und daher diese Untersuchungen bei Gelegenheit wiederholt werden sollen, sobald eine größere Menge Olefin für einen ununterbrochenen Dauerversuch zur Verfügung steht.

Bestimmung der Zähigkeit von Oxo-Alkoholen und Oxo-Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemischen

Da für die Sedimentationsgeschwindigkeit und daher auch für die Abtrennung von Kontakten durch Zentrifugieren die Zähigkeit des Öles von großem Einfluß ist, wurden die Zähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur im Ubbelohde-Viskosimeter" ermittelt.

Es zeigte sich, daß bei hohen Oxo-Alkoholen bei 100° noch die 5-fache Viskosität des Benzols (20°) erreicht wird, und infolgedessen die Sedimentationszeiten, sowie auch die Zentrifugierzeiten auf den fünffachen Wert steigen können.

Zentrifugierversuche mit Kobaltkontaktmaische

Durch die genaue Kenntnis der Korngröße des Kontaktes und der Zähigkeit des Öles ist es möglich, bei bekannter Umdrehungszahl und Dimension einer Zentrifuge, deren Leistung ohne Durchführung von Versuchen vorauszuberechnen. Durch Versuche mit verschiedenen Zentrifugen konnte weitgehende Übereinstimmung mit den errechneten Werten festgestellt werden. Genaueres über die Berechnungen, Messungen und Zahlenunterlagen soll in einem Bericht mitgeteilt werden, da diese Erkenntnisse und Ergebnisse für die Durchführung von Maischeverfahren von großer Bedeutung sind.

Bestimmung des Reduktionsgrades von Kontakten

Um festzustellen, ob der Reduktionsgrad von Kobaltkonakten bei der Oxo-Synthese eine ähnliche Wirkung auf die Aktivität hat wie bei der Fischersynthese, wurden verschiedene Kontakte in dieser Richtung untersucht. Es wurde ferner versucht festzustellen, ob die Abnahme der Aktivität im laufenden Betrieb mit einer teilweisen Oxydation des Kontaktes zusammenhängt.

Die Bestimmung erfolgte durch Messung des freiwerdenden Wasserstoffes, wenn eine bestimmte Menge Kontakt mit Salzsäure versetzt wird. Es zeigte sich bis jetzt folgendes Bild:

1.) In Me 458a reduzierte Katalysatoren, die mehr als 90 % des Kobalts in reduzierter Form enthielten, zeigen im Betrieb keinen sichtlichen Unterschied gegenüber Fischersynthesekontakten, die nur zu 40 % metallisches Kobalt enthalten. Die Änderung des Reduktionsgrades mit der Einsatzdauer des Kontaktes konnte nicht genau festgestellt werden, da die gefundenen Werte ein unklares Bild ergeben. Die Versuche werden bei Durchführung des nächsten längeren kontinuierlichen Versuches in Me 458a wiederholt werden.

Arbeiten in der halbtechnischen Oxo-Anlage Me 458a

Destillation

Während einer Destillation war es plötzlich nicht mehr möglich, den Rücklauf in die Kolonne zu bringen. Es zeigte sich, daß das Rücklaufrohr, das durch das Dampfrohr führt, anscheinend durch Wärmespannungen abgerissen war. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, daß auch bei der Kolonne I die Rücklaufleitung bereits angerissen war. Durch diese Fehler, die schon seit längerer Zeit bestanden haben dürften, gelangte immer nur ein Teil des vorgesehenen Rücklaufes in die Kolonne zurück, wodurch die Schärfe der Fraktionierung gelitten haben dürfte. In die Rücklaufleitungen wurden einige Rohrwindungen als Kompensationsstrecken eingebaut, so daß

solche Zwischenfälle nicht mehr auftreten können.

Störungen durch Kobaltcarbonyl

Bei der kontinuierlichen Oxierung war der Produktkühler für die aus dem Oxo-Ofen kommende Maische nach dem Widia-Entschlammungsventil geschaltet. Es trat in der Entschlammungsleitung eine Versetzung auf, die bei näherer Untersuchung nachstehenden Tatbestand ergab. Die unter Hochdruck stehende Entschlammungsleitung war bis zum Widia-Ventil vollständig frei und zeigte keine Spur von Ansätzen. Unmittelbar hinter dem Ventil war bis in den Kühler hinein die Rohrleitung mit einem dicken Belag von Kobalt und Eisen ausgekleidet, der an einer Stelle den Durchgang durch die Rohrleitung unterband. Es zeigt sich also, daß bei Druckentlastung einer kobaltcarbonylhaltigen heißen Maische sich das Kobaltcarbonyl unmittelbar hinter der Entspannungsstelle zersetzt und trotz der hohen Strömungsgeschwindigkeit Rohrleitungen zuwachsen. Um solche Versetzungen auszuschalten, wurde der Maischekühler in den Hochdruckteil geschaltet, so daß die kobaltcarbonylhaltige Maische erst nach erfolgter Abkühlung druckentlastet wird.

In der Berichtszeit wurden in Me 458a 2 Kesselwagen Gelböl aus der i-Butylölsynthese gefahren, um weiter Vorstudien für die Oxierung dieses Produktes zu machen. Es zeigte sich bisher bei all diesen Versuchen, daß die Hydrierung nicht leicht vollständig durchführbar ist. Da diese Hydrierschwierigkeiten in erster Linie nur beim Gelböl auftreten, ist es möglich, daß dieses Produkt leicht verharzende Anteile enthält, die die Hydrierung behindern. Es erscheint geboten, bei der Verarbeitung von Gelböl eine Nachhydrierstufe vorzusehen.

Methyladipolherstellung in Me 458a

Die Methyladipolherstellung wurde in der ganzen Berichtzeit fortgesetzt und wird noch mehrere Monate in Anspruch nehmen, da die erreichten Leistungen weit unter den veranschlagten zurückbleiben. Über die Erfahrungen und Ergebnisse soll gesondert berichtet werden.

Ausbau der Oxo-Versuchsanlage Me 458a als Behelfsproduktionsanlage für 100 t/to Alkohol

In der Berichtszeit wurden die Planungsarbeiten für den erforderlichen Erweiterungsbau so weit vorgetrieben, daß alle erforderlichen Apparate bestellt werden konnten. Die Bauabteilung hat mit der Aufstellung des erweiterten Bedienungsbaues begonnen. Über die geplante Durchführung des Verfahrens soll im nächsten Bericht Mitteilung gemacht werden.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur
auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

Aufgabe : 813 Mu

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemassmer, (Berg, Meusel, Ballaus)

Stand am 1. Februar 1943

Verfahrensausarbeitung: Gemassmer

I. Produktstudien im Labormaßstab

a) Rumänisches Krackbenzin der Firma Astra Romana wurde in zwei Fraktionen 80 - 155° und 155 - 200° zerlegt und oxiert.

Bei der Fraktion 80 - 155° (C_7 - C_9; SPL = 50 %; Olefingehalt = 47 %) gelang es im Autoklav bei 8,5 mV (193°) 32 % des Gesamteinsatzproduktes in Alkohole überzuführen. Dies entspricht einem Umsatz von % der analytisch durch Jodzahl erfaßten Olefine.

Bei der Fraktion 155 - 200°C (C_9 - C_{12}) SPL = 50 %; Olefine nach J.Z. = 45 %) gelang es im Autoklav unter obigen Bedingungen lediglich 21 % des Einsatzproduktes, das sind 47 % der analytisch erfaßten Olefine, umzusetzen.

b) Schwelprodukte aus Braunkohle, nach verschiedenem Schwelverfahren gewonnen, wurden vorraffiniert, destilliert und oxiert. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen und es wird daher erst im Bericht eingehend davon Mitteilung gemacht werden.

c) Triisobutylen, das im Auftrag von Dr.Fischer aus Isobutanol hergestellt worden war, wurde in mehreren Autoklavversuchen oxiert. 50 % des Einsatzproduktes, das sind ca.65 % der analytisch nachweisbaren Olefine, ließen sich in Alkohol überführen. Der oxierbare Anteil lag im Vergleich zum technischen Betriebsprodukt, von dem nur 40 % umgesetzt werden konnten, um mehr als 20 % höher.

...öl aus ungarischem Rohöl von der Firma Apollo in Preßburg, ...de im Labormaßstab untersucht. Nach der J.Z. (Hanus) hatte das Produkt einen Olefingehalt von ca.30 %, während 47 % in Phosphorschwefelsäure absorbierbar waren. Bei der Oxierung gelang es, lediglich 12 - 15 % des Öles umzusetzen, also ca.50 % der durch J.Z. ermittelten Olefine.

Arbeiten in der halbtechnischen Oxo-Anlage Me 458a

In der Berichtszeit wurden in 458a mehrere Versuchsreihen mit Ruhrchemie-Krackolefine durchgeführt, um einige grundlegende Fragen zu klären.

1) Abhängigkeit der Konstitution der Oxo-Alkohole von den Umsetzungsbedingungen.

Bei Versuchen, die mit einem C_{16}-Olefinsiedeband ausgeführt wurden, zeigte sich, daß die Schmelzpunkte der erhaltenen reinen Oxo-Alkohole stark von der Oxierungstemperatur abhängig sind. Mit steigender Oxierungstemperatur fällt der Schmelzpunkt der dabei erhaltenen Alkohole sehr merklich ab. Es scheint so zu sein, als ob die durch das Kobaltcarbonyl bedingte Verschiebung der Doppelbindung viel stärker temperaturabhängig ist als die Oxo-Reaktion und bei höherer Temperatur wesentlich schneller verläuft. Infolge Mangels

Mangels an weiteren geeigneten Rohprodukt konnten diese Versuche nicht weitergeführt werden.

2) Druckabhängigkeit der Oxo-Reaktion

Im Zuge des weiteren Studiums der Oxo-Reaktion wurden die Untersuchungen zur Ermittlung der Druckabhängigkeit der Reaktion fortgeführt. Es zeigte sich im halbtechnischen kontinuierlichen Versuch nachstehendes Bild.

Die Oxo-Reaktion ist im Gegensatz zu dem mit frischem Kontakt in Autoklaven ausgeführten Versuchen weitgehend druckabhängig. Die Druckabhängigkeit tritt bei Einsatz von frischem Katalysator nur unscharf auf, während bereits einmal gebr.Kontakt nachstehendes Bild gibt (32.Kont.-Versuch 458a):

Der Umsatz erreicht bei 50 Atm. ca.10 %
bei 100 Atm. ca.50 %
bei 150 " ca.70 - 80 %
und bei vollem Netzdruck von 220 Atm. ca.95 %.

Diese Werte gelten für eine Verweilzeit von 1 h im Oxierungsofen. Besonders interessant erscheint die Tatsache, daß die Oxo-Reaktion weitgehend temperaturunabhängig ist, wenn der Druck zu tief ist. Auch durch Steigerung der Temperatur um 20° läßt sich keine Umsatzsteigerung bewirken.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind im wesentlichen als feststehend zu betrachten, werden jedoch durch weitere geplante Untersuchungen ergänzt werden müssen. Zusammenfassend läßt sich jedoch jetzt schon sagen, daß die Oxo-Reaktion sehr stark druckabhängig ist und eine technische Ausführung bei Drucken von unter 150 atü nicht in Frage kommen wird.

Produktstudien in 458a

Rumänisches Krackbenzin, Fraktion 80 - 155°, wurde zuerst in einigen Chargenversuchen umgesetzt und dann die Hauptmenge (7,6 m³) kontinuierlich oxiert. Es wurde ein Umsatz von 32 - 35 %, berechnet auf Einsatzprodukt, erzielt. Störungen treten nicht auf. Die Hydrierung gelang einwandfrei.

Rumänisches Krackbenzin, Fraktion 155 - 200°C

Nachdem auch dieses Produkt in mehreren Chargenversuchen umgesetzt worden war, wurde die Hauptmenge (4 m³) kontinuierlich oxiert und hydriert. Es gelang, 22 - 24 % des Einsatzproduktes umzusetzen. Die Hydrierung stieß bei diesem Produkt jedoch auf Schwierigkeiten, ca.25 % der umgesetzten Anteile bestanden nach Durchlaufen der Hydrierstufe noch aus Aldehyd. Der Schwefelgehalt des Einsatzöles betrug 0,12 %. Durch Nachhydrieren über sulfidischen Kontakt (118) gelang es Dr.Meusel, sofort die Aldehyde wegzuhydrieren und durch Aufspaltung eines Teiles der Ester auch noch eine Ausbeuteverbesserung zu erreichen.

Synolprodukt, Fraktion 109 - 920°

3,4 m³ Synolanfall aus Me 458, im Siedebereich von 109 - 320°, wurden oxiert und hydriert. Es gelang, die im Synolprodukt enthaltenen Olefine weitgehend in Alkohole umzuwandeln. Das umsetzte Produkt wurde destilliert und die dem Waschmittelbereich (C_{12}-C_{18}) entsprechenden Alkohole (Synol- und Oxo-Alkohole gemeinsam) werden als Waschrohstoffe ausgeprüft werden.

Technische Verbesserungen in Me 458a

Um beim kontinuierlichen Fahren mit hohen Leistungen die Öfen voll nutzen zu können, wurden Spitzenvorheizer für die flüssigen Einspritzprodukte eingebaut.

Es erwies sich als notwendig, das Kreislaufwassergas der Oxierstufe weitgehend von Kobaltcarbonyl zu befreien, um die sonst in den Gasvorheizern eintretenden Versetzungen zu beseitigen. In ein Hochdruckrohr von 90 mm Ø und 1 m Länge wurde eine Glockenkolonne eingebaut, in der das aus dem Ofen austretende Gas gewaschen werden soll. Jede Glocke trägt 12 Schlitze mit insgesamt 1,8 cm² Schlitzquerschnitt. In die Kolonne sind 5 Böden eingebaut. Bei Waschversuchen, die unter verschiedenen Gas- und Flüssigkeitsbelastungen durchgeführt wurden, zeigte sich nachstehendes Bild:

Flüssigkeitsbeaufschlagung Liter Öl pro Stunde	Gasbelastung $Nm^3 CO/H_2/h$	Auswaschungsgrad in % des enthaltenen Kobalt
2 Liter	20	95 %
2 "	30	90 %
2 "	60	75 %
5 "	20	96 %
5 "	30	93 %
5	60	90 %
10 "	20	97 %

Als Waschflüssigkeit diente bei den Versuchen nur Einsatzolefin. Versuche, die Waschung mit Kohalkohol durchzuführen, sind im Gange. Es zeigt sich, daß die Waschwirkung der Kolonne sehr gut ist, daß aber die Kolonne zu wenig Böden aufweist, um eine restlose Auswaschung zu ermöglichen.

Planung für den Ausbau der Versuchsanlage Me 458a

Die Oxo-Versuchsanlage Me 458a soll entsprechend den in der Aktennotiz A.N.94/1942 dargelegten Grundsätzen als Produktionsanlage ausgebaut werden. Es wird daran gedacht, 2 Öfen für Versuchszwecke zu reservieren, während 4 Öfen für die Produktion eingesetzt werden sollen. Mit der Einzelarbeit der Planung wurde begonnen. Als Termin für die Produktionsbereitschaft ist nach dem derzeitigen Stand mit August 1943 zu rechnen.

Herstellung von Methyladipol in Me 458a

Nach den Erfahrungen von Dr.Diericks wurden in Me 458a Teile der Anlage für die Herstellung von Methyladipol umgebaut, nach den in der Aktennotiz 92/42 vom 8.Okt.42 niedergelegten Grundsätzen. Für die Methyladipolherstellung wurden 2 Hochdrucköfen, 1 Filter, 1 Anmaischbehälter, 1 Entspannungsbehalter und eine Gasumlaufpumpe von den anderen Teilen der Anlage so abgetrennt, daß keine Vermischung von Gas und Flüssigkeit eintreten kann.

Mehrere Tonnen Methyladipinsäuredimethylester wurden in 458a destilliert. Die ersten Chargen wurden in der Berichtszeit hydriert. Genauere Angaben über Leistung etz. können jetzt noch nicht gemacht werden.

Aufgabe: 813

Kontaktuntersuchung

In Hinblick auf Schwierigkeiten bei der Filtration der Maische in Ne 458a, die bei längerem Einsatz des Fischer-Synthesekontaktes auftreten, wurde mit Versuchen begonnen, die Korngröße des Kontaktes zu ermitteln. Die Bestimmung erfolgt nach einer Sedimentationsmethode. Das Ziel der Versuche ist, die Abnahme der Korngröße mit der Einsatzdauer festzustellen und zu prüfen, wie weit sich eine Abtrennung des Kontaktes durch Zentrifugieren durchführen läßt.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen.

Aufgabe : 813 Ha.

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemaßmer, Berg, Mousel, Ballaus

2523-74 H
30/9.06

Stand am 1. Dezember 1942

I. Verfahrensausarbeitung: Gemaßmer

1. Produktstudien im Labormaßstab

a) Deutsches Schieferöl im Siedebereich 200 - 300°C, das nach Vereinigung mit Lewis und verdünnter Schwefelsäure oxiert wurde (20 % Umsatz), wurde destilliert und die Alkohole über die Borsäureester gereinigt und sulfiert. Das Sulfierungsprodukt sah hell gelb aus und zeigte sich bei der waschtechnischen Ausprüfung durch Dr.Richter dem Lesupon ebenbürtig.

b) Benzin aus der Sumpfphase der Hydrierung Leuna

Es wurde ein Sumpfphasebenzin eingesetzt: d = 0,729; Siedebereich 80 - 110°; C-Zahl = 6,5; das von Dr.Kolb weitgehend durch Extraktion von Ketonen befreit worden war. Nach der Jodzahl (Kaas = 55; Kaufmann = 54; Klein = 52) sind ca. 20 % Olefine enthalten, während in Phosphorschwefelsäure 31 % absorbierbar sind. Für die Oxierung erwies es sich als notwendig, eine Temperatur von 190° zu halten. Es gelang, knapp 20 % des Einsatzproduktes in sauerstoffhaltige Reaktionsprodukte überzuführen. Weitere Versuche mit diesem Produkt, sowie mit den Alkoholen wurden nicht ausgeprüft.

c) Propylen-Polymerisate

Herr Dr.Fischer besorgte aus Ludwigshafen 3 Proben von je 10 l Propylenpolymerisat.

1) Propylenpolymerisat roh

Siedebereich 120 - 260°, C6 - C15. Trotz der Jodzahl, die auf ein 80 - 90 %iges Olefin schließen läßt, sind nur 52 % durch die Oxo-Reaktion umsetzbar.

2) Propylenpolymerisat Vorlauf I

Siedebereich 77 - 150°C; C7 - C9. Nach der Jodzahl ist das Produkt zu 75 - 80 % olefinisch, jedoch nur 50 % oxierbar.

3) Propylenpolymerisat Vorlauf II

Siedebereich 150 - 200°; C9 - C12. Die Jodzahlen weisen auf ein 90 %iges Olefin hin, jedoch war es nur möglich, 54 % in Sauerstoffhaltige Verbindungen überzuführen.

Die verschiedenen Propylenpolymerisate oben wurden in [illegible] Autoklavenversuchen umgesetzt. Die Reindarstellung der Alkohole durch Destillation und Ausprüfung für Weichmacher und Esteröl-Komponenten ist noch im Gange.

d) Deutsches Schieferöl (Lotternhausen) und Schwelprodukte

Proben von deutschem Schieferöl und verschiedenen Braunkohlenschwelprodukten von Riebeck wurden destilliert, vorraffiniert und analytisch untersucht. Sie werden demnächst oxiert werden.

