temperaturen und die von Ihnen abhängigen Stoffwerte innerhalb der Rohre veränderlich sind, müssen gewisse "Mittelwerte" benutzt werden. Für den axialen Temperaturverlauf wird meist der sogenannte "logarithmische Mittelwert" benutzt. (Gleichung später bei Behandlung der Wärmedurchgangszahl). Dagegen gehen bezüglich der "Bezugstemperatur", für die die Stoffwerte einzusetzen sind, die Vorschläge stark auseinander. Da ihre Wahl das Ergebnis oft stark beeinflusst, dürfen die verschiedenen Gleichungen nur zusammen mit der zugehörigen Vorschrift über die Bezugstemperatur benutzt werden. Die Amerikaner bevorzugen als Bezugstemperatur die "mittlere Flüssigkeits- (Gas)-Temperatur", d.h. das arithmetische oder besser logarithmische Mittel zwischen Ein- und Austrittstemperatur der Flüssigkeit. Diese Bezugstemperatur hat auch Kraußold für seine Formeln

2420018O9

angewandt. Neuerdings bürgert sich trotz einer gewissen Umständlichkeit ein Verfahren zur Ermittlung der Bezugstemperatur ein, das E. Hofmann für seine bereits erwähnte Abänderung der Prandtlschen Formel vorgeschlagen hat. Er setzt als Bezugstemperatur

$$t_B = t_{Fm} + \varepsilon(t_W - t_F)_m \ .$$

Hierin ist

$\varepsilon = \frac{0{,}1\ Pr + 40}{Pr + 72}$ ein Zahlenwert, der in den meisten Fällen nur wenig veränderlich ist und daher im voraus nur überschläglich ermittelt zu werden braucht. Er beträgt z.B. für Gase $\varepsilon \approx 0{,}55$ und für kaltes Wasser $\varepsilon \approx 0{,}5$.

Das Hofmannsche Verfahren ergibt den Vorteil, dass für "Erwärmung" und"Abkühlung" die gleiche Formel benutzt werden kann. Die Prandtl-Hofmannsche Formel hat den Vorzug, dass sie sich auf aussergewöhnlich umfangreiche Versuchsergebnisse stützt und vermutlich einen wesentlich grösseren Gültigkeitsbereich besitzt als die zuvor üblichen Potenzformeln.

In den meisten Anwendungsfällen ist die Wandtemperatur nicht bekannt, sondern es ist der Wärmedurchgang von einer Flüssigkeit (Gas) durch eine Wand hindurch an eine zweite Flüssigkeit zu berechnen. Hierzu dient die bekannte Gleichung von Péclet, die wiederum ähnlich wie die Gleichung der Wärmeleitung aufgebaut ist.

$$\dot{Q}_z = k \cdot F \cdot (t_a - t_i)_m \ .$$

Hierin ist k die Wärmedurchgangszahl, t_i die Flüssigkeitstemperatur auf der einen (inneren), t_a auf der anderen (äusseren) Seite der Wand. $(t_a - t_i)_m$ bedeutet einen mittleren Temperaturunterschied.

2420018 10

Für eine ebene Wand ist

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_a}$$

(Addition der reziproken Werte, d.h. der Widerstände des Wärmestromes, wie bei Hintereinanderschaltung Ohmscher Widerstände). Für Rohre gilt, bezogen auf die Innenfläche F_i bei nicht zu grosser Wandstärke

$$\frac{1}{k_i} \approx \frac{1}{\alpha_i} + \frac{(d_a - d_i)\, d_i}{2\lambda\, d_m} + \frac{d_i}{\alpha_a\, d_a}$$

mit d_i = innerem, d_a = äusserem und $d_m = (d_i+d_a)/2$ = mittlerem Durchmesser. Der mittlere der drei Summanden kann bei Rohren aus Metall gegenüber den äusseren Summanden meist vernachlässigt werden. Bei sehr hohen Werten für α_i und α_a sowie grosser Wandstärke s kann er einen gewissen Einfluss gewinnen. Bei Rohren aus keramischem Werkstoff oder dergl. mit geringer Wärmeleitzahl gewinnt der mittlere Summand grossen, u.U. ausschlaggebenden Einfluss. Als mittlerer Temperaturunterschied wird für Gegenstrom wie für Gleichstrom meist der logarithmische Mittelwert benutzt. Bezeichnet Θ_1 den Temperaturunterschied (t_a-t_i) am einen Ende, Θ_2 denjenigen am anderen Ende der Wärmetauschfläche, so wird der logarithmische Mittelwert des Temperaturunterschiedes

$$(t_a-t_i)_m = \Theta_m = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\ln \Theta_1 - \ln \Theta_2} = b\, \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{2}$$

(Der Berichtigungswert b zwecks Berechnung von Θ_m aus dem arithmetischen Mittelwert kann z.B. einem Schaubild bei ten Bosch S. 221 entnommen werden).

Zur <u>Berechnung von Wärmetauschflächen</u> sind die folgenden Gleichungen geeignet, denen der Fall der Erwärmung im Rohr zugrundeliegt. (Bei "Abkühlung" ist es zweckmässig, die Vorzeichen von t_a u.

2420018111

t_i , sowie von t_1 und t_2 zu vertauschen). Die stündliche Wärmemenge Q/St beträgt

Gl. 1) $$Q/_{St} = G_i c_i (t_{i2}-t_{i1}) = G_a c_a (t_{a2}-t_{a1})$$

Hierin sind:

G_a und G_i die stündlich am Wärmetausch teilnehmenden Flüssigkeits-(Gas)-Gewichte,

c_i und c_a die zugehörigen spezifischen Wärmen.

