

000994

3446 - 30/5.01 - 86

Oberhausen-Holteln, den 26. Februar 1944  
Abt. HL Rg/Se.  
D.-M.-44/2/10Herren Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann

B

Betrifft: Herstellung von Adipinsäure aus Cyclohexan.

Die Veredlung von Kohlenwasserstoffen der Benzin- und Benzolreihe sowie deren Umwandlung in wertvolle Produkte besitzt nach wie vor eine große Bedeutung. Trotz Vorliegens anderer Aufgaben haben wir uns schon vor längerer Zeit vereinzelt mit diesem Problem befaßt. Über ein neues Verfahren zur Herstellung der als Ausgangsprodukt für Kunststoffe z.B. Nylonfaser wichtigen Adipinsäure soll nachstehend berichtet werden.

Aufgrund der Erfahrungen, die bei der Dehydrierung hochmolekularer und niedermolekularer Kohlenwasserstoffe mit Chlor und Brom gewonnen worden waren, wurde untersucht, wie unter analogen Verhältnissen eine Dehydrierung von Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan zu den entsprechenden Monoolefinen; d.h. also Cyclohexen oder Methylcyclohexen, verlaufen würde.

Wir fanden, daß grundsätzlich ähnliche Verhältnisse und Bedingungen maßgebend sind, wie sie für die Dehydrierung von Paraffinen mittels Halogen gelten. Auch die Naphthene erfordern zur Umwandlung mittels Halogen die Anwesenheit von Katalysatoren, ebenso verhältnismäßig kurze Reaktionszeiten, sowie die Anwendung von Vakuum und Temperaturen oberhalb 450°, vorwiegend oberhalb 500°. Es wurde beispielsweise bei 550°, 15 mm absolut und Reaktionszeiten zwischen 15 und 30 Min. Olefinausbeuten, d.h. Umsätze zu Cyclohexen, von ca. 20 % erreicht. Als Katalysator wurde Einsstein verwendet und zwar betrug der Einsatz pro 350 cm Kontakt 250 cm Cyclohexan und 50 cm Brom, entsprechend der für eine etwa 40 %ige Umwandlung in Monoolefine theoretisch notwendigen Menge. Wurde die Kontaktbeaufschlagung verdoppelt, sowohl bezüglich Cyclohexan als auch Brom bei Beibehaltung der anderen Versuchsbedingungen, so konnten immer noch 18 % Olefine im Flüssigprodukt erhalten werden. Erst bei einer weiteren Verdoppelung, also gegenüber den normalen Bedingungen Vervielfachung der Einsatzmenge, sank die Olefinausbeute auf 12,5 %, wobei gleichzeitig die Dichte im Reaktionsprodukt stark anstieg, was auf die Anwesenheit größerer Mengen bromierter Produkte hindeutete. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Dehydrierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen mittels Halogen gemacht.

Eine Steigerung der Brommenge allein auf das Doppelte gegenüber dem normalen Einsatz erhöhte die Olefinausbeuten nur von 20 auf ca. 24 %. Auch hier war der Dichteanstieg recht erheblich, ebenfalls zurückzuführen auf die Anwesenheit bromierter Produkte. Die Bearbeitung sämtlicher bei der Dehydrierung von Naphthenen mittels Brom bzw. Chlor noch zu klärender Fragen konnte infolge Vorliegens dringenderer Arbeiten nicht durchgeführt werden. Es sei aber noch kurz erwähnt, daß orientierende Versuche zur Dehydrierung von Methylcyclohexan zu Methylcyclohexen vorläufig erfolglos blieben, und zwar weil festgestellt wurde, daß Halogen beim Vorhandensein von Seitenketten vorwiegend an diesen angreift. Es entstand somit aus Methylcyclohexan fast ausschließlich  $\omega$ -Methylcyclohexylchlorid bzw. -bromid. Methylcyclohexen war

praktisch nicht gebildet worden. Es wäre jedoch denkbar, daß eine Weiterbearbeitung noch Bedingungen auffinden könnte, die eine Umwandlung in Methylcyclohexen gestattet. Vielleicht ließe sich sogar auf diese Weise eine generelle Methode zur Herstellung von Monocolefinen der Naphthenreihe entwickeln. Sämtliche Versuche, aus Naphthenen auf katalytischen Wege (mittels reiner Dehydrierungskontakte) Monocolefine herzustellen, können zur Zeit noch als gescheitert angesehen werden, da in allen Fällen die katalytische Dehydrierung direkt bis zu den Aromaten durchschlägt.

Das verwendete Cyclohexan wurde aus Benzol durch Hydrierung über Fischer-Kontakt bei 200° und 25 Atm. Wasserstoff gewonnen. Es besaß die Jodzahl 0 und eine Dichte von 0,768.

Die Weiterverarbeitung des Reaktionsproduktes nach der Enthalo-genisierung auf Adipinsäure gestaltete sich verhältnismäßig einfach. Das Gemisch Cyclohexan-Cyclohexen wurde durch einfache Destillation von den gleichfalls vorhandenen Mono- und Polycyclohexylhalogenen abgetrennt. Die Aufspaltung des Ringes erfolgte unter Verwendung von Salpetersäure, vorwiegend der Dichte 1,35 entsprechend einer 56 %igen Salpetersäure. Doch kann die Konzentration innerhalb von 45 - 60 % variiert werden. Als Oxydationsbeschleuniger fanden geringe Mengen Vanadinsäure Verwendung, deren Anwesenheit aber nicht unbedingt erforderlich ist. Nach 3 - 4 Std. schwachem Sieden ist die Reaktion beendet. Wir wählten bei unseren Versuchen, von denen nur drei Ansätze durchgeführt wurden, einen Salpetersäureüberschuß von 100 %. Wahrscheinlich kann diese Menge aber noch verringert werden.

Das nicht umgesetzte Cyclohexan wird nach Beendigung der Reaktion abgetrennt und kehrt in den Dehydrierungskreislauf zurück. Nach dem Abkühlen der Salpetersäure kristallisiert die gebildete Adipinsäure sofort verhältnismäßig rein aus. Zur Gewinnung weiterer Mengen dampften wir die Salpetersäure völlig ein und gewannen dadurch die letzten Reste der gebildeten Säure. Im Betrieb könnte man nach der Reaktion durch Einleiten von nitrosen Gasen die Salpetersäure wieder aufkonzentrieren und erneut zur Oxydation verwenden.

Die gewonnene Adipinsäure war nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser vollständig rein und besaß die theoretische NZ und den Schmelzpunkt der Literaturangabe.

Das abgetrennte Cyclohexan besaß eine Jodzahl von 0, enthielt somit keine Olefine mehr. Die Ausbeute an Adipinsäure, bezogen auf die ursprünglich vorhandene Cyclohexenmenge, belief sich auf über 80 Gew. %.

*Handwritten signature*