Aufgabe 813

Kontinuierliche Versuche in Me 458 a

Rumänisches Kracköl

14 to rumänische Kracköl der Firma "Astra Romana" wurden nach vorangegangener Destillation (zur Aufhellung des Produktes) kontinuierlich oxiert. Der Schwefelgehalt des Öles lag bei 0,24 %. Trotz dieses Schwefelgehaltes gelang es ohne Schwierigkeiten die in der Oxierungsstufe entstandenen Aldehyde in der Hydrierstufe vollständig zu hydrieren. Das erwartete Versagen der Hydrierung durch den Schwefelgehalt des Produktes blieb aus. Durch laufende Schwefelbestimmung im Kreislaufgas wie im Reaktionsprodukt wurde nachgewiesen, daß der Schwefel im Produkt in so fester Form gebunden ist, daß er bei den Bedingungen der Oxosynthese und Hydrierung nicht als Schwefelwasserstoff oder in Form leichtflüchtiger organischer Schwefelverbindungen abgespalten wird und dadurch die Hydrierung behindert.

15 % des Öles ließen sich in Alkohole überführen. Da das gesamte Öl in der Fraktionsbreite von 235 - 320°C ohne Vornahme von Schnitten eingesetzt worden war, gelang es durch nachfolgende Destillation der alkoholischen Reaktionsprodukte lediglich eine Anreicherung auf 40 % Alkoholgehalt zu erzielen. Ein Teil der durch Destillation angereicherten Alkohole wurde von Dr.Berg über die Borsäureester gereinigt und hernach sulfiert. Ein Teil wurde auch direkt sulfiert. Die waschtechnischen Ausprüfungen stehen noch aus. Ein größerer Teil (3,2 m3) des durch Destillation angereicherten Produktes wurde in der Carbonsäurefabrik Me 494 von Dr.Gericke verschmolzen und Lernach destilliert. Sowohl die Alkohole als auch die Carbonsäuren haben einen eigenartigen durch das Rohprodukt bedingten Geruch.

Die Alkohole haben eine wesentlich höhere Dichte. 0,860 - 0,880 gegen 0,832 - 0,835 bei aus Krackolefin hergestellten Produkten. Der Schmelzpunkt liegt aber noch um mehr als 10° tiefer als der aus Krackolefin erhaltenen Produkte. Aus der hohen Dichte läßt sich schließen, daß als Aufbaukomponenten der Alkohole auch Ringe auftreten. Was den Schwefelgehalt der Produkte anbetrifft, zeigte sich die interessante Tatsache, daß die durch Oxierung entstandenen Alkohole fast schwefelfrei sind, während die nicht umsetzbaren Neutralöle ein deutliches Ansteigen der Schwefelwerte zeigen.

Rumänisches Krackől der Firma Romana Americana

13 m3 dieses Krackőles wurden in Me 458 a kontinuierlich oxiert. Trotz mehrfacher Änderung der Fahrbedingungen konnten nicht mehr als ca. 12 % in Alkohole umgewandelt werden. Für dieses Produkt gilt im Wesentlichen das, was über das Krackől der Astra-Romana bereits gesagt wurde. Der Schwefelgehalt bei diesem Produkt lag bei 0,17 % und trat bei der Verarbeitung auch nicht in Erscheinung.

Neutralteil aus der Esterölfabrik 160 - 200°C

Ca. 37 m3 eines dehydratisierten Neutralteiles aus der Esterölfabrik wurde im 31. kontinuierlichen Versuch oxiert. Ungefähr 50 % des Produktes sind durch die Oxo-Reaktion in Alkohole überführbar. Dieser Versuch wurde auch benutzt, um die Druckabhängigkeit der Reaktion zu studieren. Es zeigte sich, daß bei 100 und 150 Atm. CO/H2-Druck der Umsatz völlig unbefriedigend bei ca. 10 % liegt. Bei 175 Atm. werden hingegen schon ca. 70 - 75 % Umsatz erreicht. Es scheint demnach, als ob die Oxo-Reaktion im Druck einen gewissen "Schwellenwert" aufweist. Diese Ergebnisse wurden mit solchem Kontakt erhalten, der schon länger im Kreislauf in Betrieb stand. Versuche mit frischem Kontakt zeigen, daß die Oxierung auch noch bei tieferen Drucken möglich ist, d.h. daß der Schwellenwert von der Aktivität des Kontakt es abhängig ist. Versuche zur genauen Klärung dieser Fragen sind derzeit in Arbeit.

Betriebliche Erfahrungen in Me 458 a

Durch das Kobaltkarbonyl, das im Oxo-Gaskreislauf vorhanden ist, setzen sich die auf 200° geheizten Spitzenvorheizer allmählich zu. Es wurde daher eine kleine Glockenkolonne bestellt, die in einem H.D.-Abscheider am Ofenausgang das Gas auswaschen soll.

Der Verbrauch an "Widia"-Ventilen wurde durch Einbau eines Anschlages so vermindert, daß nunmehr in mehr als zweimonatigen Betrieb kein Ventil zerstört wurde.

Weiterverarbeitung von Oxo-Produkten: Berg

A) Sulfierung von Oxo-Alkoholen

a) Versuche in Me 244

1. Arbeitsweise

Die Sulfierung und Neutralisation wurde weiterhin, wie im letzten Tätigkeitsbericht (1.10.42) beschrieben, durchgeführt. Zur schnelleren Abtrennung des Neutralöles wurde nach der Neutralisation die Alkoholsulfatlösung auf 40 - 50° erwärmt. Es soll auch versucht werden, die Extraktion bei erhöhter Temperatur durchzuführen. Durch diese Maßnahme wird es möglich sein, etwas höher konzentrierte Alkoholsulfatlösungen herstellen zu können.

Die Eindickung der Alkoholsulfatlösungen konnte in der Schlange (Dr. Libel) auch nach Einbau eines Dampfdruckreguliervents bisher nicht befriedigend durchgeführt werden. Es traten die gleichen Schwierigkeiten auf wie sie im Tätigkeitsbericht vom 1.10.42 angeführt wurden. Die Durchführbarkeit der Eindickung in der Schlange scheint von der Konzentration der eingesetzten Alkoholsulfatlösung abhängig zu sein. Konzentriertere Lösungen lassen sich besser eindikken als verdünnte. Ergänzende Versuche in dieser Richtung werden noch weitergeführt.

Das Eindicken wurde auch derart versucht, daß die Alkoholsulfatlösung in einem beheizten weiteren (70 mm Durchmesser) schräg liegenden Rohr oben eingeführt und zugleich die gebildeten Dämpfe abgesaugt wurden, während unten am anderen Rohrende die eingedickte Alkoholsulfatlösung ablief. Durch geeignete Veränderung des Neigungswinkels des Rohres konnte es erreicht werden, daß 10 %ige Lösungen auf 30 % eingeengt werden konnten. Nach dieser Arbeitsweise konnte die Eindampfung in für unsere Zwecke in Me 244 befriedigendem Maße durchgeführt werden. Der Vorteil der kontinuierlichen Eindampfung im schrägen Rohr ist auch darin zu sehen, daß die Alkoholsulfate nicht so lange höheren Temperaturen ausgesetzt sind wie beim Eindikken in einer Blase. Schwierigkeiten traten insofern auf, daß von Zeit zu Zeit Verkrustung im Rohr eintrat. Dies ist aber wohl auf ungleichmäßiges Fahren zurückzuführen. Erfahrungen darüber sollen noch gesammelt werden.

2. Sulfierung von Oxo-Alkoholen aus rumänischem Krackmittelöl

Es wurde mit Versuchen begonnen, Oxo-Alkohole, die aus gekracktem rumänischem Erdöl in Me 458 a hergestellt wurden, zu sulfieren. Es wurde sowohl der direkt nach der Oxierung und Hydrierung anfallende Rohalkohol (mit hochsiedenden Anteilen) als auch durch Destillation vom Hochsiedenden abgetrennte Alkohole der Sulfierung unterworfen. Die Herstellung von salzarmen trockenen Alkoholsulfaten ließ sich auf der Walze infolge der bei höherer Temperatur zu klebrigen Beschaffenheit nicht verwirklichen. Die Produkte zersetzten sich leicht auf der Walze. Das Trocknen der mit Natriumsulfat verschnittenen Alkoholsulfate ist dagegen möglich. Die Versuche sind im Gange.

080

b) Versuche im Labor

1. Sulfierung mit $NaSO_3Cl$

Zur Nacharbeitung des amerikanischen Patentes 2 240 920 wurde versucht, mit $NaSO_3Cl$ Olefine zu sulfieren. Das Na-Salz der Chlorsulfonsäure wurde aus Natriumchlorid und Schwefeltrioxyd hergestellt. Die Sulfierung soll nach folgender Gleichung verlaufen:

$$R \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2 + NaSO_3Cl \longrightarrow R \cdot CH_2 \cdot \underset{Cl}{CH} - CH_2 - SO_3Na$$

Da die Sulfierung nach Angaben des Patents bei erhöhter Temperatur (150°) durchgeführt wird, spaltet die entstandene Zwischenverbindung Salzsäure ab und es entsteht

$$R \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2 \cdot SO_3Na \longrightarrow R \cdot CH = CH \cdot SO_3Na + HCl$$

Nach den bisherigen Versuchen fand die Sulfierung nach der im Patent angegebenen Arbeitsweise bei Einsatz eines Krackolefins nur in geringem Maße statt.

Ein großer Nachteil ist darin zu sehen, daß ein festes Sulfiermittel vorliegt. Die Sulfierung von Alkoholen bei gleichen Bedingungen war nicht durchführbar. Die primär entstandenen Alkoholsulfate zersetzten sich in Übereinstimmung mit früheren Erkenntnissen bei diesen Temperaturen. Eine gemeinsame Sulfierung eines Gemisches von Olefin und Alkohol, wie es im Synol-Produkt vorliegt, ist daher nach dieser Arbeitsweise nicht durchführbar.

2. Die Abtrennung des Säureesters aus dem Gemisch mit Kohlenwasserstoffen nach der Sulfierung von Alkohol-Kohlenwasserstoffgemischen mittels säurebindenden Mitteln führt nicht zum Ziel. Es wird vermutlich nur die überschüssige Chlorsulfonsäure von ihm gebunden.

3. Ein entesterter Synolprodukt 250 - 350° wurde im Labor untersucht und durch Destillation in enge Fraktionen und Ermittlung der Hydroxalzahlen die Verteilung der Alkohole ermittelt. Es wurde begonnen, verschiedene Siedebreiten der Alkohol-Olefin-Paraffingemische mit Chlorsulfonsäure zu sulfieren. Nach Ermittlung der für die Herstellung guter Waschmittel geeigneten Siedebreite sollen auch diese Alkohole in Kp 244 in größeren Mengen sulfiert werden.

4. Es wurde mit Versuchen begonnen, die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe nach Überführung des Sulfierungsgemisches von Kohlenwasserstoff-Alkoholgemischen in die Ammoniumsalze durchzuführen.

5. Im Hinblick auf die Versuche in Kp 244 wurde die Beständigkeit von Alkoholsulfaten in sauren Lösungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Alkoholsulfate auch in saurer Lösung bei niederen Temperaturen weitgehend beständig sind. Erst oberhalb 70° tritt Hydrolyse ein.

B) Herstellung reiner Erdöl-Alkohole über die Borsäureester

Es wurden größere Mengen (ca. 100 kg) Alkohole aus dem alkoholarmen Gemisch, das bei der Oxierung und Hydrierung von rumänischem Krackmittelöl in 458a anfiel, hergestellt. Die Veresterung mit Borsäure und die Verseifung der Ester, die nach Abdestillieren der Kohlenwasserstoffe erhalten wurden, wurde in der Apparatur von Dr. Reisinger in 225 durchgeführt. Bei Einsatz von nicht destilliertem Oxo-Produkt (mit hochsiedenden Anteilen der Oxo-Reaktion) wurden Alkohole erhalten, die noch beträchtliche Mengen (12 - 15 %) an nichtsulfierbaren Bestandteilen enthielten. Diese sind auf nicht

081

sulfierbare Anteile des Dicköles zurückzuführen und sind in der Apparatur in Me 225 durch Destillation vom Ester nicht abzutrennen. Bei Einsatz von vom Hochsiedenden befreiten Oxo-Produkten in die Veresterung enthielt der gewonnene Alkohol nur noch 3-5 % nichtsulfierbare Anteile. Die aus der Borierung gewonnen Alkohole wurden destilliert und sollen in 244 sulfiert werden.

C) Versuche, gemeinsam mit Herrn Dr.Asinger

1. Isomerisierungsversuche

In Ergänzung zu früheren Versuchen wurde ermittelt, daß auch bei Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung in Gegenwart von Co-Karbonyl bei erhöhter Temperatur Wanderung der Doppelbindung nach außen eintrat. Die Olefine mit mittelständiger Doppelbindung wurden aus Vorlauffettsäureketonen hergestellt. Diese wurden durch Hydrierung mit Ruhrchemiekontakt bei 190°C in die sekundären Alkohole übergeführt und diese mit Fettsäuren verestert. Durch thermische Spaltung der Ester wurden die Olefine mit mittelständiger Doppelbindung hergestellt. Die Lage der Doppelbindung wurde durch Ozonisierung nachgewiesen.

Um die Verhältnisse der Oxierung für die Herstellung bifunktioneller Verbindungen zu klären, wurde auch die Wanderung der Doppelbindung in einer Undecylensäure mit endständiger Doppelbindung durch Karbonylbehandlung bei 170°C untersucht. Es wurde nicht das erwartete Ergebnis erhalten, daß die Doppelbindung sich so weit verschob, daß sie in Konjugation zur Doppelbindung des Sauerstoffs der Karboxylgruppe trat. Es trat nur Verschiebung der Doppelbindung ein, deren Grad noch ermittelt werden muß.

2. Herstellung von Chlorameisensäureester von P3

Für die Herstellung von Weichmachern wurden einige Versuche durchgeführt, um die Chlorameisensäureester von P3 zu erhalten. Diese sollten dann weiter mit Alkoholen und Phenolen umgesetzt werden. Die Umsetzung mit Phosgen, die sowohl durch Einführung von P3 in vorgelegtes Phosgen als auch durch Einleitung von Phosgen in eine Aufschlämmung von P3 in Tetra- oder Essigester durchgeführt wurde, führte zum Teil zur Bildung fester Körper, die in Bindungsmittel nicht mehr löslich waren. Die Versuche wurden eingestellt.

I. Untersuchung des hochsiedenden Rückstandes bei der Oxo-Reaktion (Dr. Meusel)

Bei der Destillation von rohen Oxo-Alkoholen aus einer schmalen Olefinfraktion bleibt immer ein hochsiedender Rückstand, der bis zu 20 % des gesamten Produktes ausmacht. Er zeigt eine beträchtliche OH-Zahl, enthält also höhermolekulare Alkohole.

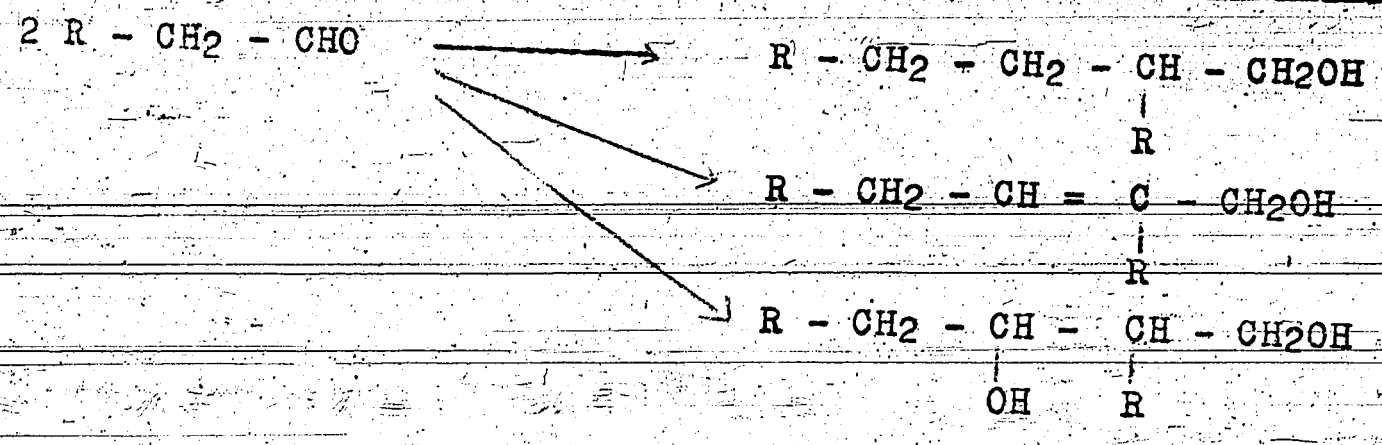
Die Aufgabe bestand nun darin, zu untersuchen, ob dieser hochsiedende Rückstand aus sekundären Alkoholen besteht, die dadurch entstanden sein könnten, daß zwei Olefinmoleküle mit je einem CO- und H_2-Molekül reagierten und so zunächst ein Keton ergaben, das dann zum sekundären Alkohol reduziert wurde.

$$2\ R - CH = CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow R - CH_2 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_2 - R$$

Die zweite Möglichkeit ist, daß eine Aldolkondensation zwischen zwei monomeren Aldehydmolekülen eingetreten ist. In diesem Falle müßten Diole mit einer primären und einer sekundären OH-Gruppe entstanden sein, von denen allerdings die sekundäre OH-Gruppe leicht abgespalten werden kann, wie bereits v. Braun (B. 67, 1696) fand, der beim Hydrieren von Aldehyden als Nebenprodukte folgende Verbindungen erhielt:

081

Aufgabe 813



Um primäre und sekundäre OH-Gruppen analytisch bestimmen zu können, mußte zunächst eine Methode ausgearbeitet werden, zur

Bestimmung höherer primärer Alkohole in Gegenwart von sekundären Alkoholen

Stephan (Journ.prakt.Chem. (2) 60 248 (1899)) fand, daß bei niederen Temperaturen, bei denen sich primäre Alkohole noch mit Phthalsäureanhydrid verestern lassen, sekundäre Alkohole bereits nicht mehr reagieren. Eine auf dieser Beobachtung fußende analytische Methode wurde an verschiedenen primären und sekundären Alkoholen ausprobiert. (Vorschrift bei mir erhältlich)

Testanalysen:-

Substanz	berechnet		gefunden	
	O.H.-Z. primär	O.H.-Z. sekundär + primär	O.H.-Z. mit Phthalsäureanhydrid	O.H.-Z. mit Essigsäureanhydrid
Propyl-Lauryl-Carbinol	0	231	6	219
C13-Oxo-Alkohol techn.	280	0	259	263
Diisopropyl-Carbinol techn.	0	483	0	428
Gemisch aus C13-Oxo-Alkohol + Diisopropyl-Carbinol	186+	310+	194	304

+berechnet auf Grund der gefundenen OH-Zahlen der Komponenten.

Das Hochsiedende, das bei der Oxosynthese aus C8 - C10-Olefin erhalten wurde, wurde im Vakuum destilliert, wobei eine größere Fraktion bei etwa 210 - 250°/10 mm erhalten wurde, was etwa dem Dimeren des C10-Alkohols entspricht. Diese ziemlich dickflüssige Fraktion wurde über den Borsäureester nochmals im Alkoholgehalt angereichert und dann analytisch untersucht. Es wurde gefunden:

O.H.-Z. mit Essigsäureanhydrid : 310 (prim. + sek.Alk.)
O.H.-Z. mit Phthalsäureanhydrid : 185 (prim. Alkohole)
O.H.-Z. (Ess. minus Phth.) : 125 (sekundäre Alk.)

Die theoretische Oh.-Z. für einen C19-Alkohol ist 197; für ein C20-Diol : 356.

0811

Die Ergebnisse bedeuten also, daß ein Diol vorliegen muß, bei dem eine OH-Gruppe primär, die andere sekundär ist. Damit ist nachgewiesen, daß zumindest ein Teil des hochsiedenden Rückstandes durch Aldolkondensation entstanden ist. Man muß allerdings beachten, daß von dem hochsiedenden Rückstand nur die Fraktion 210 - 250°/10 mm und davon wieder nur das mit Borsäure Abtrennbare untersucht wurde, was nur etwa 8 % des gesamten Rückstandes ausmacht.