Zu beachten sind die Beziehungen

$$\frac{G_a}{G_i} = \frac{c_i(t_{i2}-t_{i1})}{c_a(t_{a2}-t_{a1})} \quad \text{und} \quad G = 3600\ w f \gamma$$

also für das einzelne Rohr $$G_i = 3600 \frac{d_i^2 \pi}{4} w_i \gamma_i$$

Für die stündliche Wärmemenge gilt auch

Gl. 2) $$Q/_{St} = kF (t_a-t_i) \quad \text{bzw.} \quad \alpha F (t_W-t_F)$$

Aus den Gleichungen 1 und 2 folgt

Gl. 3) $$F = \frac{G_i\ c_i(t_{i2}-t_{i1})}{k\ (t_a-t_i)_m} \quad \text{bzw.} = \frac{G_i\ c_i(t_2-t_1)}{\alpha\ (t_W-t_F)}$$

(Eine anders aufgebaute, auch für Kreuzstrom geeignete Rechenvorschrift hat G. Schütze, Ges.-Ing. 1935, S. 169, angegeben).

In Gleichung 3 ist – auch bei gegebenen Temperaturen und Stoffwerten – die Wärmedurchgangszahl k bzw. die Wärmeübergangszahl α von konstruktiven Massnahmen und besonders von der Wahl der Geschwindigkeiten abhängig. Für die Strömung innerhalb eines Kreisrohres ergibt sich z.B. nach Kraußold für Erwärmung

$$\alpha_1 = 0{,}024 \frac{w^{0,8}\ \lambda^{0,63}\ (\gamma c)^{0,37}}{d^{0,2}\ \nu^{0,43}}$$

Die Wahl kleiner Durchmesser bei gleichem Gesamtquerschnitt der Rohre ergibt zwar eine gewisse Erhöhung von α, zugleich aber eine Zunahme des erforderlichen Druckunterschiedes. Zu beachten ist, dass die verhältnismässige Rohrlänge l/d durch Stoffwerte und Temperaturen in ziemlich engen Grenzen bestimmt ist. Drückt man in Gleichung 3 die stündliche Menge G_i mittels der Reynoldsschen Zahl aus, so folgt:

Gl. 3 a) $$F = \pi d_i \quad l = \frac{d^2 \pi}{4} \cdot \frac{Re.Pr(t_2-t_1)}{Nu\ (t_W-t_F)}$$

oder $$\frac{l}{d} = \frac{Re\ .\ Pr\ (t_2-t_1)}{4\ Nu\ (t_W-t_F)}$$

Setzt man für Nu z.B. den Ausdruck nach Kraußold ein, so folgt

Gl. 4 $$\frac{l}{d} = 10{,}4\ Re^{0,2}\ Pr^{0,63}\ \frac{t_2-t_1}{t_W-t_F}$$

(Bei "Abkühlung" ist der Exponent von Pr 0,70).

Die verhältnismässige Rohrlänge ist also in erster Linie durch die verhälthismässige Erwärmung $(t_2-t_1)/(t_W-t_F)$, ferner durch Pr bestimmt, jedoch nur in geringem Masse durch Re, d.h. durch die Wahl von w und d beeinflussbar. Wird l/d gross, so muss man u.U. den Rohrdurchmesser klein wählen, um die wirkliche (absolute) Länge nicht zu gross werden zu lassen, oder man wird im umgekehrten Falle weite Rohre zu wählen haben.

Gl. 4) klärt auch, warum es beim Wärmedurchgang oft schwierig ist, den "Strömungsweg" auf beiden Seiten in Einklang zu bringen. Nicht selten muss man im Röhren-Wärmetauscher die eine Flüssigkeit durch Richtungsumkehr die verfügbare Länge doppelt oder gar mehrfach zurücklegen lassen. Auch Umlenkbleche (Schikanen), die auf der Aussenseite von Rohrbündeln eine Zickzack-Strö-

mung bewirken, haben keineswegs nur den Zweck, die Wärmeübergangszahl (auf Kosten des Druckabfalls) zu verbessern, sondern zugleich den Strömungsweg zu verlängern. Die weitestgehende Unabhängigkeit der Strömungswege erhält man bei Kreuzstrom-Anordnung.

Als Mittel zur Erreichung eines hohen Wärmeübergangs kommt also die Wahl des Durchmessers kaum in Frage, sehr dagegen die Wahl der Geschwindigkeit. Hohe Geschwindigkeiten ergeben hohe α-Werte und kleine Flächen, d.h. billige Wärmetauscher, andererseits starken Druckabfall. Man erkauft also die niedrigeren Anschaffungskosten mit höheren Betriebskosten für die Leistung der Pumpen oder Gebläse. Aehnlich wirken konstruktive Massnahmen zur Erzeugung zusätzlicher Wirbelung. Sie können zwar die Wärmeübergangszahl erhöhen, vermehren aber den Druckverlust. Auch die Ausnutzung des erhöhten Wärmeüberganges in der Anlaufstrecke durch Schaffung immer neuer (kurzer) Anlaufstrecken steigert den Druckverlust.

Der Einfluss des Druckverlustes lässt sich von vornherein berücksichtigen, wenn man in Gl. 4) die Reynoldssche Zahl durch den Druckverlust ausdrückt, für <u>lange</u> glatte Rohre z.B. mittels der Gleichung von Blasius:

$$\Delta P = 0{,}316 \frac{l}{d} Re^{-0{,}25} \frac{v^2 \gamma}{2g}$$

$$= 0{,}316 \frac{l}{d} Re^{1{,}75} \frac{v^2 \gamma}{2g\, d^2} .$$

Hieraus folgt mit dem "verhältnismässigen Druckabfall"

$$Da = \Delta P \cdot g\, d^2/\gamma\, v^2$$ die Beziehung

Gl. 5) $$Re = 2{,}87 \left(Da \frac{d}{l}\right)^{0{,}571}$$

242001814

Ersetzt man hiermit Re in Gl. 4), so erhält man

Gl. 6a) $$\frac{l}{d} = 9{,}8\ Da^{0{,}103}\ Pr^{0{,}57}\ \left(\frac{t_2 - t_1}{t_W - t_F}\right)^{0{,}9}$$ für "Erwärmung"

Gl. 6b) $$\frac{l}{d} = 9{,}8\ Da^{0{,}103}\ Pr^{0{,}63}\ \left(\frac{t_2 - t_1}{t_W - t_F}\right)^{0{,}9}$$ für "Abkühlung"

Diese Gleichungen gelten für lange glatte Rohre bei Re $\approx$10 000 bis 50 000, jedoch nur unter Anwendung des logarithmischen Mittelwertes der Temperatur. Bei kurzen Rohren oder sehr hohen Re-Zahlen ergeben sich noch brauchbare "Ueberschlagswerte".