II. Herstellung höherer Äther

Es wurden weitere Äther hergestellt, indem Alkohole mit Aluminiumalkoholaten zusammen im Autoklaven 12 Std. lang auf 320° erhitzt wurden.

Es wurden hergestellt:

Diisohexyläther (57 % Ausbeute)
Diisotridecyläther (20 % Ausbeute)
Diphenyläther (90 % Ausbeute)

Tiffeneau fand, daß man Diphenyläther mit 97 % Ausbeute durch thermische Ersetzung von Aluminiumäthylat erhalten kann.

$$2\ CH_3-O-\frac{Al}{3} \longrightarrow CH_3-O-CH_3 + \frac{1}{3}\ Al_2O_3$$

Da bei den höheren Äthern die Ausbeute von 50 % nicht erheblich überschritten wird, ohne daß hohen Umsatz, das auch hier die Aluminiumalkoholate untereinander reagieren, wird folgende Reaktion eintreten:

$$R-O-\frac{Al}{3} + R-OH \longrightarrow R-O-R + \frac{1}{3}\ Al(OH)_3$$

Diese Verhältnisse sollen noch untersucht werden.

Ferner wurde Glycerin mit Aluminiumalkoholaten umgesetzt, und zwar wurde Glycerin, bei Überschuß von Alkohol, mit Aluminiumäthylat, Aluminiumisopropylat und Aluminiumisobutylat (je 2 Mol Glycerin auf 2 1/2 Mol Aluminiumalkoholat).

Im Allgemeinen sind die Reaktionen folgende (Beispiel Aluminiumisobutylat):

I. $R-CH_2-CH_2-O-Al \longrightarrow R-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH + \frac{1}{3}\ H_2$

II. a) $R-CH_2-CH_2-O-Na + R-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow R-CH-COO-Na + 2\ H_2$
CH_2-CH_2-R

II. b) $R-CH_2-CH_2-O-Na + R-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow R-CH_2-COONa + \frac{1}{2}\ (R-CH_2-CH_2)_2 + 2\ H_2$

Es wurde versucht, eine OH-Gruppe des Glycerins mit Aluminiumalkoholaten umzusetzen, was jedoch nicht gelang. Es bilden sich vielmehr bereits bei gewöhnlicher Temperatur Polyglycerine (?) und Aluminiumhydroxyd fällt aus. Das Glycerin war vor den Versuch durch zweimaliges Destillieren wasserfrei gemacht.

III. Rosenriechstoff aus Dimethylhexadien ("Rosenalkohol")

"Rosenalkohol" wurde nochmals über den Borsäureester gereinigt, scharf fraktioniert und die OH.-Zahl bestimmt. Ferner wurde als Acetat sein Molekulargewicht bestimmt. Die Zahlen wurden mit den theoretischen bzw. Literaturdaten von n-C9-Alkohol und n-C10-Alkohol verglichen:

Substanz	Kp	OH.-Z.	Mol.Gew.
"Rosenalkohol"	220 - 223	368	152
n-C9-Alkohol	213	390	144
n-C10-Alkohol	230	355	158

Während die OH.-Zahl eher auf einen ve unreinigten C9-Alkohol hindeutet, läßt der viel genauer bestimmbare Siedepunkt auf einen C10-Alkohol schließen. Dieser müßte so entstanden sein, daß ein zunächst entstandenes C10-Diol einseitig weiter hydriert worden ist. Auffällig ist, daß isoliertes reines C10-Diol unter den gleichen Bedingungen nicht zum Monol weiterhydriert wird.

Von Wolfen wurde Auskunft eingeholt über den Höchstpreis, der im Frieden für den Rosenalkohol gezahlt würde. Da der Gestehpreis unter RM 2,- liegen müßte, kommt eine Herstellung im Frieden nicht in Frage.

IV. Produktstudien

a) Mittelöl aus der Hydrierung wurde für Zwecke der Alkoholgewinnung nach dem Oxo-Verfahren untersucht. Es enthält ~ 30 % Phenole, die zunächst entfernt wurden. Das entphenolierte Produkt enthält 28 % Olefine nach der Jodzahl, jedoch nur 14 % oxierbare Olefine.

b) Oxierung von Dimethallylsulfid und Dimethallyläther

Von Dr.Striegler hergestelltes Dimethallylsulfid und Dimethallyläther wurden auf ihre Oxierbarkeit geprüft. Es wurde erwartet, daß sich hier das Diol in höherer Ausbeute bildet, als beim Dimethylhexadien, weil das Schwefel- bzw. Sauerstoffatom verhindert, daß die Doppelbindungen zum konjugierten System wandern können. Beide Stoffe reagieren jedoch in Cyclohexan gelöst bei den üblichen Oxo-Bindungen in völlig undurchsichtiger Weise.

Der Siedepunkt der Reaktionsprodukte stieg von 100° gleichmäßig bis auf 400° an, und jede Fraktion wies nur eine äußerst kleine OH.-Zahl auf.

V. Herstellung von Olefinen

Erhitzt man Mepasin mit Schwefel auf etwa 200°, so entsteht H_2S. Nach 50-stündigem Erhitzen von 1 kg Mepasin (260 - 280°) mit 30 g Schwefel waren etwa 70 % des Schwefels in H_2S verwandelt. Das Öl wurde destilliert, zeigte aber keine Jod-Zahl.

Als einmal nur 100 g Mepasin mit 3 g Schwefel nur 1 Std. lang erhitzt wurden, ergab sich eine Jodzahl von 16. Es muß also die Erhitzungsdauer verkürzt werden. Der Versuch soll so wiederholt werden, daß das Produkt langsam durch einen Ofen geleitet wird und sich so nur kurze Zeit in der heißen Zone befindet.

VI. Est[illegible]drierung

Mit [illegible]blick auf die Hydrierung von Estern [illegible] Synolprodukten wurden zu[illegible]st Modellversuche mit reinem C_{14}-[illegible]elöst in Nepasin unter-[illegible] um Kontaktstudien zu treiben.

[illegible] wurde eine größere Zahl Kon[illegible] anfänglich 80 - 95 % de[illegible]er bei Temperaturen zwischen 200 [illegible] zu Alkoholen hydrieren jedoch meist nach kürzeste[illegible] nachlassen. Z.B. verhält sich auch der BBE-[illegible]rungskontakt Nr. 1930 konnte auf [illegible]thanolnachhydrie-Belastung eine etwa 92 %ige Ausbeute er[illegible] werden. Nach 8 Tagen wur-de der Versuch abgebrochen, ohne daß der [illegible]takt erschöpft gewesen wäre.

VII. Aufhellung von Synolrückständen

Von Dr.Reisinger durch Behandlung mit T[illegible] vorgebleichte und von Diesen befreite Synolrückstände wurden mit [illegible]r-Kontakten im Autoklaven vorsichtig hydriert und dabei schöne [illegible]dukte erhalten.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes [illegible] immer Schwierigkeiten. Dr.Sekart hat sich in einer Besprec[illegible]t erklärt, an der Ausar-beitung einer brauchbaren [illegible].

Weichmacher (Dr.Ballau[illegible]

Chlorkohlensäureester

Bei der Herst[illegible] höheren Alko-holen neben [illegible]en Dialkylcar-bonat erhalten[illegible]sgeschwindig-keit zur Bi[illegible]bonaten und wasserhinder[illegible] zum Ziele. Nach Ansatz von [illegible]oholen durch Erhöhung der [illegible]atur. Der Schutz des Verfahrens [illegible] auch höhere Alkoho-le geplant. Chlorkohlensäureester aus C7-C9-[illegible] wurden zur Her-stellung von Weichmachern an Dr.Falkenberg gesandt.

Dicarbonsäure-Ester und -halbester

Weil die Herstellung des Oxalsäurehalbesterchlorides mit [illegible]-Alkyl-rest, wegen der Zersetzlichkeit dieser Verbindungen nicht gelang, wurde Oxalsäure-decyl-phenylester, Decyl-Äthylester (als Zwischenprodukt) durch Umsterung hergestellt und zusammen mit Oxalsäurediäthylester an Dr.Falkenberg gesandt, ebenso das Chlorid aus Adipinsäuremonobutylester (iso). Das Gemisch der leichtlöslichen Dicarbonsäuren aus der Adipin-säurefabrik wurde untersucht und darin bisher hauptsächlich Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure gefunden.

Ferner wurde Sorbinchlorid mit C10-Chlorameisensäureester entsprechend seiner OH-Zahl (do = 50) umgesetzt und Dr.Falkenberg zur Ausprüfung als Weichmacher übergeben.

Versuche zur Anlagerung von [illegible]säure an Olefine wurden begonnen und bisher nur Spuren von Nitril [illegible] erhalten, die Hauptmenge der Blausäure war polymerisiert. Es ist [illegible], die Polymerisation durch Verwendung saurer Kontakte zu verhindern.

Oxo-Arbeiten

Benzin aus Michael-Synthese 100-200° wurde untersucht. Der Siedebeginn liegt bei 70°, ca. 50 % gehen bis 120° über, in diesem Bereich enthält es ca. 75 % der Alkohole und Carbonylverbindungen, die Olefine sind über dem Siedebereich gleichmäßig verteilt. Das Produkt enthält ca. 40 % Olefine "C9". Ungefähr 90 % der Olefine ließen sich nach Oxo umsetzen.

VI. Esterhydrierung

Mit Hinblick auf die Hydrierung von Estern in Synolprodukten wurden zunächst Modellversuche mit reinem C14-Ester gelöst in Mepasin unternommen, um Kontaktstudien zu treiben.

Untersucht wurde eine größere Zahl Kontakte, die anfänglich 80 - 95 % der Ester bei Temperaturen zwischen 200 und 300° zu Alkoholen hydrieren jedoch meist nach kürzester Zeit sehr stark an Aktivität nachlassen. Z.B. verhält sich auch der BBE-Kontakt so. Mit dem Methanolnachhydrierungskontakt Nr. 1930 konnte auf längere Zeit bei 250° und einfacher Belastung eine etwa 92 %ige Ausbeute erzielt werden. Nach 8 Tagen wurde der Versuch abgebrochen, ohne daß der Kontakt erschöpft gewesen wäre.

VII. Aufhellung von Synolrückständen

Von Dr.Reisinger durch Behandlung mit Tonsil vorgebleichte und von diesen befreite Synolrückstände wurden mit Ba-Cu-Cr-Kontakten im Autoklaven vorsichtig hydriert und dabei schöne helle Produkte erhalten.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes macht noch immer Schwierigkeiten. Dr.Eckart hat sich in einer Besprechung bereit erklärt, an der Ausarbeitung einer brauchbaren Methode zu arbeiten.

Weichmacher (Dr.Hallaus)

Chlorkohlensäureester (I)

Bei der Herstellung von Chlorkohlensäureestern wurden aus höheren Alkoholen neben sehr wechselnden Ausbeuten an I größere Mengen Dialkylcarbonat erhalten, weil bei niederer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist. Auch der Zusatz von Pyridin bzw. Carbonaten und wasserbindenden Mitteln nach DRP 251 605 führte nicht zum Ziele. Nach Ansatz von A-Kohle gelang die Herstellung bei C7-C9-Alkoholen durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur. Der Schutz des Verfahrens ist nach Ablehnung der Versuche auf noch höhere Alkohole geplant. Chlorkohlensäureester aus C7-C9-Alkoholen werden zur Herstellung von Weichmachern an Dr.Falkenberg gesandt.

Dicarbonsäure-Ester und -halbester

Weil die Herstellung des Oxalsäurehalbesterchlorides mit höheren Alkylrest wegen der Zersetzlichkeit dieser Verbindungen nicht gelang, wurde Oxalsäure-decyl-phenylester, Decyl-Äthylester (als Zwischenprodukt) durch Umesterung hergestellt und zusammen mit Oxalsäuredioctylester an Dr.Falkenberg gesandt, ebenso das Chlorid aus Adipinsäuremonobutylester (iso). Das Gemisch der leichtlöslichen Dicarbonsäuren aus der Adipinsäurefabrik wurde untersucht und dann bisher hauptsächlich Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure gefunden.

Ferner wurde Vorölchlorid mit C10-Chlorameisensäureester entsprechend seiner OH-Zahl (40 - 50) umgesetzt und Dr.Falkenberg zur Ausprüfung als Weichmacher übergeben.

Versuche zur Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Olefine wurden begonnen und bisher nur Spuren von Nebenprodukten erhalten, die Hauptmenge dem Blausäure war polymerisiert. Es ist gelungen, die Polymerisation durch Verwendung saurer Kontakte zu verhindern. -

Oxo-Arbeiten

Benzin aus Michael-Synthese 100-200° wurde untersucht. Der Siedebeginn liegt bei 70°, ca. 50 % schon bis 120° über, in diesem Bereich enthält es ca. 75 % der Alkohole und Carbonylverbindungen, die Olefine sind über dem Siedebereich gleichmäßig verteilt. Das Produkt enthält ca.40 % Olefine "Cn". Ungefähr 90 % der Olefine ließen sich nach Oxo umsetzen.

0811

Mittelöl aus Michael-Synthese 200 - 300°

Bis 290° gehen nur 55 % über, ca. 90 % der Alkohole befinden sich in dieser Fraktion, während die Esterzahlen mit steigendem Siedepunkt zunehmen, nehmen die Jodzahlen stetig ab. Das Produkt enthält ca. 25 % Olefine C_{13}, davon sind ca. 90 % nach Oxo umsetzbar. Dabei erhöhte sich bei der üblichen Hydrierung trotz der hohen Hydrierungstemperatur von 9,5 mV die Esterzahl auf 40 und es wurde deshalb versucht, Ester katalytisch zu Alkoholen zu hydrieren. Ein Ba-Cu-Cr-Kontakt ergab Ausbeuten bis 90 %, war jedoch von geringer Lebensdauer. Dr.Meusel, der ähnliche Ergebnisse mit widerstandsfähigen Kontakten erhielt, wird die Esterhydrierungsversuche fortsetzen.

081

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen.

Wa.

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemaßmer, Berg, Meusel, Ballaus (seit 14.9.42)

2523 - 75
30/9.06 h

Stand am 1. Oktober 1942

I. Verfahrensausarbeitung (Dr.Gemaßmer)

1. Produktstudien im Labormaßstab

Estnisches Schieferöl wurde von Dr.Barkow in mehrere Fraktionen geschnitten. Die einzelnen Fraktionen folgenden Operationen unterworfen.

a.) Benzinfraktion 70 - 200°C wurde ohne Vorreinigung oxiert, wobei sich 40 - 45 % in sauerstoffhaltige Produkte überführen ließen. Die Reaktionstemperatur für die Oxierung mußte auf etwa 190° gesteigert werden, um den optimalen Umsatz zu erzielen. Durch den hohen Schwefelgehalt von 0,9 % gelang die Hydrierung nicht vollständig. Die durch Oxierung erhaltenen Alkohole haben keinen unangenehmen Geruch mehr.

b.) Mittelölfraktion 230 - 340°C

Das Produkt erweist sich sowohl für die Oxierung als auch für die Sulfierung mit verschiedenen Sulfierungsmitteln als unbrauchbar. Durch den hohen Gehalt an stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Verbindungen verändern sich alle daraus hergestellten Produkte an der Luft rasch unter starker Dunkelfärbung. Die Sulfierungsprodukte sind auch sehr dunkel und lassen sich bestenfalls zu technischen Emulgatoren oder Spaltern für Öle verwenden.

Wird das Öl jedoch durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Lauge raffiniert, so bleiben alle Umsetzungsprodukte hell und dunkeln nicht nennenswert nach. Weniger als 20 % des raffinierten Öles sind unter den Bedingungen der Oxo-Reaktion umsetzbar. Die eingehenden Untersuchungen sind noch im Gange. Ebenso sind weitere Versuche mit anderen Fraktionen und mit durch SO_2-Butan raffiniertem Öl in Arbeit. Über das gesamte Ergebnis wird gesondert berichtet werden.

Benzin und Mittelöl aus der Michaelsynthese

Je eine Faßprobe Benzin und Mittelöl aus der Michaelsynthese in Ludwigshafen langten in der Berichtszeit ein und wurden analytisch untersucht. Die Umsetzungen im Labormaßstab wurden von Dr.Ballaus übernommen.

Abscheidung des Oxo-Kontaktes durch Zentrifugieren

Zur eindeutigen Klärung der Frage, inwieweit die Abtrennung des Kontaktes durch Zentrifugieren statt durch Filtration erfolgen kann, wurden einige Versuchsreihen durchgeführt. Die Ergebnisse, die sich im wesentlichen mit früheren Versuchen deckten, zeigten kurz zusammengefaßt folgendes Ergebnis:

a.) Frisch eingesetzter Kontakt läßt sich mühelos durch Zentrifugieren vollständig aus dem Öl abtrennen.

b.) Längere Zeit im Gebrauch stehender Kontakt läßt sich nicht vollständig abtrennen. Die zentrifugierte Lösung bleibt dunkel und enthält kolloidal verteilte Kontaktreste, die sich durch Filtration nicht abtrennen lassen. Die Abtrennung dieser kolloidal verteilten Kontaktreste kann jedoch nach Zusatz von Bleicherde u.a. durch Filtration erfolgen. Die im Öl verbleibende Kontaktmenge nach der Zentri-

fugierung konnte gravimetrisch nicht durchgeführt werden. Durch Kobaltbestimmung in der zentrifugierten Lösung wurde gefunden, daß selbst bei 10 Minuten Zentrifugierzeit mit 4000 Touren noch 0,316 g Kobalt im Liter Öl, das sind ca. 3 % des im Kobalt enthaltenen Kobaltmetalls, vorhanden sind.

Produktstudien in der Oxo-Anlage Me 458 a

In der Berichtszeit wurden in der Oxo-Anlage nachfolgende Produkte im Chargenbetrieb (Autoklavenprinzip) gefahren und nach der Untersuchung an die interessierten Stellen weitergeleitet.

M4-Olefin wurde in mehreren Chargen durchgesetzt. Es konnten 50 % umgesetzt werden. Proben des Rohanfalls und des durch Destillation angereicherten C13/C15-Alkohols wurden an Dr.Zorn bemustert.

M4-Olefin Polymerisationsrückstand
Der bei der Destillation des rohen M4-Olefins verbleibende höhersiedende Rückstand wurde oxiert. Eine Umsetzung gelang trotz Steigerung der Oxo-Reaktionstemperatur bis auf über 190° nur in verschwindendem Maße, so daß dieses Produkt als Rohstoff für die Oxo-Synthese ausscheidet.

Triisobutylen wurde in einem Versuch umgesetzt. Es gelang, etwas über 40 % umzusetzen. Proben gingen an Dr.Zorn.

Tetraisobutylen wurde ebenfalls in einer Charge umgesetzt, wobei es gelang, 25% des Einsatzproduktes umzusetzen. Das aus dem C17-Alkohol hergestellte Sulfat eignet sich als Waschmittel und liegt dabei zwischen den Werten, die bei den Sulfaten aus C14- und C16-Oxo-Alkohol aus Krackolefin gefunden wurden.

Polymerbenzin
Es gelang, in zwei Versuchen ca. 60 % des Produktes in Alkohole überzuführen. Proben wurden an die Kunststoffgruppe (Dr.Braun) zur Herstellung von Palatinolen bemustert.

Rumänisches Kracköl von Astra-Romana wurde in mehreren Chargen umgesetzt. Trotz des Schwefelgehaltes des Produktes von 0,25 % gelang die Hydrierung bei diesen Chargen praktisch vollständig. Ca. 15 % des Einsatzproduktes konnten umgesetzt werden. Genaue Untersuchungen der Reaktionsprodukte sind noch im Gange.

Rumänisches Kracköl von Romana-Americana wurde gleichfalls in einigen Chargen eingesetzt, wobei es sich gleich verhielt, wie das Öl von Astra-Romana. Nur ca. 12 % waren umsetzbar.