Bei der Berechnung eines Röhren-Wärmetauschers geht man zweckmässig so vor, dass man zunächst einen Durchmesser mittlerer Grösse annimmt (0,025 m passt für sehr viele Fälle) und den Druckabfall so hoch wählt, wie es wirtschaftlich zulässig erscheint. Die Wandtemperatur ist nötigenfalls mit einem zunächst geschätzten Wert einzusetzen. Mit Gleichung 6 erhält man die "verhältnismässige Rohrlänge". (Eine etwa nötige Aenderung des Durchmessers mit Rücksicht auf die absolute Rohrlänge ändert nur wenig an dem Verhältnis l/d). Gl. 5) führt dann unmittelbar auf die Reynoldssche Zahl. (Vorsicht, falls Re $<$10 000!). Aus Re ergibt sich leicht die Geschwindigkeit w und die Durchflussmenge je Rohr. Diese kann man (auf die Stunde bezogen) auch unmittelbar erhalten aus

Gl. 7) $$G_i = 900\ d_i \pi\ \gamma_i\ \nu_i\ Re$$

Mittels der Gesamtmenge ergibt sich die Anzahl der Rohre und damit die gesamte Fläche, da d und l festgelegt sind.

2420018115

Es empfiehlt sich, anschliessend die Wärmeübergangszahl von w ausgehend etwa anhand der Prandtl-Hofmannschen Formel auszurechnen und F anhand von Gl. 3 sowie den Druckabfall anhand einer geeigneten neueren Formel nachzuprüfen.

Ist die Wandtemperatur im voraus nicht genügend bekannt, so sind α_i und α_a aus den Nußeltschen Kennzahlen oder auf anderem Wege (z.B. bei Kondensation) zu ermitteln, damit die Wärmedurchgangszahl k in Gl. 3 eingesetzt werden kann.

Leider gibt es viele Anordnungen, bei denen die bisher zahlenmässig erforschten Gesetzmässigkeiten nicht für eine Berechnung ausreichen. Schon für den Fall der Zickzackführung durch Umlenkbleche auf der Aussenseite von Rohrbündeln lässt sich α_a nur unsicher ermitteln, da die Geschwindigkeit nach Grösse und Richtung nicht genügend definiert ist. ("Tote Ecken", Wirbelablösungen). Noch unsicherer wird die Ermittlung der Wärmetauschfläche, wenn der Abkühlung eines Gases die Zustandsänderung (Kondensation) eines beigemischten Dampfes überlagert ist. Der Fall tritt in der Klimatechnik und in der chemischen Technik häufig auf, wenn der Dampfanteil durch Abkühlung auskondensiert werden soll. Hierbei ist die Diffusion durch die Grenzschicht hindurch von erheblicher Bedeutung, jedoch experimentell noch nicht geklärt. Einen gewissen Anhalt bietet die Erkenntnis, dass die Abkühlung des Gasanteils meist von ausschlaggebendem Einfluss auf die Größe der Wärmetauschfläche ist.

Auch in einfacheren Fällen scheitert die Berechnung oft daran, dass die physikalischen Eigenschaften der Stoffe nicht oder nur zum Teil bekannt sind. (Als kleines handliches Nachschlagewerk sei das Buch Henning, Wärmetechnische Richtwerte, Berlin 1938,

2420018 13

empfohlen). Werte, die man im Schrifttum nicht findet, lassen sich oft näherungsweise durch Umrechnung oder Extrapolation ermitteln. Geeignete Hinweise findet man z.B. bei Eucken und Jakob, der Chemie-Ingenieur, Bd. I, 1. Teil, Kap. II und VI. Von der Möglichkeit solcher Umrechnungen ist auch in dem folgenden Berechnungsbeispiel Gebrauch gemacht.

Berechnungsbeispiel.

Stündlich seien 2000 kg Ammoniak bei Atmosphärendruck von 10 auf 400°C zu erwärmen, wobei die örtliche Höchsttemperatur, d.h. t_W <450 bleiben soll. Deswegen sei elektrische Aufheizung vorgesehen; doch werde in einer ersten Stufe mit Dampf von 15 atü auf 180°C vorgeheizt.

Für NH_3 ist bei Henning zwar die absolute Zähigkeit η bis 300°C angegeben, die Wärmeleitzahl λ ist aber nur für den kältetechnischen Temperaturbereich bekannt. Sie kann mit ausreichender Sicherheit anhand der Tatsache ermitteln werden, dass für vieratomige Gase Pr $\approx$ 1,0 ist, d.h. $\lambda = c\eta g$. Hiermit sind die im Folgenden benötigten Werte berechnet, wobei η linear extrapoliert wurde.