Die Versuche mit rumänischem Kracköl werden demnächst in kontinuierlicher Fahrweise weitergeführt werden.

Kontinuierlich gefahrene Versuche in Me 458 a

In der Berichtszeit wurden außer der Beendigung des Versuches mit 25 m³ Gelböl, über den schon im letzten Tätigkeitsbericht vom 1.8.1942 berichtet wurde, nachfolgende Produkte gefahren:

Diisobutylen
Ca. 15 m³ Diisobutylen wurden im Schalenofen kontinuierlich oxiert und nachfolgend kontinuierlich hydriert. Es zeigte sich die interessante Tatsache, daß die Oxo-Reaktionstemperatur wesentlich höher gehalten werden mußte, als es bei Krackolefinen der Fall ist. Die günstigste Temperatur wurde mit 145 - 150°C ermittelt. Der Umsatz erreichte hierbei 77 %, bezogen auf Einsatzprodukt. Die erneute Oxierung des durch Destillation abgetrennten unumgesetzten Vorlaufes brachte nur einen unbedeutenden Erfolg. Die Hauptmenge des reinen Alkohols wurde an Dr.Zorn geliefert. Der nicht umgesetzte Vorlauf wurde vollständig aufhydriert und soll ausgeprüft werden, um festzustellen, ob er als Isookten einsetzbar ist. Die Produktverluste waren infolge des Fehlens einer Kühlung des Produktentspannungsgases ziemlich hoch.

Aufgabe 813

Neutralöl 200 - 300°C aus Karbonsäurefabrik

14 m³ Neutralteil aus der Karbonsäurefabrik wurden so wie das Diisobutylen kontinuierlich durchgesetzt. Als optimale Temperatur für die Oxo-Reaktion erwies sich 150°C. Die Umsetzung gelang zu ca. 50 - 55 %, berechnet auf Gesamteinsatzprodukt. Der Rohanfall wurde destilliert und in mehrere Fraktionen geschnitten. Die Fraktionen sollen von Dr. Zorn untersucht werden, um die Eignung als Esterölkomponenten feststellen zu können.

Neutralteil 160 - 200°C aus der Karbonsäurefabrik

9 m³ dieses Neutralteiles wurden nach erfolgter Dehydratisierung und Destillation kontinuierlich umgesetzt. Die Dehydratisierung war bei diesem Produkt in Me 13 a nur unvollständig gelungen, so daß sich keine einwandfreien Aussagen machen lassen. Die Untersuchung soll wiederholt werden.

Filtration

Durch sorgfältige Bedienung ist es nunmehr gelungen, mehr als 200 Chargen durch ein Filter zu filtrieren, ehe die Kerzen gewechselt werden brauchen. Dies entspricht einer Menge von ca. 30 m³ pro Filter oder 2,5 m³ pro Filterkerze. Durch Waschen der gebrauchten Filterkerzen mit Benzin, Methanol und Salzsäure gelang es, einen guten Teil derselben wieder voll gebrauchsfertig zu machen.

Kohlenoxydangriff im Oxo-Ofen

Der Oxo-Ofen zeigte nach ungefähr 1/2 jähriger Laufzeit einen sehr augenfälligen CO-Angriff. Der CO-Angriff zeigte sich besonders in den nur mit Gas in Berührung stehenden oberen Teil des Ofens. Die Oberfläche des Deckels und der Ofenwand zeigten Anfressungen, die parallel zur Bearbeitungsrichtung des Hochdruckrohres verliefen. In den Ofen wurden Materialprüfungsproben eingehängt. Ein Teil der angegriffenen Flächen wurde mit Wasserglas bestrichen, um zu sehen, ob dadurch eine Schutzschicht gegen weitere Korrosion erreicht wird.

Umbau des Hydrierofens

Der Hydrierofen wurde, nachdem sich der Oxierungsofen als Schalenofen so gut bewährt hat, ebenfalls als Schalenofen ausgebaut. Das Volumverhältnis Schale zu Kern wurde wie 60 : 40 gewählt.

Abscheidungen im Hydrierofen

Beim Ausbau des Hydrierofens zeigte es sich, daß der Ofen an der Innenseite des Hochdruckmantels eine bis zu einigen Zentimetern starke Kruste angesetzt hatte. Die Kruste am Ofenmantel haftete sehr fest und zeigte deutlich Schichtstruktur. Die Analyse dieser Kruste ergab 93 % Kobalt und 3,5 % Eisen und bestand demnach praktisch nur aus Metall. Auch die nicht von außen geheizten Teile, wie Thermohülse und Standmeßrohr zeigten einen Ansatz, der jedoch nicht so fest anhaftete. Die Ursache dieses Ansatzes scheint nicht nur der wechselnden Standhöhe des Ofens und dadurch verbundenen Antrocknens von Kontaktresten zurückzuführen zu sein, sondern in erster Linie auf eine bevorzugte Karbonylreduktion an der Wand. Eine ähnliche Metallabscheidung wurde auch in den heißen Rohrleitungsteilen beim Methanisierungsofen festgestellt.

II. Weiterverarbeitung von Oxo-Produkten (Dr. Berg)

1) Herstellung von Alkoholsulfaten

a) Versuche in Me 244

Die Sulfierung eines Oxoalkohol-Kohlenwasserstoffgemisches (aus einem Krackolefinband C11 - C17 hergestellt) mit Chlorsulfonsäure ergab nach Neutralisation in einer alkalischen methanolischen wäßrigen Lösung (Wasser : Methanol = 1 : 1) Alkoholsulfatlösungen (mit 10 % Alkoholsulfat), aus denen die Hauptmenge des Neutralöles infolge Auftreten einer beträchtlichen Zwischenschicht nur schwierig abgetrennt werden konnte. Die Ursache für das Auftreten dieser Zwischenschicht war Eisenhydroxyd, dessen Vorhandensein auf schadhafte Auskleidung des Rührbehälters für die Sulfierung zurückzuführen ist. Da die Entfernung des mit Kohlenwasserstoff behandelten

feinen Eisenhydroxydniederschlages durch Filtration bzw. Zentrifugieren nicht durchführbar war, wurde die Sulfierung in einem größeren Glasgefäß, in welchem 20 - 30 kg eingesetzt werden konnten, durchgeführt. Die bei der Sulfierung mit Chlorsulfonsäure entstehende Salzsäure wurde fortlaufend abgesaugt. Die Neutralisation des Sulfierungsproduktes erfolgte in einem Steinzeugbehälter. Durch diese Maßnahmen wurde das Auftreten der Zwischenschicht fast vollständig vermieden und die Abtrennung der Hauptmenge des Neutralöles konnte gut erfolgen.

Die Extraktion wurde diskontinuierlich durchgeführt. In einem Turbomischer wurde Benzin und Alkoholsulfatlösung im Volumverhältnis 1 : 2 kontinuierlich gemischt und in einem Absitzbehälter getrennt. Eine zweimalige Extraktion erwies sich als ausreichend. Das im trocknen Alkoholsulfat noch vorhandene Neutralöl (1 - 2 %) bestaht vorwiegend aus Fettalkoholen, die von dem bei der Sulfierung nicht umgesetzten kleinen Anteil stammen. Die Sulfierung erfolgt bei 10 - 15 % Überschuß an Chlorsulfonsäure mit etwa 90 - 95 % Ausbeute.

Die Eindickung der Seifenlösung in der Eindampfschlange konnte bisher nicht befriedigend durchgeführt werden. Es war bisher nicht möglich, die Temperatur genau einzuhalten. Bei zu niedriger Temperatur konnte das Schäumen im Trennbehälter nicht vermieden werden, bei zu hoher Temperatur trat dagegen teilweise Zersetzung ein. Durch Einbau eines gesteuerten Dampfdruckregulierventils soll die Einhaltung genauer Versuchsbedingungen ermöglicht werden.

Es wurde auch versucht, die Seifenlösung in einer Blase einzudampfen. Durch Halten eines niedrigen Standes des Blaseninhaltes (unterhalb des Ölstandes des Heizbades) und fortlaufendem Nachfüllen der methanol-wäßrigen Alkoholsulfatlösung in gleicher Menge als übergetrieben wurde, konnten die Lösungen ohne Schäumen gut eingedickt werden. Die erhaltenen eingedickten Alkoholsulfatlösungen (ca. 30 % Alkoholsulfat), die in der Kälte von syrupöser Konsistenz sind, ließen sich mit Hilfe eines Vakuumwalzentrockners gut trocknen.

b) Herstellung von I.G.-Waschmitteln aus Oxo-Alkoholsulfaten

Es wurden Waschmittel auf Basis Oxo-Alkoholsulfat von einem Oxo-Alkoholgemisch (aus Krackolefin) $C_{12} - C_{18}$, $C_{13} - C_{18}$ und $C_{14} - C_{18}$ hergestellt. Die Alkoholsulfate wurden mit Natriumsulfat bzw. Soda auf 40 % waschaktive Substanz eingestellt. Natriumsulfat bzw. Soda wurde in die eingedickte Alkoholsulfatlösung eingerührt. Der erhaltene Brei ließ sich auf dem Vakuumwalzentrockner gut zu einem Pulver verarbeiten. Die hergestellten Waschmittel wurden bei der THK, C.K. und Waro angemeldet.

c) Versuche im Labor zur Abtrennung von Neutralöl

Die Abtrennung unsulfonierter Bestandteile aus Sulfierungserzeugnissen wurde nach O.Z. 13 533 versucht.

Danach soll die Abtrennung dadurch ermöglicht werden, daß unter Ausschluß von Wasser das Sulfierungserzeugnis mit organischen Basen neutralisiert wird. Dabei entstehen zwei Schichten, von denen die obere aus unsulfonierten Anteilen und überschüssiger Base besteht, die untere dagegen aus dem flüssigen Sulfonat neben etwas freier organischer Base bestehen soll. Es wurde C12 - C18-Oxo-Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch mit Chlorsulfonsäure sulfiert und mit Triäthylamin nach Angabe der O.Z. 13 533 neutralisiert. Es traten nach der Neutralisation zwei Schichten auf, die sich leicht trennen ließen. Zur Untersuchung der unteren Schicht wurde mit NaOH (50 %ig) das Aminsalz in das Natriumsalz des Sulfonsäureesters übergeführt und durch Extraktion mit Pentan noch vorhandenes Neutralöl ermittelt. Es wurde festgestellt, daß noch beträchtliche Mengen Neutralöl vorhanden waren.

Es geht somit die Trennung von unsulfierbaren Anteilen nach der in obiger O.Z. angegebenen Arbeitsweise nur unvollständig vor sich. Mit Diisobutylamin (das anstelle von Triäthylamin verwendet werden sollte) war diesangegebene Arbeitsweise nicht durchführbar, da infolge zu hoher Viskosität des entstandenen Sulfonates eine Ausbildung von zwei Schichten nur unvollständig eintrat und eine Trennung nicht möglich war.

2. Herstellung von Chlorameisensäureester

Für die Herstellung von Weichmachern wurde als Zwischenprodukt der Chlorameisensäureester von einem Hexylalkohol, einem Alkoholgemisch C7 - C9 aus dem Isobutylöl und einem C14/C15 Oxo-Alkoholgemisch hergestellt. Von dem Hexylalkohol wurden 1,7 kg, von dem C7 - C9-Alkoholgemisch 1 kg und von dem C14/C15-Oxo-Alkoholgemisch 1 kg zur Weiterverarbeitung an Dr.Falkenberg abgegeben.

Die Produkte wurden durch Einführen der betreffenden Alkohole in vorgelegtes Phosgen bei -10 bis 0°C hergestellt. Phosgen wurde in 50 %igem Überschuß angewandt. Bei Einsatz eines reinen n-Butylalkohols wurde ermittelt, daß die Umsetzung mit Phosgen mit 90 - 95 %iger Ausbeute an reinem Chlorameisensäureester erfolgt. Auch die höhermolekularen Alkohole hatten sich, da sie fast die theoretische Gewichtszunahme nach der Reaktion mit Phosgen aufwiesen, weitgehend umgesetzt. Die Darstellung des Chlorameisensäureesters des Methylalkohols gelang jedoch nur mit schlechten Ausbeuten.

Es wurde auch begonnen, die Umsetzungsprodukte mit Phosgen analytisch zu untersuchen. Die Herstellung der Chlorameisensäureester wird von Dr.Ballaus weitergeführt.

3 Herstellung von Aryl-Alkylkarbonat

Der Chlorameisensäureester eines Nonylalkohols (aus C8-Krackolefin durch Oxo-Reaktion erhalten) sollte mit Phenol kondensiert werden, um zu brauchbaren Weichmachern zu gelangen. Der Chlorameisensäureester des Nonylalkohols wurde durch Einleiten von Phosgen in Nonylalkohol bei 15°C hergestellt. Die Kondensation selbst wurde, da die direkte Umsetzung mit Phenol bzw. mit Phenolat in wäßriger Lösung vorläufig mißlang, in äthylalkoholischer Na-Phenolatlösung (1 Teil 50 %iger wäßriger Natronlauge und 2 Teilen Äthylalkohol) durchgeführt. In den vorgelegten Chlorameisensäureester wurde die alkoholische Phenolatlösung unter Rühren zugesetzt. Zur Entfernung von entstandenem Kochsalz mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Nach Anfall eines Vorlaufes von 23 % wurden innerhalb 10° 65 % einer Fraktion erhalten, die Dr.Falkenberg zur Ausprüfung für den Einsatz als Weichmacher übersandt wurde. Der Rückstand betrug 12 %.

Die Ausprüfung ergab eine außerordentliche Kältefestigkeit (-39°C), aber eine zu große Flüchtigkeit. Durch Veränderung der Alkoholkomponente einerseits (höhermolekulare Alkohole oder Alkohole anderer Herkunft) oder der Phenolkomponente andererseits (Phenolhomologe) soll versucht werden, die hohe Flüchtigkeit herabzusetzen. Die Versuche werden von Dr.Ballaus und Dr.Falkenberg fortgesetzt.

4. Isomerisierungsversuche (gemeinsam mit Dr.Asinger)

In Ergänzung früherer Versuche wurde ein Dodecylen mit endständiger Doppelbindung in Anwesenheit von Kobaltkarbonyl und 75 Atm Kohlenoxyd bei 100°C behandelt. Es trat auch bei dieser Temperatur eine Verschiebung der Doppelbindung ein, die aber im Vergleich zum Versuch bei 150° nur sehr geringfügig war.

III. Verfahrensausarbeitung und Weiterverarbeitung der Oxo-Produkte (Dr.Meusel)

1. Hydrierung von oxierten schwefelhaltigen Krackölen

Rumänische Kracköle wurden der Oxo-Reaktion unterworfen (Dr.Gemaßmer) oder modellmäßig mit Aldehyden versetzt und anschließend die Aldehyde mit schwefelfesten Kontakten im Kleinofen zu Alkoholen hydriert. Der Wolframsulfid-Nickelsulfid-Kontakt Nr. 3076 führt bei 2facher Belastung bei 190°C glatt die Aldehyde in Alkohole über und hat nach 4 wöchiger ununterbrochener Betriebsdauer kaum an Wirksamkeit verloren. Um nicht auf die im Krieg knappen Metalle Wolfram u. Nickel angewiesen zu sein, wurden andere Metallsulfide als Kontakte ausprobiert. Es ergab sich, daß Zinksulfid und Eisensulfid, das mit Kaliumsulfid aktiviert war, ebenfalls geeignet sind. Es sind allerdings wesentlich höhere Temperaturen erforderlich, nämlich 300° bei Zinksulfid und 360° bei Eisensulfid. Auch bei diesen hohen Temperaturen wurden die gesamten Aldehyde als Alkohole wieder gefunden.

Ferner wurde der Verbleib des Schwefels untersucht. Es ergab sich, daß bei der Temperatur, bei der die beste Alkoholausbeute erzielt wurde, der Schwefel praktisch vollständig im Öl verbleibt, während in den Entspannungsgasen nur etwa 2 % des ursprünglich vorhandenen Schwefels gefunden wurden.

2. Entfernung des Schwefels aus Krackölen

Um oxierte rumänische Krackröle sofort anschließend mit dem gleichen für die Oxo-Reaktion benutzten Fischer-Kontakt zum Alkohol hydrieren zu können, wurde begonnen, nach den verschiedensten Verfahren den Schwefel aus den noch nicht umgesetzten Krackölen zu entfernen.

Die Hauptschwierigkeit liegt dabei darin, daß die Olefine bei der Entschwefelung erhalten bleiben müssen, was bei den meisten Verfahren nicht oder nur zum Teil der Fall ist.

3. Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden

Der von Ludwigshafen gelieferte Kupferchromit-Bariumkontakt BBE, der bereits bei 160 - 200° hydrieren soll, wurde als Dehydrierkontakt für die Herstellung höherer Aldehyde ausprobiert. Es wurde jedoch gegenüber den früher erprobten Kontakten kein Fortschritt erzielt, in sofern, als eine Dehydrierung auch hier erst bei wesentlich höherer Temperatur stattfindet und dann ein großer Teil des Aldehyds polymerisiert.

4. Herstellung höherer Äther

Es sollte durch Aufspaltung eines Al-Alkoholats mit einem höheren Alkohol ein höherer Äther hergestellt werden, nach der Gleichung:

$$RO\frac{Al}{3} + HO \cdot R = \frac{Al}{3} - OH + R - O - R$$

C9-Aluminiumalkoholat wurde zusammen mit der molaren Menge C9-Alkohol im Autoklaven erhitzt. Ein überraschendes Ergebnis wurde gefunden, als einmal 20 Std. lang auf 300° erhitzt war.

Das gesamte Aluminium war als Hydroxyd ausgefallen. Dabei war nur ganz wenig C9- und C18-Olefin entstanden. Ferner war fast kein C9-Alkohol mehr vorhanden. Dagegen gingen bei der Destillation über 50 % des Produktes bei etwa 300°C über. Diese Fraktion enthielt in ganz geringen Mengen den dimeren Alkohol, im wesentlichen aber den Di-nonyläther. Er ist in Phosphorsäure-Schwefelsäure zu 98 % löslich, zeigt keine Jod- und keine Esterzahl und besitzt den richtigen Sauerstoffgehalt.

5. Aufhellung des Synolrückstandes über 400°C

Synolrückstand wurde mit verschiedenen Hydrierkontakten in Decalin und Triisobuten als Lösungsmittel im Autoklaven vorsichtig hydriert. Es wurde gefunden, daß man eine wesentliche Aufhellung erzielen kann, ohne daß der Alkoholgehalt darunter leidet. Ein völlig weißes Produkt ist jedoch nur erhältlich gewesen, wenn so strenge Bedingungen gewählt waren, daß auch die OH-Gruppen angegriffen wurden.

Schwierigkeiten bildet die Bestimmung der OH-Zahl in solchen schwerlöslichen Stoffen, weil stets Essigsäure eingeschlossen wird, und so ein viel zu hoher Alkoholgehalt vorgetäuscht wird.

Durch Anwendung von Triisobuten als Lösungsmittel und Titration mit alkoholischer Lauge konnten diese Schwierigkeiten behoben werden.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen

Aufgabe : 813 Le

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemassmer, Berg, Meusel

2523-76 h
3/9.06

Stand am 1. August 1942

I. Verfahrensausarbeitung (Gemassmer)

1.) Kleinversuche mit fest angeordnetem Kontakt

Die Kontaktstudien für Ausprüfung von Festkontakten für Oxo-Reaktion wurden eingestellt, um in den Öfen Hydrierversuche mit sulfidischen Kontakten zur Verarbeitung von schwefelhaltigen Einsatzprodukten durchzuführen (Dr.Meusel). Außerdem wurde mit Hydrierversuchen mit B.B.E.-Kontakt aus Ludwigshafen (Cu-Chromit) begonnen, Aufhydrierung von hochsiedenden Rückständen, die eine erhebliche V.Z. aufweisen.

2.) Kleinversuche mit gasförmigen Olefinen

Wurden wegen der Vordringlichkeit obiger Aufgaben eingestellt. Die Versuche sind auch so weit gediehen, daß erst Versuche im Kilo-Ofen neue Erkenntnisse bringen könnten.

3.) Produktstudien im Labormaßstab

Triisobutylen aus der T52-Anlage wurde in mehreren Autoklavenversuchen eingesetzt. Es gelang bisher nur 40 % des Einsatzproduktes umzusetzen. Die Jodzahl nach Hanus zeigte auch nur einen Olefingehalt von 50 % an, während in Phosphorschwefelsäure 95 % absorbierbar waren. Alkohol aus Triisobutylen wurde an Dr.Zorn bemustert.

Tetraisobutylen aus der T52-Anlage wurde im Autoklav eingesetzt, wobei sich nur 23 % in Alkohole überführen ließen.
Der Olefingehalt des Tetraisobutylens betrug nach Hanus 35 %, während in Phosphorschwefelsäure 93 % löslich sind.

Gelbölvorlauf aus der Isobutylölsynthese 45 - 75°C (C6-C7-KW) wurde im Autoklav eingesetzt. Ca. 33 % sind nach dem Oxoverfahren in Alkohole überführbar und würden eine Quelle für C7/C8-Alkohole darstellen. Ungefähr 1/3 des Gelböles fällt in das Siedebereich 45 - 75°C.

Polymerbenzin aus dem Werk Schwarzheide wurde im Autoklav eingesetzt. Das Polymerbenzin siedet von 118 - 219° (Engler), 50 % bis 152°. Das Produkt lagerte seit 9 Monaten in einem nicht dicht verschlossenen Tank in Me 333a, wodurch ein erheblicher Teil der niedriger siedenden Bestandteile verloren ging. Fast 60 % des Polymerbenzins waren nach Oxo umsetzbar. Alkohol aus Polymerbenzin wurde an Dr.Zorn bemustert.

Kracköl der Fa. "Deurag" aus Misburg wurde analytisch untersucht und im Autoklavenversuch umgesetzt. Nach der Jodzahl (Hanus) wies das Produkt einen Olefingehalt von 35 - 40 % auf. In Phosphorschwefelsäure waren 67 % löslich. Der Schwefelgehalt betrug 0,95 %; ungefähr 12 - 15 % ließen sich in Alkohol überführen.

II. Arbeiten in der Oxo-Versuchsanlage Me 458a

1.) Destillation

In der Berichtszeit wurde Benzin für die HF-Versuche, Neutralteil und Krackolefin destilliert. An Reaktionsprodukten aus der Oxo-Anlage wurden Alkohole C10/C11, C14/C15 und C18 vom nicht umgesetzten

Ölanteil getrennt. Die Destillation von C18-Alkohol gelang ohne Zersetzung, jedoch war die Trennung unvollkommen, da die Trenntemperatur ohne Rücklauf eingefahren werden mußte. Um reinen C18-Alkohol zu erhalten, war es notwendig, sehr viel Zwischenlauf abzunehmen.

2.) Erfahrungen mit dem Schalenofen

Der Schalenofen hat sich gut bewährt. Trotz größter Belastung konnte durch zu geringe Einspritzleistung der Pumpen der Ofen nicht ausgefahren werden. Die Belastung des H.D.-Raumes war mit 3 noch nicht ausgefahren. Die Temperaturen liegen im Schalenofen zufriedenstellend, doch ist das Verhältnis Außenschale zu Innenrohr zu Gunsten der Außenschale zu verschieben. Die Nachreaktionszone soll also kleiner sein als die Hauptreaktionszone, zumindest unter den in 458a gegebenen Verhältnissen von Gas- und Produktmischung.

3.) Auswaschung von Kobaltcarbonyl aus dem Produktentspannungsgas der Oxo-Stufe

Es wurde eine größere Waschkolonne eingebaut, die auch unter hoher Gasbelastung 10 - 12 m^3/h noch das gesamte Kobaltcarbonyl aus dem Gas auswäscht.

4.) Entschweflung der Eingangsgase

In der Berichtszeit trat plötzlich ein starker Schwefeleinbruch im Wassergas durch den Grude-Reiniger ein. Es wurde festgestellt, daß durch die Gasleitung aus dem Kompressorenbetrieb Wasser mitgekommen war und aus den Sulfiden der Grude H_2S in Freiheit gesetzt hatte. Zur Verhinderung solcher Zwischenfälle wurde ein Wasserabscheider vor dem Grudeturm eingebaut.

5.) Verhinderung von Produktverlusten

Es zeigte sich beim Einsatz des Gelböles, daß ganz erhebliche Produktverluste (5 - 10 %) eintraten. Die Ursache dieser Verluste wurde im Produktentspannungsgas gefunden, das dem Dampfdruck entsprechend mit Öl beladen entweicht. Durch Einbau einer Tiefkühlung oder A-Kohleanlage wären diese Verluste zu beseitigen.

6.) Produktstudien in der Oxo-Anlage Me 458a

In der Berichtszeit wurden in der Oxo-Anlage folgende Produkte eingesetzt und im kontinuierlichen Dauerversuch durchgesetzt.

C_9/C_{10} Krackolefinsiedeband mit 80 % Olefingehalt wurde mit fast 100 %igem Umsatz umgesetzt. Die Hochdruckraumbelastung konnte bis auf 3 in der Oxo-Stufe gesteigert werden. Die Ausbeute an Alkohol konnte bis über 90 % gesteigert werden.

C_{13}/C_{14} Krackolefinsiedeband mit 60 % Olefingehalt wurde ebenfalls mit fast 100 %igem Umsatz gefahren. Die Ausbeute an Alkohol erreichte ebenfalls mehr als 90 %.

C_{17} Krackolefinsiedeband mit 30 % Olefingehalt wurde mit 90 %igem Umsatz gefahren. Die Ausbeute lag bei 85 %.

$C_{12} - C_{17}$ Krackolefinsiedeband wurde zur weiteren Verarbeitung (Direktsulfierung ohne Alkoholabtrennung und dehydrierende Alkalischmelze) durchgesetzt. Die Umsetzung gelang zufriedenstellend. Die Reaktionsprodukte wurden an Dr.Berg übergeben.

Gelböl aus der Isobutylölsynthese: Zur Untersuchung der Einsatzfähigkeit der aus dem Gelböl erhältlichen Alkohole wurden 25 m³ Gelböl durchgesetzt. Das Gelböl hatte einen Siedebereich von 75 - 200°C; durch den hohen Anteil an niedrig siedenden Produkten traten erhebliche Schwierigkeiten und Verluste auf. Ca. 35 % des Gelböles 75 - 200°C sind umsetzbar. Die erhaltenen Alkohole liegen im Bereich C_7 bis C_{12}; das umgesetzte Gelböl wurde durch Destillation bis 160° vom größten Teil des nicht umsetzbaren Neutralöles getrennt. Die Fraktion von 160 bis 270° hat einen Alkoholgehalt von über 65 %; Proben wurden zur Veresterung an Dr.Zorn und zur Verschmelzung an Dr.Gericke bemustert.

Weiterverarbeitung der Oxoprodukte (Berg)

1.) Dehydrierende Alkalischmelze

Die Versuche in Me 333a wurden fortgesetzt. Die frühere Beobachtung, daß bei Durchführung der Schmelze im Autoklaven unter Druck etwas höhere Ausbeuten an Fettsäuren erreicht wurden als bei drucklos er Verschmelzung, sollte bestätigt werden. Durch Umbau der Stopfbüchse des Rührers wurde es ermöglicht, die Schmelze bei niedrigem Druck (4 Atü) durchzuführen. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde in dem Maße entspannt, daß der Druck von 4 Atü konstant blieb. Durch Umbau des Rührers wurde eine bessere Durchmischung der Schmelze gewährleistet. Die elektrolytische Vernickelung des Rührbehälters hatte zur Folge, daß bei Einsatz eines hochprozentigen destillierten Oxoalkohols eine sehr helle Rohseife erhalten wurde. Durch die angeführten Änderungen der Apparatur und Fahrweise (Durchführung der Schmelze unter Druck) wurde die Ausbeute an Fettsäure bedeutend verbessert. Da die gesamte Seife nicht erfaßt wurde (ein Teil verblieb als Sumpf in der Blase für die folgende Verschmelzung), wurde nur das anfallende Öl erfaßt. Der durch Dampfdestillation angefallene Anteil und der noch in der Seife verbliebene Anteil betrug 6,5 % der eingesetzten Oxo-Alkoholmenge. Ob die Verbesserung der Rohseifenausbeute auf die Vernickelung (Ausschaltung von Nebenreaktionen durch die katalytische Wirkung von Eisenoxyd) oder auf die Durchführung der Schmelze unter Druck zurückzuführen ist, konnte nicht ermittelt werden. Die Versuche mußten infolge Zerstörung der elektrischen Anlage (Transformatoren) und Instrumente durch Brand abgebrochen werden.

2.) Versuche zur Herstellung von Alkoholsulfat

a) Versuche in Me 244

Die Unbeständigkeit des Alkoholsulfats bei höheren Temperaturen ließ es nicht zu, das Neutralöl in der Eindampfschlange (Dr.Elbel) bei hohen Temperaturen zu entfernen. Es wurde deshalb das Neutralöl durch Extraktion aus der methylalkoholisch-wäßrigen Lösung (Methylalkohol : Wasser = 1 : 1) mittels einer Benzinfraktion (70 - 80°) entfernt. Die Eindampfschlange sollte nur dazu dienen, die Alkoholsulfatlösungen bis zu einer Paste einzudicken. Es ergab sich, daß es möglich war, breiige Produkte mit etwa 50 - 70 % Wasser zu erhalten. Durch Schäumen der Seifenlösung in dem unmittelbar hinter der Schlange befindlichen Abscheider, in dem die Trennung von Alkoholsulfatbrei und verdampftem Lösungsmittel erfolgen soll, verblieben noch beträchtliche Mengen an Alkoholsulfat in dem in einem Kühler niedergeschlagenen Lösungsmittel. Durch Erhöhung der Temperatur unter-

bleibt das Schäumen, doch tritt leicht Zersetzung der Alkoholsulfate ein. Es soll versucht werden, die Temperaturspanne zu ermitteln, in der das Eindicken ohne wesentliches Schäumen und ohne Zersetzung der Alkoholsulfate möglich ist.

b) Versuche im Labor

Es wurden Versuche durchgeführt, ein entestertes Synolprodukt, das die Alkohole C_{12} - C_{18} enthielt, mit Chlorsulfonsäure zu sulfieren und in die Alkoholsulfate überzuführen. Auch hier wurde festgestellt, daß die übrigen Bestandteile (im wesentlichen Paraffine und Olefine) nicht die Sulfierung stören und als Verdünnungsmittel für die Alkohole dienen können. Nach der Neutralisation mit Alkali in wäßriger-methanolischer Lösung konnte die Hauptmenge Neutralöl abgetrennt werden. Der gelöst verbliebene Anteil des Neutralöles ließ sich gut durch Extraktion mit Pentan entfernen. Das nach Eindampfen erhaltene Alkoholsulfat wies eine hellgelbe Farbe auf. Der Alkoholgehalt des eingesetzten Synolproduktes, der mit über 42 % angegeben wurde, betrug auf Grund der Sulfierung 33 %! Das angefallene Neutralöl enthielt nur geringe Mengen Alkohole.

3.) Isomerisierungsversuche von Olefinen

a) Behandlung eines Olefins mit endständiger Doppelbindung mit Nickelcarbonyl (gemeinsam mit Herrn Dr.Asinger)

Die Versuche, die Wanderung der Doppelbindung eines Dodecylens mit endständiger Doppelbindung mit Metallkarbonylen bei etwas erhöhter Temperatur (150°) durchzuführen, wurden durch einen Versuch mit Nickelkarbonyl ergänzt. Es ergab sich überraschenderweise, daß hierbei im Gegensatz zu den Kobaltkarbonylversuchen keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt.

b) Eine olefinhaltige Fraktion eines Synolproduktes (100 - 160°) wurde in Gegenwart von Ruhrchemiekontakt im Autoklaven bei 150° und Aufpressen von 70 Atm. Kohlenoxyd 2 Stunden belassen. Nach Entfernung von entstandenem Kobaltkarbonyl durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation ergab sich, daß gegenüber einem vollkommen gleich nur anstelle von Kohlenoxyd mit Stickstoff behandelten Synolbenzin die Oktanzahl von 3 auf 20 stieg. Dieser Anstieg ist auf Wanderung der Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zurückzuführen.

4.) Herstellung von Dialkylkarbonaten

Die Umsetzung von Alkoholen mit Phosgen führt in der Kälte unter Salzsäuregasentwicklung zu Chlorameisensäureestern, die sich in der Wärme mit weiterem Alkohol zu Dialkylkarbonaten umsetzen. Die Dialkylkarbonate von Oxo-Alkoholen sollen auf ihre Verwendbarkeit als Weichmacher ausgeprüft werden. Die Herstellung von Dialkylkarbonaten wurde in 2 Stufen durchgeführt. Durch Einleiten von Phosgen in den Oxo-Alkohol wurde bei etwa 10 - 20°C der Chlorameisensäureester hergestellt. Dieser wurde bei höherer Temperatur (100 - 150°) durch Zufügen von Oxo-Alkohol in das Dialkylkarbonat übergeführt. Es wurden die Karbonate eines C8-, C9-Oxo-Alkoholgemisches und eines C15-Oxo-Alkohols, die aus Krackolefin erhalten wurden, hergestellt. Die Ausbeute an Dialkylkarbonat betrug etwa 80 %, bezogen auf eingesetzten Alkohol. Weitere Versuche zur Erhöhung der Ausbeute wurden abgebrochen, da die Ausprüfung durch Herrn Dr.Fal-

kenberg ergab, daß die Dialkylkarbonate von C8-, C9- und C15-Oxo-Alkohol sich als Weichmacher nicht verwenden ließen. Es wurde mit Versuchen begonnen, die primär entstandenen Chlorameisensäureester mit Phenol zu kondensieren und so zu brauchbaren Weichmachern zu gelangen.

III. Produktstudien (Meusel)

1.) Oxierung von Dimethylhexadien

Um die eigentümlichen Verhältnisse bei der Oxoreaktion von Dimethylhexadien zu klären, sollten andere Diene hergestellt und dann oxiert werden.

Es sollten 1-.-hexadien und 1-.-decadien hergestellt werden. Es wurde von den Diolen ausgegangen, die mit Stearinsäure oder Essigsäure verestert wurden. Die Ester wurden darauf thermisch gespalten und zwar die Stearinsäureester durch einfaches Erhitzen auf etwa 400° und Kühlung der entweichenden Krackprodukte; die Essigsäureester wurden in der Gasphase bei 400 - 500° gespalten. Die so gebildeten Diene wurden jedoch bei der hohen Temperatur immer zum größten Teil weiter verändert, sodaß es nicht gelang, ein einigermaßen reines Dien zu erhalten. Die Versuche wurden daher zurückgestellt, bis ein Dien anderer Herkunft zu Verfügung steht.

Eine Probe des als Nebenprodukt aus Dimethylhexadien gebildeten C9-Monols wurde an die Parfüm-Abteilung der Farbenfabrik Wolfen gesandt, die den Alkohol als sehr gut geeignet als Ersatz für Citronellol beurteilte und 1 jato bestellte.

Wegen Mangel an den erforderlichen Geräten und Arbeitskräften ist die Lieferung vorläufig nicht möglich.

2.) Trimethylolverbindungen

Höhere Oxoaldehyde und durch katalytische Dehydrierung aus Synolalkoholen gewonnene Synolaldehyde wurden mit Formaldehyd und Natronlauge zu Di- bzw. Tri-methylolverbindungen kondensiert und diese Produkte mit Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Adipinsäure und Maleinsäure verestert.

Die allerdings nur etwa 60 %igen Ester (weil keine 100 %igen Aldehyde zur Verfügung standen) wurden an Dr.Falkenberg auf Brauchbarkeit als Weichmacher und Elastizierer für Igelit und Zelluloseester untersucht und als unbrauchbar befunden, da sich ein Konglomerat bildet, d.h. weil die Mischung nicht einheitlich erstarrt.

3.) Oxierung von Krackölen

Rumänische und Deurag-Kracköle wurden analytisch untersucht und auf ihre Oxierbarkeit geprüft.

Während man nach den verschiedenen Olefinbestimmungsmethoden etwa 30 % Olefingehalt findet, lassen sich durch Oxieren nur etwa 15 % Alkohole gewinnen.

Infolge eines Schwefelgehaltes von 0,1 - 1 % der Kracköle ist der Kontakt für die Hydrierung zum Alkohol bald unbrauchbar, während die Oxoreaktion selbst schwefelunempfindlich ist.

Für die Hydrierung sollen deshalb schwefelfeste Kontakte, wie Wolframsulfid und Nickelsulfid benutzt werden. In Modellversuchen mit

verdünntem Isohexylaldehyd wurden zunächst die Bedingungen bestimmt, unter denen solche Kontakte Aldehyde zu Alkoholen hydrieren.

Der Temperaturbereich, in dem die Aldehyde zu Alkoholen hydriert werden, ist ziemlich eng und auffällig niedrig bei etwa 190 - 210°.

Bei niederer Temperatur bleibt der Aldehyd unverändert, bei höherer Temperatur entstehen bereits Kohlenwasserstoffe.

4.) Oxierung von M_4-Olefin

M_4-Olefin läßt sich bei der üblichen Temperatur der Oxoreaktion von 125° nur zu 20 % oxieren. Bei 200° werden nur etwa 50 - 60 % umgesetzt. Weitere Erhöhung der Temperatur, Verlängerung der Reaktionszeit und Vergrößerung der Kontaktmenge brachten nur eine geringfügige Erhöhung der Ausbeute.

M_4-Olefin enthält die Olefine C_{12}, C_{13} und C_{14}, die durch Dimerisierung eines Gemisches von Isohexylen und Isoheptylen hergestellt wurden. Es geht zwischen 180 und 230° über.

Die Jodzahl nach Hanus und nach Klein sowie das Absorbierbare nach Kattwinkel lassen das M_4-Olefin mindestens 95 %ig erscheinen. Nicht-Olefinbestandteile können also nicht die Ursache der schlechten Alkoholausbeute sein. Es wurde nun vermutet, daß sich vielleicht einer der 3 Olefinbestandteile des M_4-Olefins, z.B. infolge sterischer Hinderung, nicht oxieren läßt. Deshalb wurde reines Isohexylen und reines Isoheptylen je für sich dimerisiert und in einer guten Kolonne eine scharfe Fraktion von 5° Siedeintervall herausgeschnitten und oxiert.

Dabei wurde festgestellt, daß sich auch Diisohexylen und Diisoheptylen nur zu 60 % in Alkohole umwandeln lassen. Der nicht umgesetzte Teil ist noch immer olefinisch. Es scheinen sich also auch bei einheitlichen Ausgangsprodukten verschiedenen Dimere zu bilden, von denen ein Teil schwer oder nicht oxierbar ist.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen.

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemaßmer, Berg, Meusel

Wa.

2523-77
30/9.06

Stand am 1. Juni 1942

I. Verfahrensausarbeitung (Dr.Gemaßmer)

A. Labor- und Technikumsversuche

a) Kleinversuche mit fest angeordnetem Kontakt

Kontaktstudien mit fest angeordnetem Kontakt wurden fortgeführt, wobei Kontakte auf Basis Kobalt/Zink und Kobalt/Aluminium untersucht wurden. Gleich günstige Ergebnisse wie mit Kobalt/Kupferkontakten konnten nicht erreicht werden.

b) Kleinversuche mit gasförmigen Olefinen

Beim Einsatz von Äthylen zeigte es sich, daß es prinzipiell möglich ist bei Überschuß von Äthylen im Verhältnis zu CO/H2 Propionaldehyd ohne gleichzeitigen Kobaltverlust durch Carbonylbildung herzustellen. Durch derzeit laufenden Umbau der Kleinversuchsanlage sollen die Bedingungen verbessert und diese neue Fahrweise weiter studiert werden.