Wegen des hohen Wärmeübergangs bei der Kondensation von Dampf ist die Wandtemperatur im Vorheizer praktisch gleich der Temperatur des Sattdampfes, also t_W= 200°C. Mit t_1 = 10 und t_2 = 180°C wird Θ_1 = 190, Θ_2 = 20 und der logarithmische Mittelwert Θ_m= 75,5°, die mittlere Temperatur des NH_3 also 124,5°C und die "verhältnismässige Erwärmung" 170/75,5 = 2,251. Für 124,5° ergeben sich folgende Stoffwerte: γ = 0,529 kg/m^3, λ= 0,0269 kcal/m h Grad, ν = 0,268 . 10^{-4} m^2/s. Der Druckabfall im Vorheizer betrage 400 kg/m^2, wovon 80 % = 320 kg/m^2 auf reine Rohrreibung entfallen

mögen. Mit einem versuchsweise angenommenen Durchmesser d = 0,025 m wird der "verhältnismässige Druckabfall" Da = $5,16 \cdot 10^9$ und nach Gl. 6 a) 1/d = 203,6 sowie nach Gleichung 5) Re = 48 500. Die mittlere Geschwindigkeit (auf 124,5°C bezogen) wird $48\,500 \cdot 0,268 \cdot 10^{-4}/0,025$ = 52,0 m/s und somit die Durchflussmenge je Rohr in der Stunde

$$G_i = 3\,600 \cdot 4,91 \cdot 10^{-4} \cdot 52 \cdot 0,529 = 48,7 \text{ kg/h.}$$

Es sind also 2000/48,7 = 41 Rohre von 203,6 . 0,025 = 5,09 m Länge nötig, falls d = 0,025 m beibehalten wird.

Eine Nachrechnung nach Prandtl - Hofmann muss von der Bezugstemperatur $t_B = 124,5 + 0,55 \cdot 75,5 = 166,0°C$ ausgehen. Hierfür ergeben sich die folgenden Werte, die zum Unterschied von den zuvor benutzten mit γ', λ' usw. bezeichnet seien:

$\gamma' = 0,480$ kg/m^3, $\lambda' = 0,0308$ kcal/h m Grad,

$\nu' = 0,329 \cdot 10^{-4}$ m^2/s, $w' = 57,4$ m/s und Re' = 43 600,

womit Nu' = 119,1 wird. Hieraus folgt $\alpha = 119,1 \cdot 0,0308/0,025 =$ = 146,9 kcal/m^2 h Grad. Bei einem Wärmeumsatz je Rohr von $48,7 \cdot 0,525 \cdot (180-10) =$ 4 340 kcal/h wird nach Gleichung 3)

$F = 4340/146,9 \cdot 75,5 = 0,392$ m^2 und

$l = 0,392 / 0,025\pi = 4,99$ m, also um etwa 2 % kleiner, als nach dem ersten Berechnungsverfahren. (In Gl. 3 muss c für eine Temperatur von 1/2 (10+180) = 95°C, nicht für 124,5 oder gar 166°C eingesetzt werden, weil es sich hier um die Grenzen, nicht den Verlauf der Erwärmung handelt). Eine abgerundete Länge von l = 5,0 m genügt somit, die durch einmalige Richtungsumkehr auf

24200181

2 x 2,5 m unterteilt werde. Durch die Unterteilung wird α etwas grösser, was als Sicherheitszuschlag gelten kann. Das Rohrbündel erhält also 2 x 41 = 82 Rohre von d = 0,025 und l = 2,5 m.

Für die elektrische Nachheizung sind weniger Rohre erwünscht Es seien 12 Rohre von d = 0,05 m gewählt, deren Gesamtquerschnitt nur wenig grösser ist, als der der 41 Rohre des Vorheizers. Am Rohrende ist die Gefahr, $t_W = 450^\circ C$ zu überschreiten, am grössten, weshalb die Berechnung dort einsetzt. Zur Sicherheit sei am Ende $t_W = 440^\circ C$ gesetzt. Bei $t_{i2} = 400^\circ C$ wird nach Hofmann $t_B = 400 + 0{,}55 \cdot 40 = 422^\circ C$ und hierfür, falls der Einfachheit halber 1 ata beibehalten wird, $\lambda = 0{,}0586$ kcal/m h Grad, $\nu = 0{,}83 \cdot 10^{-4}$ m^2/s, $\gamma = 0{,}296$ kg/m^3. Die Durchflussmenge je Rohr beträgt 166,7 kg/h, also w = 79,8 m/s, Re = 48 100 und Nu = 128,2 nach der Prandtl-Hofmannschen Formel. Hiermit wird $\alpha = 128{,}2 \cdot 0{,}0586 / 0{,}05 = 150{,}2$ kcal/m^2 h Grad. Die Grundgleichung $Q/_z = \alpha \cdot F\,(t_W - t_F)$ führt auf $Q/_z = 150{,}2\,(440-400)F = 6\,008\,F$. Die Flächenbelastung, bezogen auf die Rohrinnenfläche, darf also am Ende nur 6000kcal/m^2 h oder in elektrischem Maß nur 6,98 kW/m^2 betragen. Hiernach muss die Heizwicklung des letzten Rohrabschnitts bemessen werden, während die näher am Anfang liegenden Abschnitte stärker beheizt werden können. Die zulässige Flächenbelastung kann abschnittsweise nach dem gleichen Schema berechnet werden. Die Frage nach dem wirtschaftlich zulässigen Druckverlust ist bei elektrischer Beheizung nebensächlich.

00000009

CIOS Bag #4043B

Target No. 30/—

Target of Opportunity

WIFO Underground
Storage Installation

ACHIM-OADEN

(Near Bremen)

(NAVAL SUPPLIES)

~~CONFIDENTIAL~~
CONFIDENTIAL

CIOS Document Bag No. 4043 B

Target No. 30/ Target of Opportunity

WIFO Underground Oil Storage Installation
Achim-Baden, near Bremen

(Note: This appears to be a Navy Supply Depot)

4043B/WIFO

A. Organization and Code Abbreviations Used

1. Personnel Organization
2. Distribution System - France and Atlantic Coast Ports
3. Code System for Products
4. Statistics on Loadings 1941-1942

B. Specifications and Tests on Products

5. Gasoline (Including Alcohol Blends)
6. Diesel Fuel
7. General Naval Lube Oil Specifications - 1939
8. General Naval Lube Oil Specifications - Proposed, 1940
9. Contract for Lube Oils with German High Command, 1939
10. Misc. Lube Oil Data by Various Manufacturers
11. Steam Cylinder Oil
12. Steam Turbine Oil
13. Corrosion Protection Oil (Sea Water in Cooling Systems)
14. Transformer Oil
15. Weapon Oils
16. Castor Oil for Magnetic Compasses
17. Cutting Oil
18. Glycerine (for Recoil Oil)
19. Fuel Oils
20. Greases

C. Miscellaneous Research Information

21. Emulsified Oils
22. Mixing - Compatability of Fuel Oil Components
23. Small LPG Apparatus (Deurag)
24. Bearing Testing Machine
25. Summary Chart - Types of Crude Oils
26. Chart Showing Relations of Synthetic Products by Polymerization
27. Chart Showing Condensation Products from Phenol, Cresol, and Formaldehyde

D. Analytical Test Methods

28. Test for Corrosive Sulfur in Gasoline
29. Cold Behavior of Gas Oils
30. Alcohols in Oil
31. Tolerances in Lube Oil Testing
32. Open Cup Flash (DVM)
33. Water Determination in Oils and Greases
34. Viscosimeter (Dr. R. V. Dallwitz - Wegner)
35. Determination of Emulsibility
36. Saponifiable Material in Mineral Oils
37. Impurities in Used Oils
38. Chart for Viscosity - Temperature Relationship

00000002

39. Water Solubility of Greases
40. Consistency of Greases
41. Neutralization No. (Stuffing Box Grease)
42. Hard Asphalt (MAN Test)
43. Graphite in Oils and Greases
44. Apparatus for Oxygen and CO_2 Determinations in Submarines
45. Boiler Water Test Methods
46. Orsat Apparatus

100000003

Bag 4043 B

30/MFO

(A) Organization & Code Abbreviations

Organis.-Personnel-Abt.

100000004

Geschäftsverteilungsplan

des

Nachschubressorts

Entwurf vom 1.11.40.

4043 B - 30/WiFo - 1

Nachschub-Ressort

IX Nachschubdirektor Kapt.z.See(Ing.) Zieb 55650

Wohnung 55660

Vertreter: Kapt.z.See(Ing) Gruboe 55357

Wohnung 56472

IX Ass / IX Mob } Assistent des Nachschubdirektors

Korv. Kapt. (Ing.) Herder 55730

Wohnung 58065

IX Tr K Transportkompanie

K.Kapt.(Ing) Dipl.Ing. Bretthauer 55350

1. IX Ass - Büros: Assl OzD. Seite
R.S. GKdos Seite
Geh.B. Bü. Seite
G.W. Arb. Seite
Reg. L. Seite
Prüf. Seite

2. Betriebsdirektion IX N Seite

3. Betriebsdirektion IX S Seite

4. Betriebsdirektion IX T Seite

IX Ass

10000006

Korv.Kpt.(Ing) H a r d e r 55730
Wohnung 58065

Assistent des Nachschubdirektors
Mob-Angelegenheiten des Ressorts
Allgemeine Ressortangelegenheiten
Personalsachen
Ressortbüro
G-, P- u.offene Registratur
Bücherei
Geldwirtschaft
Arbeiterbüro
Kanzlei
Luftschutz

IX Assl

Marine-H-Inspektor Z e u n e r 16

Ständiger Vertreter von IX Ass
Beamtenangelegenheiten
Mob-Bearbeiter

O.v.D. Offizier vom Dienst 56739

IX Sekr. Sekretärin des Ressortdirektors
Werftbuchhalterin K r ö g e r 10

IX RS Ressortsekretär
Ressortbüro
Angestelltenangelegenheiten
Personalkartei
Schreibstube

Werftbuchhalter S a s s e n h a g e n 97

IX RS_1 Werftbuchführer Baumhauer 14

IX RS_2 Werftbuchführer Starke 14

IX RS_3 Werftbuchführer Gerdes 14

IX RS_4 Werftbürogehilfe Kaidas 14

IX Kzl_1 Werftkanzleigehilfin Bala 12

IX Kzl_2 Werftkanzleigehilfin Ditsfeld 12

IX Kzl_3 Werft-Bürogehilfin Wernicke 12

IX GKdos Durchgangsstelle für geheime Kommandosachen

Werftbuchhalter W i l k e n s 19

IX $GKdos_1$ z. Zt. unbesetzt

IX $GKdos_2$ z. Zt. unbesetzt

IX Geh B Geheimbüro
Durchgangsstelle für alle G-u. P-Sachen

Verwaltung

100000007

	Verwaltung von G- und P-Akten Geheim-Kanzlei	
	Werftbuchhalter Z i e m a n n	17
IX Geh B_1	Werftbuchführer Mocker	18
IX Geh B_2	Werftbuchführer Güttig	18
IX Geh B_3	Werftbuchführer Gemeinhardt	18
IX Geh B_4	Werftbuchführerin Naumann	18
IX Geh B_5	z. Zt. unbesetzt	18
IX Geh B_6	Werftkanzleigehilfin Pflaum	18
IX Geh B_7	Werftbürogehilfe Wittenfeld	18
IX Bü	Bücherstelle Zeitschriftenverwaltung Geheimdruckschriften-Verwaltung	
	Werftbuchführer R r e e s e	58
IX $Bü_1$	Werftbuchführerin Stolle	58
IX $Bü_2$	z. Zt. unbesetzt	
IX G W	Geldwirtschaft Reisekosten Trennungsentschädigung Arbeitsauftragszentrale Kostennachweis Betriebskosten Bürogeräte Geräteverwaltung Ressortprüfung	
	Werftoberbuchführer B r u h n	90
IX G W_1	Werftbuchführer Kleimann	91
IX G W_2	z. Zt. unbesetzt	
IX G W_3	Werftbuchführer Gerisch	15
IX G W_4	z. Zt. unbesetzt	
IX G W_5	z. Zt. unbesetzt	
IX Arb	Arbeiterbüro Arbeiterangelegenheiten Arbeiterkartei Überstundenangelegenheiten	
	Werftoberbuchführer D e n k e r t	79