Es zeigte sich, daß die Umsetzung von Propylen mit Kobalt-Kupfer Sinterkontakt (3691) klaglos durchführbar ist. Das Reaktionsprodukt besteht hauptsächlich aus n-Butyraldehyd. Die genaue Untersuchung aller Reaktionsprodukte ist noch nicht abgeschlossen.

c) Produktstudien im Labormaßstab

In der Berichtszeit wurde olefinisches Borsäure-Rücköl aus der Synolsynthese umgesetzt und wieder an Dr.Reisinger zur Weiterverarbeitung geliefert.

Versuche zur Umsetzung von M4-Olefin brachten bisher nur einen Höchstumsatz von 60 %. Versuche zur Verbesserung des Umsatzes und zur Aufklärung der Reaktionshemmung werden durch Einsatz von reinem Di-Isohexylen und Di-Isoheptylen gemeinsam mit Dr.Meusel weitergeführt.

Eine größere Menge C7/8-Alkohol aus i-Hexylen i-Heptylen in 458 a hergestellt, wurde in 225 dehydratisiert und neuerdings oxiert. Diese Oxierung gelang mit gutem Umsatz. Dadurch wurde eine Kettenverlängerung um 2 C-Atome erreicht.

Kracköl aus Erdöl von der Fa.Deurag wurde analytisch untersucht und wird demnächst eingesetzt werden.

B. Arbeiten in der halbtechnischen Anlage Me 458 a

1. Destillation

Neben 80 m³ Krackmittelöl der Ruhrbenzin A.G. wurden in der Berichtszeit wieder größere Mengen von Benzin für die HF-Anlage Me 499 destilliert.

In der Alkoholdestillationskolonne wurden mehrere umgesetzte Olefinsiedebänder destilliert. Die Trennung gelang in allen Fällen einwandfrei. Als bisher höchster Alkohol wurde C17-Alkohol destilliert. Trotz der hohen Blasentemperatur (250°C) gelang es, auch diesen Alkohol einwandfrei ohne Zersetzung zu destillieren. Es zeigte sich, daß es möglich ist die aus scharf geschnittenen schmalen Olefinfraktionen stammenden Alkohole durch Destillation in vorwiegend verzweigte und geradkettige Alkohole zu zerlegen. Es zeigte sich ferner, daß bei der Destillation von Alkohol ein geringer Anfall, etwa 1 Tausendstel des Einsatzes, an niedrigsiedenden stark alkoholhaltigen Produktes anfällt. Dieses Produkt wurde abgetrennt und ist derzeit in Untersuchung, um festzustellen, ob es durch eine parallel mit der Oxo-Reaktion verlaufende Fischer-Synthese entstanden ist.

2. Erfahrungen beim Einsatz niedrigsiedender hochprozentiger Olefine

Der Ofen mit Innenkühleinbauten wurde auf kontinuierliche Fahrweise umgebaut und für die Oxierung niedrigsiedender hochprozentiger Olefine eingesetzt. Es zeigte sich, daß es durch die vergrößerte Kühlfläche möglich ist, die Reaktionswärme selbst bei Einsatz von i-Hexylen/Heptylen-Gemisch (100 %iges Olefin) zu beherrschen. Die Temperatur im Mantel und in den eingebauten Kühlrohren liegt um ca. 8 - 10° tiefer als die Reaktionstemperatur im Ofen. Es muß daher stets beachtet werden, daß die Reaktion im Ofen nicht zum Erliegen kommt, da sonst gleich der ganze Ofeninhalt auf tiefere Temperatur kommen würde und ein neuerliches "Zünden" der Reaktion erforderlich wäre. Das Temperaturgefälle zeigte sich auch bei dieser Ofenkonstruktion als unrichtig, da die Temperatur am Anfang des Reaktionsraumes höher liegt, wie an dessen Ende. Durch verstärkte Gasvorheizung konnte dieser Übelstand gemildert werden. Es wurde eine neue Ofenkonstruktion erdacht und in Auftrag gegeben, die besonders zur richtigen Wärmeabfuhr und Temperaturverteilung geeignet sein soll. Dieser sogenannte Schalenofen ist derzeit in Montage und wird demnächst in Betrieb genommen werden.

3. Auswaschung von Carbonyl aus dem Oxo-Produktentspannungsgas

Zur Zurückerhaltung des Kobalts, das in Form von Kobaltcarbonyl mit dem Produktentspannungsgas nach der Oxierungsstufe dem Prozeß verloren ging, wurde eine Waschkolonne aufgestellt, in der das Gas mit dem im Prozeß umzusetzenden Olefingemisch gewaschen wird. Die aufgestellte Waschkolonne ist eine kleine Glockenkolonne, die vom Niederdruck-Versuchslabor ausgeliehen wurde. Trotz der Kleinheit dieser Kolonne konnte mit 1/3 des im Prozeß stündlich eingesetzten Olefins das Gas so weitgehend ausgewaschen werden, daß kein Kobalt im gewaschenen Gas mehr nachweisbar war. Durch die Verhinderung der Kobaltverluste, die früher auf diese Weise eingetreten waren, konnte die Kontaktlebensdauer auf mehr als das fünffache gesteigert werden. Die Waschkolonne wird durch eine noch größere ersetzt werden, da die derzeitige Kolonne bei geringen Unregelmäßigkeiten bei der Entspannung staut.

4. Auswaschung von Kobaltcarbonyl aus dem Wassergaskreislauf der Oxierungsstufe

Im Wassergaskreislauf stellt sich ein gewisser Kobaltcarbonylspiegel ein. Das Kobaltcarbonyl löst sich im Pumpenöl und kann bei niedrigeren Außentemperaturen zu Versetzungen der Leitungen Anlaß geben. Beim Einsatz niedrigsiedender Produkte ist der Partialdruck des Produktes im Gas so groß, daß im Gaskühler am Ofenausgang durch die reichliche Niederschlagung von Öl auch eine Auswaschung des Gases erfolgt. Beim Einsatz hochsiedender Ausgangsstoffe ist die auf Grund des Dampfdruckes mitgenommene Produktmenge nur sehr gering, bei C_{15} z.B. nur ca. 1 g auf 1 Nm³ Gas. Um die dadurch auftretenden Schwierigkeiten und Kobaltverluste zu vermeiden, wurde mit Hilfe einer Bosch-Pumpe olefinisches Einsatzprodukt vor dem Kühler eingespritzt. Diese Maßnahme hat sich gut bewährt.

5. Lebensdauer des Kontaktes

Durch die Vermeidung von Kobaltverlusten gelang es, ein und denselben Kontakt länger als 3 Wochen in Betrieb zu haben, ohne ein nennenswertes Abklingen feststellen zu können. Dies entspricht im Durchschnitt einem über 60-fachen Einsatz des Kontaktes. Aus bisher nicht geklärter Ursache versagte dieser Kontakt mit einem Schlage vollständig für die Hydrierung. Untersuchungen zur Aufklärung dieser Erscheinung sind im Gange.

6. Produktstudien in Me 458 a

In der Berichtszeit wurden neben den höheren Olefinsiedebändern C13/C14, C15 und C16 auch das niedrige Siedeband C7/C8 aus Krackolefinen gefahren. Außerdem wurde kontinuierlich als bisher niedrigsiedendstes Olefin i-Hexylen/i-Heptylengemisch gefahren. Im chargenweisen Betrieb wurde Diisobutylen, Neu-

tralteil aus der Esterölfabrik, und i-Heptylen/i-Oktylen-Gemisch umgesetzt. Bei allen Produkten gelang die Umsetzung zufriedenstellend. Im Chargenbetrieb war es bei den niedrigen hochprozentigen Olefinen, wie Diisobutylen und i-Heptylen/i-Oktylengemisch, nicht möglich Reaktionstemperatur und Verweilzeit in den gewünschten Grenzen zu halten. Der Anteil an höhersiedenden Neben- und Folgereaktionsprodukten lag daher höher als bei der kontinuierlichen Fahrweise.

II. Weiterverarbeitung der Oxo-Produkte (Dr.Berg)

1. Dehydrierende Alkalischmelze

Die Versuche in Me 333 a, größere Mengen (15 - 20 kg) an Alkoholen mit Alkali drucklos zu verschmelzen, wurden fortgeführt. Die Überführung in Fettsäuren gelang bei Einsatz reiner Oxo-Alkohole aber bisher nur mit sehr wechselnden Ausbeuten. Die Ausbeuten der Autoklavversuche wurden bisher nicht erreicht. Die erhaltenen Rohseifen waren sehr dunkel gefärbt und enthielten beträchtliche Mengen Eisen. Die Untersuchung des erhaltenen Neutralöles, das nach Beendigung der Schmelze durch Austreiben mit H2O-Dampf erhalten wurde, ergab, daß dieses nicht nur aus Olefinen, sondern auch aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestand. Es scheint somit unter dem katalytischen Einfluß von Eisenoxyd nicht nur eine Dehydratisierung, sondern auch eine Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen stattzufinden.

Wie es zur Entstehung von gesättigten Kohlenwasserstoffen kommt, konnte bisher nicht geklärt werden. Es besteht die Möglichkeit, daß sich unter dem katalytischen Einfluß von Eisenoxyd durch Kohlenoxydabschaltung aus dem Fettalkohol gesättigte Kohlenwasserstoffe bilden, oder die Entstehung derselben muß durch Hydrierung der durch Dehydratisierung sich gebildeten Olefine erfolgt sein. Auch die Abänderung der Durchführung der Schmelze derart, daß die Fettalkohole in eine geschmolzene Seife, die die für die Umsetzung notwendige Alkalimenge enthielt, zugeführt wurden, konnte die erwähnten Nebenreaktionen nicht ausschalten. Durch elektrolytische Vernickelung des Schmelzbehälters soll der katalytische Einfluß von Eisenoxyd ausgeschaltet werden und durch diesen Überzug, der gegen schmelzende Alkalien äußerst beständig ist, die Herstellung nicht verfärbter Rohseifen ermöglicht werden. Ferner wird die Schmelzapparatur so umgeändert, daß die Schmelze auch unter einem Druck von 5 Atm. durchgeführt werden kann. —

2. Sulfierungsversuche und Abtrennung des Neutralöles (Kohlenwasserstoffe) vom Alkoholsulfat. (Versuche in Me 244)

Die Versuche haben das Ziel, die Oxoalkohole in Gegenwart von Neutralöl zu sulfieren und nach Neutralisation die Alkoholsulfate von den Kohlenwasserstoffen abzutrennen. Dadurch soll sich die Trennung des Ausgangsolefins in enge Fraktionen und nach Überführung in die Alkohole die Destillation zur Herstellung von Reinalkohol erübrigen. Es würde damit der Einsatz eines breiten Siedebandes an Olefin zur Überführung in die Alkohole ermöglicht. Die Rohalkohole würden dann nur vom hochsiedenden Anteilen durch Übertreiben getrennt werden, wenn diese der Sulfierung nicht zugänglich und bei der Abtrennung als Neutralteil Schwierigkeiten bereiten sollten.

a) Sulfierung von Oxo-Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemischen

Es wurden eine Reihe von Vorversuchen im Labor zur Sulfierung von Fettalkohol-Kohlenwasserstoffgemischen durchgeführt. Es wurden Sulfierungen mit konzentrierter Schwefelsäure, Oleum verschiedener Konzentrationen und Chlorsulfonsäure bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Das Neutralöl wurde nach der Neutralisation aus der methylalkoholisch wäßrigen Seifenlösung abgeschieden und durch Extraktion mit Pentan die letzten Reste aus der Alkoholsulfatlösung entfernt. Durch Bestimmung der OH-Zahl im Neutralöl wurde der Anteil an nicht sulfierten Alkoholen ermittelt. Es ergab sich, daß mit Chlorsulfonsäure sich die Sulfierung gut durchführen ließ, während mit Oleum im günstigsten Falle nur etwa 80 % der Alkohole sulfiert wurden.

b) Versuche zur Entfernung des Neutralöles aus der wäßrigen Alkoholsulfatlösung und Herstellung von H20-freiem Alkoholsulfat

Auf gleiche Weise wie beim Mesapon sollte die Entfernung in einer Eindampfschlange (Dr.Elbel) versucht werden. Die Abtrennung der Hauptmenge des Neutralöls konnte infolge der schweren Löslichkeit der Alkoholsulfate im Vergleich zu Mesapon aus der wäßrigen Lösung nicht erfolgen. Durch Zusatz von Methanol (50 Vol% CH_3OH und 50 Vol% H_2O) konnte eine etwa 10 % Alkoholsulfat enthaltende Lösung hergestellt werden, aus der der größte Teil des Neutralöles abgetrennt werden konnte. Der in Lösung verbliebene Anteil sollte nun in der Eindampfschlange entfernt werden. Es stellte sich aber heraus, daß die Alkoholsulfate sich bei höherer Temperatur zersetzen. Durch Versuche im Labor wurde ermittelt, daß bereits bei 130°C und einstündiger Versuchsdauer eine geringfügige Zersetzung stattfindet. Bei 140°C und einstündiger Versuchsdauer ist die Zersetzung schon beträchtlich. Um eine wirkungsvolle Entfernung des Neutralöles in der Verdampferschlange zu erreichen, sind aber Temperaturen von über 150° notwendig. Trotz der kurzen Verweilzeit in der Schlange fand bei höheren Temperaturen Zersetzung des Alkoholsulfates statt.

Die Untersuchung des entstandenen Zersetzungsproduktes ergab, daß dieses sauer reagierte. Der ölige Anteil bestand vorwiegend aus rückgebildeten Fettalkoholen. Es wird mit Versuchen begonnen, die Entfernung des Neutralöles durch Extraktion durchzuführen und die Verdampferschlange zum Eindicken der Seifenlösung zu verwenden.

3. Aufklärung von Konstitutionsfragen der Oxo-Alkohole und Synol-Alkohole (gemeinsam mit Herrn Dr.Asinger)

a) Aus den Olefinen nach Überführung in die Ozonide und anschließender Ozonid-Spaltung

Die Versuche, die Konstitution der Oxo-Alkohole aufzuklären und den Gehalt an n- und verzweigten Alkoholen zu ermitteln, wurden abgeschlossen. Auf Grund der Zusammensetzung des bei der oxydativen Spaltung der Ozonide erhaltenen Fettsäuregemisches mußte angenommen werden, daß während der Anlagerung von CO und H_2 als Konkurrenzreaktion eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet und zur Bildung von α-alkylverzweigten Alkoholen führt. Die Möglichkeit der Wanderung der Doppelbindung wurde durch die Isomerisierungsversuche von Olefinen mit endständiger Doppelbindung (Tätigkeitsbericht vom 1.4.1942) nachgewiesen. Weitere Versuche ergaben, daß aber nicht nur in Gegenwart von Ruhrchemiekontakt, sondern auch in Abwesenheit des Trägers und nur in Gegenwart Co-Carbonyl, das sich aus Co-Metall und Kohlenoxyd bildete, eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet. Auch in Anwesenheit von Fe-Carbonyl erfolgt bei 150° und einstündiger Versuchsdauer eine Verschiebung der Doppelbindung, die aber bei weitem nicht so weitgehend ist als wie beim gleichen Versuch, mit Co-Carbonyl. Auch die Olefin-Isomerisierungsversuche wurden beendet.

Abschließend wurde folgendes Ergebnis erhalten. Durch Einsatz eines Dodecylens mit endständiger Doppelbindung für die Oxo-Synthese wurde ein Tridecylalkoholgemisch erhalten, das zu etwa 40 % aus n-Tridecylalkohol besteht; die 60 % verzweigten Alkohole setzen sich im wesentlichen aus α-methyl-, α-äthyl-, α-propyl- und α-butylverzweigten Alkoholen zusammen, deren Mengen in der angegebenen Reihenfolge abnehmen.

Die Untersuchungen des Synol-Alkohols (C12) ergaben, daß er im wesentlichen geradkettig war. Eine Oxo-Synthese scheint somit bei der Bildung der Synolalkohole nicht stattzufinden. Die Bildung der Alkohole erfolgt primär; die Olefine sind dann sekundär aus den Alkoholen entstanden.

b) Nach Schaarschmid Leithe:

Die Methode von Schaarschmid Leithe zur Bestimmung von n-Paraffinen neben Isoparaffinen wurde zur Untersuchung der Oxo- und Synolalkohole angewendet. Die Alkohole wurden über sulfidischen Kontakt (118) zu Kohlenwasserstoffen hydriert.

Die von Schaarschmid Leithe angegebene Methode wurde durch die Anwendung der doppelten Menge Antimonpentachlorid abgeändert; es wurden dadurch besser übereinstimmende Werte erhalten. Es wurde nach dieser Methode gefunden, daß bei einem Oxo-Alkohol aus einem Dodecylen mit enständiger Doppelbindung der Gehalt an geradkettigen Alkoholen etwa 45 - 50 % betrug. Der Synol-Alkohol (C_{13}) erwies sich als vorwiegend geradkettig. Es wurden daher die unter a) erhaltenen Ergebnisse bestätigt.

c) Konstitutionsaufklärung über die Fettsäuren

Die Versuche, aus den durch Alkalischmelze von Oxo-Alkoholen erhaltenen Fettsäuren durch Überführung in die Nitroso- und Isonitrosoverbindung den Verzweigungsgrad zu ermitteln, (siehe Tätigkeitsbericht vom 1.4.1942, S. 4) wurden, da durch obige Versuche die Verhältnisse geklärt wurden, nicht weitergeführt.

4. Herstellung von Fettsäuren nach Patentanmeldung H 149 371 IVd

Die Versuche, aus Fettalkoholen und Wasser über einen dehydrierend und hydratisierend wirkenden Kontakt Fettsäuren herzustellen, ergaben bisher keinen Fortschritt. Die Versuche wurden zurückgestellt.

III. Übertragung der Oxoreaktion auf neue Stoffe und Weiterverarbeitung der Oxo-Produkte (Dr.Meusel)

1. Umwandlung von höheren Aldehyden in Ester der doppelten Kohlenstoffzahl

a) Übertragung des Verfahrens von Wacker auf höhere Aldehyde

Die Firma Wacker hat sich ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäureäthylester aus Acetaldehyd patentieren lassen, bei dem Aluminiumäthylat, gelöst in Essigester und aktiviert mit Zinkchlorid als Katalysator benutzt wird. (DRP 277 111, 579 566 und Anmeldung I.G. Nr. 2316/1941).

Es sollte nun versucht werden, diesen Kontakt zur Herstellung höherer Ester aus Oxoaldehyden zu benutzen.

$$2\ R - CHO \longrightarrow R - CH_2 - O - CO - R$$

Zu einem solchen Kontakt, der nach DRP 579 566, Beispiel I hergestellt war, wurde bei + 10° ein 80 %iger wasserfreier C_{12}-Oxo-Aldehyd getropft. Nach 3 stündigem Rühren wurde das Aluminiumäthylat durch Zugabe von verdünnter Salzsäure zerstört und das Aluminium entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde im Vacuum destilliert. Der erwartete C_{24}-Ester, der bei 235 - 245° bei 10 mm Hg überging, war jedoch nur in schlechter Ausbeute entstanden, während viel eines C_{14}-Esters angefallen war, der durch Umesterung mit dem Essigester oder dem Aluminiumäthylat des Katalysators entstanden sein mußte. Es wurde deshalb für einen weiteren Versuch als Lösungsmittel für den Kontakt anstelle des Essigesters der gewonnene C_{24}-Ester eingesetzt. Da diese Maßnahme die Menge des sich bildenden C_{14}-Esters nicht verringerte, konnte nur das Aluminiumäthylat selbst umesternd gewirkt haben.