IX Arb_1

10000008

IX Arb_1	Werftbuchhalter Kaltofen	79
IX Arb_2	z. Zt. unbesetzt	
IX Arb_3	Werftbürogehilfe Kayser	79
IX Arb_4	Werftbürogehilfin Fricke	79
IX Arb_5	Werftbürogehilfin Wagner	79

IX Reg — Registratur
Durchgangsstelle für offene Schriftsachen
Briefbuch und Aktenverwaltung

	Werftbuchhalter K l i e m	13
IX Reg_1	z. Zt. unbesetzt	
IX Reg_2	Werftbuchführer Thieme	13
IX Reg_3	Werftbürogehilfe Wydra	13
IX Reg_4	z. Zt. unbesetzt	
IX Reg_5	Werftbuchführerin Rackl	13
IX Reg_6	Werftbürogehilfin Tiarks	13

IX L — Luftschutzangelegenheiten
Luftschutzgruppe I, Abschnitt 1

	Werfttechniker D o m b r o w s k i	53
IX L_1	Werftbürogehilfe Mendetzki	

IX Prüf — w.d. Werfttechniker D o m b r o w s k i 53

IX Tr K

K.Kapt.(Ing) Dipl.Ing. B r e t t h a u e r 55350

Transportkompanie

IX Tr K_1 — Oberleutnant K u p p i n g e r 22924 App 39

100000009

Betriebsdirektion IX N

Bewirtschaftung, Überwachung und Nachschub des Flottenbedarfs.

Betriebsdirektor: Kapitän z.See (Ing) G r u b e 55357
Wohnung 56472

Vertreter: Korv.Kapt. (Ing) Dipl.Ing. Bretthauer 55350

IX N S w.d. IX N 1 S
Werftbuchhalterin Gündler 71

IX N S_1 z. Zt. unbesetzt

Abt. IX N 1

Verw. Amtmann M o l e s k i 55646
Wohnung 55258

Vertreter: IX N 2

Bewirtschaftung der Vorräte an Heiz-, Treib- und Schmierstoffen, sowie Wasser im gesamten Nordseebereich.

IX N 1 Ass_1 1. Assistent
Erledigung von Sonderaufgaben
Verw.Ob.Sekr. H o f f m a n n 20

IX N 1 Ass_2 2. Assistent
Allgem. Schriftwechsel, Bestandsübersichten
Werftoberbuchführer F r a h m 21

IX N 1 S GKdos-, G- und P-Sachen
Werftbuchhalterin G ü n d l e r 71

IX N 1 a Bewirtschaftung einschl. Betrieb von Heiz- und Treibölen, sowie Wasser im gesamten Nordseebereich,
Zollangelegenheiten
Bestandskontrollen
Bestandsmeldungen
Statistik
Betreuung sämtlicher Tankanlagen im Nordseebereich
Versandrate.

IX N 1 a_9	Tankanlage Achim Betriebsmeister Lege	Achim
IX N 1 a_{10}	Tankanlage Bleckede Betriebsmeister Werding	Bleckede
IX N 1 a_{11}	Tankanlage Nordholz z. Zt. unbesetzt	
IX N 1 a_{12}	Tankanlage Farge z. Zt. unbesetzt	
IX N 1 a_{13}	Tankanlage Einswarden z. Zt. unbesetzt	
IX N 1 a_{14}	Tankanlage Einswarden z. Zt. unbesetzt	

100000011

	Verw.-Ob.Sekr. G o r d e s	56148 55739 Wohnung 57720
IX N 1 a1	Bestandskonxtrollen Zollangelegenheiten	
	Werftbuchhalter Wesselhöft	25
IX N 1 a_2	Tankanlage Sande	
	H-Werkmeister M e y e r	56221
IX N 1 a_3	Tankanlage Bontebrücke	
	H-Werkmeister Schmidt	56161
IX N 1 a_4	Tankanlage Südufer	
	H-Werkmeister Dörwald	57719
IX N 1 a_5	Tankanlage Bontebrücke	
	Werftbuchhalter Goy	56161
IX N 1 a_6	Bestandsübersichten der Vorräte im gesamten Nordseebereich	
	Werftbuchhalter Mönk	43
IX N 1 a_7	Bestandsübersichten und Abrechnungen der Wasservorräte im Nordseebereich	
	Werftbuchhalter Miruch	26
IX N 1 a_8	Tankanlagen Nördenham, Einswarden und Blexen	
	Verw. Sekr. Lieder	Nordenham
IX N 1 a_9	Statistik, Bestandsmeldungen	
	Verw. Sekr. Rödiger	57688
IX N 1 a_{10}	Versandrate	
	Werftbuchhalter Irmisch	56187
IX N 1 a_{11}	Werftbuchhalter van Mark	
IX N 1 a_{12}	Werftkanzleigehilfin Backhaus	
IX N 1 a_{13}	Werftkanzleigehilfin Sehlke	
IX N 1 a_{14}	Tankanlage Nordenham Werftbuchführer Miklai	
IX N 1 a_{15}	Tankanlage Einswarden Werftbuchführer Worthmann	
IX N 1 a_{16}	Werftbürogehilfin Wodke	
IX N 1 a_{17}	Tankanlage Sande Werkführer von Minden	

IX N 1 a_{18}

100000012

IX N 1 a_{18} z. Zt. unbesetzt

IX N 1 a_{19} z. Zt. unbesetzt

IX N 1 b Bewirtschaftung einschl. Betrieb von Schmierölen und -fetten, sowie Benzin, Petroleum usw. im gesamten Nordseebereich,
Zollangelgenheiten,
Bestandskontrollen,
Bestandsmeldungen,
Statistik,
Betreuung sämtlicher Ölkeller, Ölhöfe und Magazine im Nordseebereich,
Versandrate.

Verw. Sekr. K r e b s 57961

Wohnung 57820

IX N 1 b_1 Verw. Sekr. Schaletzke 33

IX N 1 b_2 Ölkeller Wilhelmshaven
Lager Fliegerdeich

Verw. Sekr. Gerecke 56309

IX N 1 b_3 Beschaffung und Versand

Verw. Sekr. Ifsen 29

IX N 1 b_4 Bestandsübersichten

Werftbuchhalter Freude 30

IX N 1 b_5 Vereinnahmung und Buchung
Zollangelgenheiten
Schmutzöle

Werftbuchhalter Kamisnki 31

IX N 1 b_6 Ölkeller Wilhelmshaven
Lager Fliegerdeich

Verw.Ass.d.R. Sonnleitner 56309

IX N 1 b_7 Einlagerung und Abgabe der Schmieröle
Kesselwagenkontrolle

Werftbuchführer Nacke 56309

IX N 1 b_8 Belegskontrollen

Werftbuchführer Oppitz 30

IX N 1 b_9 z. Zt. unbesetzt

IX N 1 b_{10} z. Zt. unbesetzt

IX N 1 c Wirtschaftsbüro
Wert- und mengenmäßiger Nachweis der Bestände an Schmierstoffen und Benzin,
Einnahme A Nachweisung,
Bedarfsbüro

Werftoberbuchführer D ü r r IX N 1 c1 34

IX N 1 c_1	Werftbuchhalter Brückner 100000013	35
IX N 1 c_2	Werftbuchhalter Roth	34
IX N 1 c_3	Werftbuchhalter Held	37
IX N 1 c_4	Werftbuchführer Untoutsch	36
IX N 1 d	Rechnungsbüro Buchhaltung und Preisberechnung für Heiz-, Treiböl und Wasser Bestandsmeldungen	
	Werftoberbuchführer I d e m	38
IX N 1 d_1	Werftbuchhalter Janßen	38
IX N 1 d_2	z. Zt. unbesetzt	
IX N 1 d_3	Werftbuchführerin Göken	40
IX N 1 e	Rechnungslegung, Führung der Belegsnachweisungen Findebuch, Schriftverkehr mit den Prüfungsbehörden	
	Werftbuchhalter R i n g	41
IX N 1 e_1	Werftbuchhalter Behm	41
IX N 1 e_2	Werftbuchhalter Precht	41
IX N 1 e_3	Werftbürogehilfin Janßen	41
IX N 1 e_4	z. Zt. unbesetzt	

Abt. IX N 2

Korv. Kapt. (Ing) Dipl.Ing. B r e t t h a u e r 55350

Vertreter: IX N 1

Sämtliche Nachschub-Transportangelegenheiten der Werft, Außendienststellen und Kommandos im gesamten Nordseebereich und Westen.

IX N 2 a — Bearbeitung sämtlicher Nachschubtransportangelegenheiten, Zusammenstellung der Transporte, Statistik.

Werftoberbuchhalter R ü t i n g 55796
Wohnung 55828

IX N 2 a_1

100000014

IX N 2 a_1	Zusammenstellung der Transporte Werftbuchführer Reinicke	54
IX N 2 a_2	Statistik Werftbürogehilfin Seidel	46
IX N 2 a_3	Annahme und Versand Werftbuchführer Dählmann	54
IX N 2 a_4	Werftkanzleigehilfin Trettin	
IX N 2 a_5	Eingangs- und Ausgangsnachweisung sämtlicher Nachschubgüter z. Zt. unbesetzt	
IX N 2 a_6	Annahme und Versand sämtlicher Nachschubstückgüter Werftbuchhalter Hillmann	
IX N 2 a_7	Stückgutschuppen Werftbuchhalter Keil	
IX N 2 a_8	Werftbürogehilfin Wieck	
IX N 2 a_9	E.K.F. Ein- und Ausgangskontrolle für In- und Ausland Sonderaufgaben Marine-H-Inspektor Haase	58472
IX N 2 a_{10}	Leerwagenbestellung und Zuteilung sowie Abruf beladener Waggons beim Eisenbahnbetrieb Werftbuchführer Poppel	58472
IX N 2 a_{11}	Ausgangsbestätigung sämtl. Nachschubgüter an die Empfänger. Werftbürogehilfin Gagstattor	46

Abt. IX N 3

z. Zt. unbesetzt

w.d. IX N 2

Technische Betreuung der Landtankanlagen im gesamten Nordseebereich, Planung für Verbesserungen, Erneuerungen und Neuanlagen.