Um die Umesterung zu vermeiden, mußte man also versuchen, ein Aluminium-C_{12}-Oxo-Alkoholat herzustellen und dann einzusetzen.

b) Herstellung höherer Metallalkoholate

Da sich das Aluminiumäthylat nur langsam bei 24-stündigem Erhitzen des Alkohols mit aktiviertem Aluminium auf den Siedepunkt bildet, war zu erwarten, daß die Reaktion mit einem langkettigen Alkohol noch viel langsamer verlaufen würde. Überraschender Weise trat dagegen beim Erwärmen von Aluminiumspänen, die mit 0,5 % Quecksilberchlorid aktiviert waren, mit einem C_{12}-Oxo-Alkohol auf 100°C eine stürmische Wasserstoffentwicklung ein, wobei sich das Reaktionsgemisch bis auf 200° erhitzte. Innerhalb von 5 Minuten waren bereits 95 % der theoretisch erwarteten Wasserstoffmenge entbunden. Der Grund für dieses interessante Verhalten liegt darin, daß das Aluminium-C_{12}-Alkoholat flüssig ist und nicht, wie das Aluminiumäthylat auf dem Aluminium eine Kruste bildet. Ferner kommt hinzu, daß infolge des höheren Siedepunktes die Reaktionstemperatur höher steigen kann.

Es wurden noch verschiedene andere Aluminiumalkoholate hergestellt und dabei gefunden, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit zunächst mit der C-Zahl ansteigt, bei den höchsten (z.B. C_{18}) jedoch wieder kleiner ist. Die Schmelzpunkte liegen ebenfalls bei den Aluminiumverbindungen der mittleren Alkohole (um C_{10}) am niedrigsten. Die mittleren und höheren Glieder sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die mittleren Glieder lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren. (Z.B. Aluminium-iso-amylalkoholat : Kp_{10} : 225°) An feuchter Luft werden die Alkoholate langsam hydrolysiert, wobei ein ganz fein verteiltes gallertartiges Aluminiumhydroxyd entsteht, das vielleicht besonders günstige adstringierende Wirkung auf die Haut ausüben könnte, weshalb eine Probe zur Untersuchung an das Biolabor Oppau gesandt wurde. Andere Metalle außer Aluminium, wie Magnesium, Zink und Calcium, waren auf keine Weise zu einer Reaktion mit höheren Alkoholen zu bewegen. Nur Calcium reagierte, wenn auch sehr träge, wenigstens mit Äthylalkohol. Das fertige Aluminium-C_{12}-Oxo-Alkoholat ist durch Reste unverbrauchten Aluminiums und sonstige Verunreinigungen dunkel und undurchsichtig. Durch Filtration durch eine G_3-Fritte evtl. nach Verdünnung mit wasserfreiem Äther erhält man die Alkoholate als wasserhelle dicke Flüssigkeiten. Man kann die Aluminiumverbindungen anstelle der Borate benutzen, um Alkohole von Neutralteilen zu befreien, jedoch vertragen die Aluminiumalkoholate nicht die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf, sondern sie werden sehr rasch hydrolysiert, wie experimentell gezeigt wurde. Auch steht ihrer allgemeinen Anwendung entgegen, daß sie nicht in einfacher Weise regenerierbar und mehrmals einsetzbar sind, wie die Borsäure.

c) Anwendung höherer Aluminiumalkoholate zum Umwandeln von Aldehyden in Ester mit der doppelten C-Zahl

Ein oben beschriebenes Aluminium-C_{12}-Oxo-Alkoholat wurde im Kolben vorgelegt und bei + 10°C unter Rühren 80 %iger C_{12}-Oxo-Aldehyd einfließen lassen. Nach beendeter Reaktion wurde das Aluminium wie üblich entfernt und das ganze destilliert. Es wurden 3 scharfe Fraktionen bei etwa 180 - 200°, 250 - 270° und 390 - 410° erhalten, von denen die erste das Neutralöl im Aldehyd, die zweite den Alkohol des Katalysators und die dritte mit einer Ausbeute von 85 % der Theorie den gesuchten C_{24}-Ester darstellt. In gleicher Weise wurde aus C_{16}-Aldehyd ein C_{32}-Ester hergestellt, der bei + 35° schmilzt. Ebenso gelingt die Herstellung von Aluminiumbenzylalkoholat und mit diesem die Umwandlung von Benzaldehyd in Benzoesäurebenzylester in wesentlich höherer Ausbeute als mit Aluminiumäthylat.

Die Verwendung höherer Aluminiumalkoholate als Kontakt für die Umwandlung von Aldehyden in Ester wurde zum Patent angemeldet.

2. Dimethylhexadien

Es wurde beobachtet, daß die Ausbeute an Diol etwas größer ist, wenn man die Oxoreaktion bei 100° während einiger Stunden ablaufen läßt, als wenn man auf 130° erhitzt, wobei die Reaktion innerhalb weniger Minuten zu Ende geht. Das läßt klar erkennen, daß die Umlagerung zum konjugierten System während der Oxoreaktion selbst erfolgt.

Um zu prüfen, ob diese Umlagerung zum konjugierten System für alle Diene zutrifft, sollten einmal andere Diene, z.B. das 1,5-Hexadien und das 1,9-Decadien eingesetzt werden. Es wurde versucht, diese Diene aus den 1,ω-Diolen durch Veresterung mit Stearinsäure oder mit Essigsäure und thermische Spaltung der Ester zu gewinnen, doch polymerisierten die Diene beim Spalten immer so stark, daß praktisch kein Dien erhalten wurde. Die Versuche werden zurückgestellt, bis Diolefine anderer Herkunft zur Verfügung stehen.

3. Blausäure

Es wurde versucht, wasserfreie Blausäure, gelöst in organischen Lösungsmitteln der Oxoreaktion zu unterwerfen, in der Hoffnung, daß eine Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an die 3-fach-Bindung erfolgt. Als einziges Reaktionsprodukt konnte dabei neben einem hochpolymeren Rückstand in unklarer Reaktion gebildetes Ammoniumcarbonat gefaßt werden.

0831

4. Verwendung von naphthensaurem Kobalt als Kontakt bei der Oxoreaktion

Es wurde vorgeschlagen (O.Z. 13 284), naphthensaure Kobaltsalze als Kontakt für die Oxoreaktion zu verwenden, was den Vorteil hätte, daß sich der Katalysator nicht absetzen kann und die Pumpen weniger beansprucht werden, da die naphthensauren Kobaltsalze im Olefin löslich sind. Die Anwendbarkeit wurde durch Versuche bestätigt. Es zeigte sich jedoch, daß die Anwendung dieses Katalysators gegenüber dem Fischer-Kontakt keinen Vorteil bietet, insofern, als mit dem Entspannungsgas auch hier Kobalt weggeführt wird, daß sich also auch hier Kobaltcarbonyl bildet. Ferner steht einer allgemeinen Anwendung entgegen, daß man den Kontakt nicht durch einfaches Filtrieren für weitere Chargen abtrennen kann, daß die Säure zu Verharzungen Anlaß gibt und daß man für die Hydrierung zum Alkohol einen besonderen Kontakt benötigt.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur
auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen

Aufgabe : 813 Wa.

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemassmer, Berg, Meusel

2523-78

30/9.06

Stand am 1. April 1942

I. Verfahrensausarbeitung (Dr.Gemassmer)

a) Arbeiten mit fest angeordnetem Kontakt

Um Kupfer einzusparen, wurden Legierungssinterkontakte auf Basis Eisen/Kobalt versucht und ihre prinzipielle Eignung bewiesen.

Kleinofenversuche mit gasförmigen Olefinen wurden weitergeführt, ohne neue Gesichtspunkte zu bringen.

Destillation

Die Rohproduktdestillationsanlage wurde in der Berichtszeit Hernn Dr.Welz zur Destillation von Benzinen zur Verfügung gestellt.

An Alkoholen wurden erstmalig Umsetzungsprodukte aus dem Krackolefinsiedeband C_{11}/C_{12} destilliert. Die Trennung gelang auch bei diesen Bändern einwandfrei.

Produktstudien

In der Berichtszeit wurden etwa 5 m³ dehydrierter Neutralteil aus der Carbonsäurefabrik in 458 a verarbeitet.

Die Umsetzung gelang zufriedenstellend. Durch den geringen Reinheitsgrad des Neutralteiles zeigten sich zahlreiche apparative Schwierigkeiten. Der umgesetzte Neutralteil soll in der Carbonsäurefabrik verschmolzen werden.

Entfernung von CO aus dem H_2-Kreislauf durch Methanisierung

Als Methanisierungsofen wurde ein neuer Ofen aus N8-Material eingebaut. Der Ofen hat einen elektrischen Spitzenvorheizer. Als Kontakt wurde vorerst wieder Kobaltkontakt verwendet. Der Kontakt war nicht mehr sehr aktiv und sprang erst nach einer CO-Konzentration von einigen Prozenten an. Die Temperatur im Ofen erreichte ca. 900°; die Thermohülse wurde eingedrückt. Nach diesen üblen Erfahrungen wurde der Ofen mit Eisenkontakt W.K.17 gefüllt. Es zeigte sich, daß dieser Eisenkontakt bereits zwischen 200 und 250° das CO restlos zu Methan umsetzt. Der Kontakt erwies sich auch gegen vorübergehend aufgetretene Überhitzungen sehr beständig.

Bei der Methanisierung bildet sich Wasser. Das Wasser behindert, wenn es mit der Maische in die Filter kommt, die Filtration erheblich und muß daher abgeschieden werden. Die Wasserabscheidung erfolgte aus dem H_2-Kreislaufgas durch Einbau eines Abscheiders nach einem Kühler.

Um eine unbemerkte Anreicherung eines größeren CO-Spiegels im Hydrierwasserstoff zu verhindern, wurde von der Betriebskontrolle ein CO-Schreiber für geringe Mengen CO (0 - 3 %) eingebaut. Dieses Gerät arbeitet mach dem Wärmetönungsprinzip (Methanisierung) und hat sich bestens bewährt. Trotz längerer Fahrperioden und hoher Belastung mit CO war es immer möglich, den Methanisierungsofen innerhalb der gewünschten Temperaturgrenzen zu fahren. Bei Belastungen von 2 - 3 m³ CO/Stunde wurde das CO restlos zu CH_4 umgesetzt undeskonnten im Ausgangsgas des Methanisierungsofens nur 0,01 - 0,06 % CO nachgewiesen werden. Bei höherer Belastung mit CO, wie sie bei Einspritzleistungen von 180 l und niedrigem Molgewicht des eingesetzten Olefins auftreten, setzt der Ofen nicht mehr das ganze CO um, und es zeigt sich ein Restgehalt an CO von 0,1 - 0,5 %. Diese Menge CO genügt jedoch schon, um die Hydrierung stark zu hindern.

Gaslöslichkeit und Gasentspannung

Da sich bei Produktgasmessungen in 458 a immer wieder Diskrepanzen ergaben, wurden Messungen zur Bestimmung der Löslichkeit von H_2, CO, CO_2, N_2 und CH_4 unter Hochdruck bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Löslich-

keit für das Mol Kohlenwasserstoff berechnet konstant ist und man daher einfach bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit die Gaslöslichkeitsgleichgewichte berechnen kann. Bei Durchrechnung der Kreisläufe zeigte sich, daß es weder im Oxierungs-, noch im Hydrierungskreislauf notwendig ist, Gas zu entspannen. Der Grad der Anreicherung von Inerten in den Kreisläufen wurde berechnet und bei nachfolgenden Dauerversuchen durch Kontrolle mit Pollux-Gasdichte-Waagen und Gasanalysen weitgehend bestätigt gefunden. Das im Entspannungsprodukt des Oxierungsofens gelöste CO wurde errechnet, und mit dem im H_2-Kreislauf abgeschiedenen Methanisierungswasser äquivalent gefunden.

Gasentschwefelung

Zur Sicherung der Anlage gegen Schwefeleinbrüche, war ein beheizter Turm mit Pattenhausen-Grude in die Gaseingangsleitung vom O-Wassergas geschaltet worden. Die Reinigung verlief anfänglich einwandfrei, bis eines Tages ein langsames Ansteigen der Schwefelwerte bis auf den Spitzenwert von ca. 40 mg H_2S und 25 mg org. Schwefel im m³ Gas eintrat, während vor dem Reinigungsturm nur 1 - 2 mg organischer Schwefel enthalten waren. Die Erklärung für diese Erscheinung ist im hohen Kohlensäuregehalt, ca. 5 % CO_2 des Wassergases, zu suchen. Unter 210 Atm. entspricht dies einem Kohlensäurepartialdruck von ca. 10 Atm. und dabei wird durch die Kohlensäure ein Teil der in der Grude befindlichen Sulfide zersetzt und H_2S in Freiheit gesetzt, der im Gegenwart der Grude mit CO zum Teil zu COS reagiert. Durch Gasreinigungsversuche wurde gefunden, daß eine mit Säure gewaschene Grude diese Erscheinung nicht mehr zeigt und trotzdem ihre entschwefelnde Wirkung nicht verliert. Der Reinigungsturm wurde daher mit solcher mit H_2SO_4 gewaschenen Grude gefüllt.

Bildung von Eisencarbonyl aus den heißen Eisenteilen der Apparatur

Es zeigte sich, daß das Kreislaufwassergas einen Gehalt von 200 - 300 mg Fe/m³ in Form von Eisencarbonyl aufweist. Um die Zufuhr von Eisencarbonyl aus dem Wassergasnetz zu verhindern, wurde ein A-Kohleturm vorgeschaltet. Das Gas hinter dem A-Kohleturm enthält kein Eisencarbonyl mehr. Trotzdem bewegte sich der Eisencarbonylgehalt im Gas in denselben Grenzen wie vorher. Es zeigt sich also, daß trotz der Ölschicht, die in allen Rohren anzunehmen ist, die Bildung von Eisencarbonyl weitergeht. Die aus der Oxierungsstufe austretende Maische enthält demnach neben Kobaltcarbonyl auch Eisencarbonyl, das in der Hydrierstufe reduziert wird und sich ebenfalls am Kontakt niederschlägt. Untersuchungen des Kontaktes zeigten, daß der Eisengehalt des Kontaktes nach einer mehrtägigen Fahrperiode von knapp 1 % auf 3,5 % angestiegen war. Maßnahmen zur Behebung der Eisencarbonylbildung werden erwogen und Versuche ausgeführt.

Lebensdauer des Kontaktes

Die Lebensdauer des Kontaktes ist nach wie vor unbefriedigend. Speziell die Hydrierwirkung läßt rasch nach. Die Gründe für dieses Versagen des Kontaktes sind nach dem heutigen Stand in folgenden Faktoren zu suchen:

1.) Mangelnde Reinheit des Gases (S-Gehalt).

2.) Niederschlagung von Eisen aus dem Eisenkarbonyl des Gases auf den Kontakt.

3.) Starke Kobaltverluste durch Mitentspannen von Kobaltcarbonyl mit dem Wassergas.

4.) Mangelnde Reinheit des Produktes (S-Gehalt)

Die Ursachen 1 und 4 dürften bei dem derzeit eingesetzten Produkt nicht ins Gewicht fallen, dagegen erscheint die Ursache 3 neben der Ursache 2 am Wichtigsten. Es zeigte sich, daß beim Entspannen heißer Maische aus dem Oxo-Ofen das Entspannungsgas 5 - 20 g Kobalt im m³ Gas enthalten kann. Durch Kühlung der Maische sinkt dieser Wert auf ca. 1 g/m³. Kontaktuntersuchungen haben auch gezeigt, daß der Gehalt von Kobalt von ca. 33 % bei frischem Kontakt auf 20 - 25 % Kobalt bei gebrauchtem, nicht mehr genügend aktiven Kontakt zurückgegangen war. Zur Behebung

dieser Verluste ist geplant, alle kobaltcarbonylhaltigen Entspannungsgase über eine Waschkolonne zu leiten, in der mit Frischolefin das Gas ausgewaschen werden soll.

II. Weiterverarbeitung der Oxo-Produkte (Dr.Berg)

1. Dehydrierende Alkalischmelze

a) In Me 333 a wurde eine Apparatur, in der größere Ansätze (20 kg) verschmolzen werden können, angefahren. Es ergab sich, daß ein Teil der Alkohole in Olefin übergeführt wurde. Diese Nebenreaktion, die auf Überhitzungen zurückzuführen ist, soll durch Umbau der Heizung, die bisher durch elektrische Heizkörper erfolgte, vermieden werden. Die Heizung soll mittels Diphenyldampf erfolgen. Als weitere Schwierigkeit ergab sich, daß es nicht möglich war, den Schmelzbehälter nach einem mit Schikanenblechen versehenen Behälter, der unter Vakuum steht, zu entleeren. In diesem Behälter sollen die letzten Reste von Neutralöl durch Vakuum und Dampf entfernt werden. Die Befreiung vom Neutralöl soll durch Herstellung dünner Filme von geschmolzener Seife auf den Schikanenblechen erleichtert werden. Durch bessere Beheizung der Übergangsleitung vom Schmelzbehälter in den mit Schikanenblechen versehenen Behälter, sollen die aufgetretenen Schwierigkeiten behoben werden.

b) Verschmelzung von Synolalkoholen

Um die Eigenschaften von Seifen aus Synolfettsäuren zu ermitteln, wurde mit Versuchen begonnen, Synolalkohole der C-Zahl noch der Alkalischmelze zu unterwerfen. Es soll dadurch festgestellt werden, von welcher C-Zahl ab Synolfettsäuren geruchlose Seifen ergeben.

2. Hydrierung von Oxo-Aldehyden zu Alkoholen

Im Hinblick auf in Me 458 a aufgetretenen Schwierigkeiten bei der Hydrierung, wurde versucht, dort angefallene unvollständig hydrierte Aldehyde mittels Ni-Kontakt (134) nachzuhydrieren. Die Versuche wurden im Kleinofen bei ein- und zweifacher Belastung, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Wasserstoffdruck durchgeführt. Der noch vorhandene Aldehyd wurde bei allen gewählten Bedingungen zum Alkohol hydriert. Die Temperatur wurde zwischen 120 und 180°C gewählt. Bei 120° waren die erhaltenen OH-Zahlen etwas niedriger. Dies scheint, da die Carbonylzahl = 0 war, auf nicht erfolgte Hydrierung von Aldehydpolymeren zurückzuführen zu sein.

3. Herstellung von α-methylverzweigter Säure

Wie im letzten Bericht erwähnt wurde, sind die Fettsäuren aus Oxo-Alkohol zum Teil verzweigt. Es handelt sich dabei um eine Verzweigung am α-Kohlenstoffatom. Es wurde nun, um einen Vergleich mit den Oxofettsäuren zu ermöglichen, eine α-methylverzweigte C_{12}-Fettsäure hergestellt. Die Darstellung erfolgte aus dem Malonsäurediäthylester über den Methylmalonsäurediäthylester und Methylnonylmalonsäurediäthylester. Aus der daraus erhaltenen Methylnonylmalonsäure wurde durch Abspaltung von CO_2 die α-methylverzweigte C_{12}-Fettsäure hergestellt. Die Fettsäure und die daraus hergestellte Seife wiesen einen unangenehmen Geruch auf; der Schmelzpunkt der Säure war 18,2°C.

4. Konstitutionsaufklärung von Oxo- und Synolalkoholen (Gemeinsam mit Herrn Dr.Asinger)

a) Wanderung der Doppelbindung von Olefinen mit endständiger Doppelbindung

Die Versuche, die im Autoklaven durchgeführt wurden, ergaben, daß bei einem Dodecylen mit endständiger Doppelbindung in Gegenwart von Ruhrchemiekontakt, 200 Atm. Stickstoff und einstündiger Versuchsdauer bei 200°C keine Wanderung der Doppelbindung stattfand. Bei 300° fand jedoch eine Verschiebung der Doppelbindung statt. Wurde hingegen anstelle von Stickstoff 100 Atm. CO aufgepreßt, so fand bereits bei 150°C eine beträchtliche Verschiebung der Doppelbindung statt. Es ergibt sich somit die Möglichkeit, daß während der Oxoreaktion auch eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet und zur Bildung von α-alkylverzweigten Aldehyden führt.

b) Konstitutionsaufklärung von Synolalkonol .