IX N 3 a

Dienstschriftwechsel, Firmenverkehr, Instandhaltung, Sicherheitsvorschriften

Ob. Ltn. (Ing) V a t e r 66

IX N 3 a1

Instandhaltung und Erweiterungen der Tankanlagen Bezirk Wilhelmshaven

z. Zt. unbesetzt

IX N 3 a2

Instandhaltung und Erweiterungen der Tankanlagen im übrigen Nordseebereich(Achim, Bleckede, Einswarden, Nordholz, Nordenham, Frage, usw.)

z. Zt. unbesetzt

IX N 3 a3

Betriebsaufsicht der Tankanlagen im Bezirk Wilhelmshaven

z. Zt. unbesetzt

IX N 3 a4

Betriebsaufsicht der Tankanlagen im übrigen Nordseebereich

z. Zt. unbesetzt

IX N 3 a5

Geräte- und Verbrauchsstoffverwaltung, Beschaffung, Rechnungslegung

z. Zt. unbesetzt

IX N 3 a6

Dienstschriftwechsel, Firmenverhandlungen

z. Zt. unbesetzt

Abt. IX N 4 100000016

Masch.bau-Ober-Ing. N o e l l e 55

Vertreter: IX N 4 b ~~MX=IX=SdmmMdHXXXRXHXIXMXSXd~~ 56
Statistik über sämtliche Landtankanlagen und Versorgungsschiffe im Nordseebereich

IX N 4 a Erfassung, Eintragung und Darstellung der Öl- und Wasserbestände im gesamten Nordssebereich

z. Zt. unbesetzt

IX N 4 a1 Bestandsmeldungen über Wasser, Öle und Kohle.

Werftbuchführer Meyer 55

IX N 4 a2 Beschaffung
Geräte- und Verbrauchsstoffverwaltung

Werftbuchführer Lösche 55

IX N 4 a3 Bestandsübersichten, einschl. Bildlicher Darstellung der Tankvorräte

Werftzeichner Wrackmeyer 55

IX N 4 a4 Kohlenbestände und deren bildl. Bestands - darstellung, einschl. Jahresbestandsübersichten.

IX N 4 b Erfassung, Eintragung und Darstellung der Öl-, Wasser- und Kohlenbestände in den Versorgungsschiffen

H.-I.-Seemaschinist F r i e s e 56

IX N 4 b1 Bestandsmeldungen der Schiffe über Öl, Wasser und Kohle

Werftbuchführer Fischer 56

IX N 4 b2 Dienstschriftwechsel
Tabellen- und Karteiwesen

Werftbuchführer Schmidt 56

IX N 4 b3

IX N 4 b3 — Kurvenmäßige Erfassung der Fahrzeugbestände, Registrierung

Werftzeichner Wallrichs 56

IX N 4 b4 — Statistische Erfassung der Arbeitsleistung der Versorgungsfahrzeuge

Werftzeichner Göhlert 56

IX N 4 b5 — Rentabilitätsberechnungen der marineeigenen und Charter-Schiffe

z. Zt. unbesetzt

Betriebsdirektion IX S

Seemännische Leitung und Verwaltung der marineeigenen und Charter-Schiffe.

Betriebsdirektor: Kapt.Ltn. Breckwoldt 55156

Vertreter:

IX S M — Militärisches Kommandobüro
Schreibersmaat Kersting 57875

IX S N — F.T. und Nachrichtenstelle
Techn. Inspektor Görler

IX S N_1 — z. Zt. unbesetzt

Abt. IX S 1

z.Zt.unbesetzt — w.o. IX S 1 a
Seemännische Leitung der Marineeigenen Fahrzeuge.

IX S 1 a — Betreuung der See- und Hafenfahrzeuge im Innen- und Außenbetrieb, einschl. Personalangelegenheiten
Betriebsleiter Kahl 57874

IX S $1\,a_1$ — Schiffsbüro für Hafen- und Seefahrzeuge
Funker Behrens 82

IX S $1\,a_2$ — Dienstbücherkontrolle Personallisten
Steuermann Dardemann

IX S $1\,a_3$ — Außenbetrieb
H.-Betriebsmeister Stratmann 84

IX S $1\,a_4$ — Arbeitsauftragszentrale Postangelegenheiten

Werftoberbuchführer Kuhlmann 81

IX S 1 a5 Personalbüro
Lohnbüro

Werftbuchführer Hagedorn 85

IX S 1 a6 Lohnkarten, Personalkontrolle
Trennungsentschädigung

z. Zt. unbesetzt

IX S 1 a7 Öl-, Wasser- und Kohlenfahrzeuge

z. Zt. unbesetzt

IX S 1 a8 Betriebsschuppen und
Arbeitskolonne

z. Zt. unbesetzt

IX S 1 a9 Nachweisung und Bearbeitung der
Arbeitsleistung der Fahrzeuge

z. Zt. unbesetzt.

Abt. IX S 2

z. Zt. unbesetzt w.a. IX S 2 a

Allgemeine Verwaltungsangelegenheiten der Marineeigenen und Charter-Schiffe

IX S 2 a Beschaffung, Geldwirtschaft,
Gerätever altung,
Verbrauchstoffe

Werftbuchhalter Thomas 78

IX S 2 a1 Verproviantierung der Marineeigenen und Charter-Schiffe

Werftbuchführer Töpffer 78

IX S 2 a2 Rechnungslegung
Buchungsstelle

Werftbuchführerin Ahrens

IX S 2 a3 — Geräteverwaltung

Werftbuchführer Pallutz

IX S 2 a4 — Dienstschriftwechsel
Aufstellung von Listen

Werftkanzleigehilfin Lübben

IX S 2 a5 — Forderungsnachweise

z. Zt. unbesetzt

IX S 2 a6 — Arbeitsaufträge
Verbrauchstoffverwaltung

z. Zt. unbesetzt

IX S 2 a7 — Anforderung von Geräten
und Verbrauchstoffen,

z. Zt. unbesetzt

IX S 2 a8 — Führung der Lagerbücher
Umtausch

z. Zt. unbesetzt

Abt. IX S 3

z. Zt. unbesetzt — w.u. IX S 3 a

Seemännische Leitung der
Charterschiffe

IX S 3 a — Betreuung der Charterschiffe im See- und Hafenbetrieb, einschl. Ausrüstung

Werftbuchhalter Schacht 57874

IX S 3 a1 — Ausrüstung der Schiffe,
Forderungsnachweis,
Rechnungslegung

Werftbürogehilfe Giese 57874

IX S 3 a2 — Personalangelegenheiten,
Postsachen,

Werftkanzleigehilfin Bernhöster