Aus einem C13-Synolalkohol wurde über den Fettsäureester das Olefin hergestellt. Die Untersuchung des Olefins ergab, daß der Alkohol weitgehend geradkettig war. Dies steht im Einklang mit dem höheren Schmelzpunkt der Fettsäuren aus Synolalkoholen.

c) Es wurde begonnen, den Verzweigungsgrad der Oxo-Fettsäuren auf folgendem Weg zu ermitteln:

$$R \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow R \cdot CH_2\ CO\ Cl \xrightarrow[HNO_2]{} R \cdot CH_2\ CO\ C_6H_5$$

$$R \cdot \underset{NO}{CH}\ CO\ C_6H_5 \quad \overline{\text{Umlagerung}} \quad R \cdot \underset{NOH}{C} - CO\ C_6H_5$$

Nitrosoverbindung — Isonitrosoverbindung

Bei einer α-alkylverzweigten Säure könnte die Umlagerung der Nitrosoverbindung nicht stattfinden. Der Gehalt an geradkettiger Säure soll durch Bestimmung des Wasserstoffs der OH-Gruppe in der Isonitrosoverbindung erfolgen.

2. Herstellung von Fettsäure nach Patentanmeldung H 149 371 IVd

Die Versuche, aus Alkoholen und Wasser in Gegenwart von einem dehydrierend und hydratisierend wirkenden Kontakt Säuren herzustellen, wurden fortgesetzt und auf höhermolekulare Alkohole (C13-Oxo-Alkohol) übertragen. Die Versuche wurden drucklos in Kleinöfen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bis jetzt war es nicht möglich, auf diesem Wege Fettsäuren herzustellen. Die Reaktion führte meist nur bis zur Bildung von Aldehyd. Bei höheren Temperaturen fand auch Dehydratisierung des Alkohols statt.

3. Die Anwendung der Oxoreaktion auf Diolefine (Zusammenfassender Bericht)(Dr.Meusel)

Nachdem bei den ersten Oxierungsversuchen ohne Lösungsmittel starke Harzbildung durch Polymerisation des Dimethylhexadiens aufgetreten war, wurde bei den folgenden Versuchen stets in Lösung gearbeitet, und zwar wurde hauptsächlich Cyclohexan als Lösungsmittel angewandt.

Zum Beispiel wurden 20 Teile Dimethylhexadien in 80 Teilen Cyclohexan gelöst und etwa 5 Volumenteile Fischersynthese-Kontakt zugegeben, der die Zusammensetzung 60 Gew% Kieselgur, 35 % Kobalt, 2,5 % Thoriumoxyd u. 2,5 % Magnesiumoxyd hat. Bei 130° wurden 1 Stunde lang 300 - 400 Atm Wassergas einwirken gelassen. Darauf wurde das Wassergas entspannt und reiner Wasserstoff aufgepreßt und mit dem gleichen Kontakt bei etwa 190° hydriert. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel abgedampft und das Oxierungsprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert. Dabei wurden bei 5 mm Hg bei 70 - 75°C und bei 148 - 153° (bei gewöhnlichem Druck etwa 210 bzw. 310°) zwei Hauptfraktionen erhalten, die etwa 54, bzw. 36 % der Theorie ausmachten. Die restlichen 10 % bestanden im wesentlichen aus einem hochsiedenden Rückstand. Die beiden Hauptfraktionen wurden über die Borsäureester gereinigt. Der OH-Zahl nach war die höhersiedende Fraktion ein reines Decandiol, während die niedrigsiedende Fraktion einen Nonylalkohol darstellt.

Die Oxoreaktion ist also nur bei einem kleinen Teil des Diens an beiden Doppelbindungen eingetreten, während bei einem größeren Teil nur auf einer Seite Wassergas angelagert wurde, während die andere Doppelbindung einfach hydriert wurde. Der gebildete Nonylalkohol ist völlig gesättigt und hat einen angenehmen, dem Citronellol ähnlichen Geruch, dem es ja auch konstitutionell nahe steht. Das Decandiol ist eine farb- und geruchlose dicke Flüssigkeit, deren Borsäureester auch bei 200°C noch fest ist.

Das Ziel bestand nun darin, die Bildung des C9-Monols zu verhindern bzw. stark zurückzudrängen. Zu diesem Zweck wurde der Kohlenoxydgehalt des Wassergases bis auf 90 % gesteigert, um die Hydrierung zurückzudrängen. Aus der gleichen Überlegung heraus wurde die Oxoreaktion bei einer möglichst niedrigen Temperatur durchgeführt. Jedoch wurde dadurch die Ausbeute an Diol nicht verbessert. Ferner wurden für die Oxoreaktion andere, dem Fischerkontakt ähnliche Katalysatoren benutzt, die erfahrungsgemäß nicht hydrieren. Anschließend wurden mit einem anderen Kontakt die gebildeten Aldehydgruppen zum Alkohol hydriert. Auch dadurch wurde die Ausbeute von etwa 35 % der Theorie nicht verbessert. Ferner sollte die Hydrierung verhindert werden durch Anwendung von Paraformaldehyd statt Wassergas, jedoch trat damit keine Reaktion ein.

Um einmal angelagertes Wassergas vor etwaiger erneuter Abspaltung zu schützen, wurde versucht, den Aldehyd im Augenblick des Entstehens als Acetal zu fixieren, indem Methanol als Lösungsmittel verwandt wurde, jedoch ohne eine erhöhte Diolausbeute zu erzielen. Erfolglos wurde ferner versucht, die Oxoreaktion abzuwandeln, indem mit anderen Katalysatoren statt Wassergas Kohlenoxyd und Wasser oder Kohlenoxyd und Alkohol auf das Dien einwirken lassen wurde, in der Hoffnung, eine gute Ausbeute an Dimethylkorksäure bzw. deren Ester zu erhalten.

Auffällig ist, daß Dimethylhexadien bereits bei sehr niedriger Temperatur mit Fischerkontakt hydriert wird, Als einmal Dimethylhexadien mit Ruhrchemiekontakt und Wasserstoff im Autoklaven erhitzt wurde, begann die Gasaufnahme bereits bei 85°, sie ging allerdings wesentlich langsamer vor sich, als die Oxoreaktion. Dies ließ die Vermutung aufkommen, daß die schlechte Diolausbeute darauf zurückzuführen sei, daß die Hydrierung und die Oxoreaktion Konkurrenzreaktionen seien, von denen die Hydrierung zwar schon bei niederer Temperatur beginnt, dafür aber langsamer verläuft als die Oxoreaktion.

Deshalb wurde nun Dimethylhexadien mit Kontakt zunächst ohne Gas auf 130° erhitzt und erst dann das Wassergas aufgepreßt, um die Anheizzeit zu vermeiden, während der mutmaßlich bereits Hydrierung einsetzt, aber noch keine Oxoreaktion. Aus dem gleichen Grunde wurde einmal das Produkt im Hochdruckofen kontinuierlich in Rieselphase über einen fest angeordneten Kontakt gefahren. Jedoch wurde durch diese Arbeitsweisen die Diolausbeute nicht verbessert. Da ein einfaches Olefin mit Wasserstoff allein ebenfalls von Fischerkontakt bereits unterhalb der Oxotemperatur hydriert wird, und man doch mit Wassergas und anschließender Reduktion nahezu 100 %ige Alkoholausbeuteeerhält, mußte diese Theorie wieder fallen gelassen werden. Man muß vielmehr annehmen, daß durch die Anwesenheit von Kohlenoxyd die Hydrierung normalerweise unterdrückt wird.

Überrraschend war nun die Beobachtung, daß 1,1,4,4,-Tetramethylbutadien (= 2,5-Dimethylhexadien-2,4) $CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_3$ unter den üblichen Bedingungen überhaupt kein Diol, sondern mit nahezu theoretischer Ausbeute ein C9-Monol ergab. Ein Erklärungsversuch für diese auffällige Tatsache besteht in der Annahme, daß konjugierte Doppelbindungen außerordentlich leicht auch bei Anwesenheit von Kohlenoxyd an den Enden des konjugierten Systems hydriert werden, sodaß nur die mittlere neu entstandene Doppelbindung noch Oxo reagieren kann. Sehr wahrscheinlich wird diese Doppelbindung noch dazu zum Teil wandern, sodaß kein definierter Alkohol entsteht. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde Tetramethylbutadien in Cyclohexanlösung mit Fischerkontakt und Wassergas auf 100°C erhitzt, auf eine Temperatur also, bei der noch keine Oxoreaktion eintritt. Tatsächlich wurde ein Mol Wasserstoff aufgenommen, während das resultierende Monoolefin, wie schon oben erwähnt, wegen der Gegenwart von Kohlenoxyd nicht weiter hydriert wird. Die Hydrierung zum Monoolefin findet nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich statt, denn bei wenig höherer Temperatur setzt bereits die Oxoreaktion ein.

Vielleicht entstehen nun deshalb bei der Oxoreaktion aus Dimethylhexadien nur 40 % des gesuchten Diols, weil zum Teil konjugierbe Syateme verliegen, oder sich vor der Oxoreaktion bilden. Es wurde deshalb zunächst einmal das Ausgangsdien einer Prüfung auf konjugierte Systeme unterzogen. Die Diels-Aldersche Diensynthese konnte dazu

nicht benutzt werden, weil Tetramethylbutadien mit Maleinsäureanhydrid, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung, nicht reagiert. Es wurde daraufhin die Molrefraktion zur Untersuchung herangezogen, die ja bei konjugierten Systemen um einen bestimmten Betrag, die Exaltation größer ist, als bei zwei isolierte Doppelbindungen enthaltenden Stoffen. Die gemessenen Werte für Dimethylhexadien und Tetramethylbutadien waren deutlich verschieden und stimmten genau mit den aus den Atomrefraktionen, den Inkrementen und der Exaltation berechneten Werten überein, sodaß man annehmen kann, daß das Ausgangsdiolefin keine konjugierten Doppelbindungen enthält. Da Tetramethylbutadien bei 134° siedet, während Dimethylhexadien bereits bei 113° übergeht, und da Tetramethylbutadien bei +16° fest wird, während Dimethylhexadien noch bei -80° flüssig ist, so sind damit bequeme Teste zur Unterscheidung gegeben, mit denen der obige Befund bestätigt wurde. Auch zeigt Tetramethylbutadien aus nicht ganz geklärten Gründen eine Bromzahl nach Klein, die nur etwa halb so groß ist, wie die von Dimethylhexadien.

Auch Dimethylhexadien, das 2 Stunden lang mit Fischerkontakt ohne Wassergas auf 130° erhitzt worden war, erwies sich, nach diesen Methoden untersucht, als frei von konjugierten Systemen. Erhitzte man dagegen auf 220°, so fand tatsächlich eine weitgehende Isomerisierung zum Tetramethylbutadien statt. Wenn man also annimmt, daß im Augenblick der Oxoreaktion stoßartig eine wesentlich höhere Temperatur herrscht, als die mit dem Thermoelement gemessenen 130°, so wäre damit eine Erklärung für die schlechte Diolausbeute gefunden. Dann hätte aber Zusatz einer sehr großen Lösungsmittelmenge bei der Oxoreaktion einen Fortschritt bringen müssen, was nicht der Fall war.

Da ohne Kontakt selbst auf 220° erhitzt nur eine geringfügige Isomerisierung des Dimethylhexadiens eintritt, sollte untersucht werden, welche Kontaktkomponente die leichte Isomerisierung bewirkt. Da die **Kieselsäure** solche Isomerisierungen katalysiert, wurde einmal anstelle der Kieselgur Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd u.a. als Träger benutzt, es würden so jedoch ebenfalls nur 35 % Diol erhalten.

Wenn bei 130° ohne Wassergas keine Umlagerung eintritt, mit Wassergas, d.h. während der Oxoreaktion aber doch eine Umlagerung auftritt, so besteht noch die Möglichkeit, daß das bei der Oxoreaktion in geringem Maße entstehende Kobaltcarbonyl die Umlagerung bei so niederer Temperatur ermöglicht. Es sollte deshalb Dimethylhexadien und Fischerkontakt mit Kohlenoxyd allein auf 130° erhitzt werden. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen und werden fortgesetzt.

Zusammenfassung

Die Umwandlung von Dimethylhexadien in Dimethyloctandiol mittels der Oxoreaktion gelingt nur mit 35 % Ausbeute. Abwandlung der Reaktionsbedingungen auf Grund verschiedener Arbeitshypothesen brachten bisher keinen Fortschritt.

Unterschrift

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf
nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen

Aufgabe : 813 Le

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemaßmer, Berg, Meusel

2523-79

30/9.06

Stand am 1. Februar 1942

I. Verfahrensausarbeitung (Gemaßmer)

a) Arbeiten mit fest angeordnetem Kontakt im strömenden System

Durch Verlängerung der Kontaktschicht im Kleinofen gelang es, den Umsatz vom bisherigen Höchstwert von ca. 60 % auf über 80 % zu steigern. Die Belastung des Kontaktes betrug dabei 0,5.

b) Produktstudien

Es wurden erstmals Versuche unternommen, gasförmige Olefine der Oxo-Reaktion zu unterwerfen. Die Versuche wurden in Kleinöfen gefahren. Zum Teil wurde Wassergas und Äthylen gasförmig über den Kontakt geleitet, und bei einer Reihe von Versuchen wurde Mepasin als Hilfsflüssigkeit eingesetzt und von unten nach oben Wassergas und Äthylen durch den in Mepasin stehenden Kontakt gefahren. Bei allen bisherigen Versuchen zeigten sowohl reine Kobaltkontakte (Typ Ruhrchemie) als auch Legierungskontakte auf Basis Kupfer-Kobalt nur sehr geringe Lebensdauer. Nach wenigen Tagen war der Umsatz auf fast Null zurückgegangen. Der Grund für diese bisher nicht beobachtete Erscheinung konnte noch nicht geklärt werden.

Arbeiten in der halbtechnischen Anlage Me 458a

1.) Hochdruckteil

a) Kontinuierliche Durchführung der Oxo-Reaktion

2 Öfen wurden für kontinuierliches Fahren eingerichtet. Der erste Ofen dient zur Oxierung, während im zweiten Ofen die Hydrierung vor sich gehen soll. In beide Öfen tritt die Maische von oben ein, und das Gas wird im Gegenstrom von unten her durch den Ofen geführt. Die Umfüllung der Maische aus dem Oxierungsofen in den Hydrierungsofen erfolgt ohne jegliche Zwischenentspannung durch einen geringen Differenzdruck von ca. 10 - 15 Atm. Um eine gleichmäßige Verweilzeit zu gewährleisten, wurden in beide Öfen Glocken eingebaut. Es stellte sich heraus, daß die zum Durchlaufen der Maische bestimmten Löcher in den Glockenböden sehr rasch versetzen und dadurch ein Ablaufen des Ofens unmöglich wurde. Durch Erweiterung der Durchlaßschlitze konnte dieser Fehler vorläufig behoben werden. Wegen verschiedenartiger Mängel und Reperaturen konnte in der Berichtszeit nur kurze Zeit kontinuierlich gefahren werden. Die Schwierigkeiten lagen fast ausnahmslos auf dem apparativen Sektor.

Abführung der Reaktionswärme der Oxo-Reaktion bei diskontinuierlicher Fahrweise

Es wurden weitere Versuche mit einem Ofen mit Kühleinbauten unternommen. Um sicher zu gewährleisten, daß sich in den im Ofen eingebauten Rohren Wasser befindet, wurde mit Hilfe einer kleinen Kreiselpumpe eine zwangsläufige Wasserumwälzung durch die Rohre bewirkt. Selbst bei die-

ser Anordnung gelang es nicht, eine starke Überhitzung des Produktes während der Reaktion zu verhindern. Anläßlich des Besuches der Herren von der Ruhrchemie am 17./18.1.42 wurde versucht, so zu fahren, wie es die Oxo-Gesellschaft in der Anlage Holten plant. Es zeigte sich, wenn der Gasdruck auf 150 Atm. zurückgenommen wird und die Kühlung bei eintretender Reaktion sofort durch Dampfentspannung aus dem Heizmantel bewirkt wird, ein Ausreißen der Temperaturen im Reaktionsraum weitgehend vermieden werden kann. Die Reaktionszeit wird dadurch wesentlich verlängert, und es geschieht leicht, daß durch zu starke Abkühlung in den Öfen die Reaktion erlischt. Diese Versuche wurden in dem Ofen mit einbauten unternommen. Dadurch, daß einige Stutzen für Dampf und Wasser zu eng sind, sind die Versuche noch nicht restlos einwandfrei und sollen nach Erweiterung dieser Stutzen und Leitungen wiederholt werden.

Entfernung des CO aus dem H2-Kreislauf durch Methanisierung

Bei weiteren Versuchen kontinuierlich zu fahren und dabei das durch Lösung in der Maische in die Hydrierstufe eingeschleppte CO durch Methanisierung zu vernichten, zeigte es sich, daß erst nach Anreicherung eines Spiegels von mehreren % CO der Methanisierungsofen ansprang. Als Kontakt im Methanisierungsofen diente gepillter Kobaltkontakt (Betriebskontakt 3199). Durch den hohen CO-Gehalt war es nach dem Anspringen des Ofens nicht mehr möglich, durch Kaltgaszugabe die Methanisierungsreaktion temperaturmäßig zu beherrschen, und der Ofen stieg auf ca. 600°C. Da der Ofen lediglich aus V2A-Material bestand, mußten aus Sicherheitsgründen weitere Methanisierungsversuche abgebrochen werden. Es wurde ein neuer Methanisierungsofen aus V2A-Material mit einem elektrischen Spitzenvorheizer in Auftrag gegeben. Durch den elektrischen Spitzenvorheizer soll die Temperatur so hoch gehalten werden (ca. 250°C), daß ein sofortiges Anspringen des Ofens sicher gewährleistet wird.

Lebensdauer des Kontaktes

Die Lebensdauer des Kontaktes ist, insbesondere was seine Hydriereigenschaften betrifft, unbefriedigend. Die Ursachen dieser Erscheinung sind noch nicht geklärt.

Destillation

Um das zu Verfügung stehende Krackmittelöl besser auszunutzen, wurden auch die niedrigeren Anteile (unter C11) fraktioniert und gleichzeitig mit Rücksicht auf den Tankraum eine teilweise Umstellung der "Kohlenstoff-Fraktionen" auf Siedebänder vorgenommen. Die Zerlegung erfolgt derzeit in 6 Fraktionen wie folgt:

1.)	Fraktion	C8, C9, C10	Olefingehalt	ca. 80 %
2.)	"	C11, C12	"	ca. 70 %
3.)	"	C13, C14	"	ca. 60 %
4.)	"	C15	"	ca. 50 %
5.)	"	C16	"	ca. 15 %
6.)	"	C17	"	ca. 40 %

Das nunmehr von der Ruhrbenzin angelieferte Krackmittelöl enthält nur mehr geringe Anteile der Fraktion C16 und praktisch nichts mehr von der Fraktion C17.

Die Destillation wurde mit einem mittleren Rücklaufverhältnis von 1 : 15 gefahren, und es wurden Zwischenfraktionen von ca. 3 - 4°C abgenommen. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen im Laboratorium

zeigte, daß die Fraktionen genügend scharf getrennt waren.

Durch Beseitigung mehrerer Fehler in den Leitungsführungen der Kolonne konnte die Leistung der Kolonnen gesteigert und der ruhige Lauf sowie die Trennschärfe verbessert werden.

Weiterverarbeitung der Oxoprodukte (Berg)

1.) Dehydrierende Alkalischmelze

a) Alkalischmelze von Oxoalkoholen

Die Schmelze ließ sich bei Einsatz höhermolekularer Alkohole drucklos in einer Rührapparatur, in der 7 kg Fettalkohole eingesetzt werden konnten, gut durchführen. Wichtig erscheint die Vermeidung jeglicher Überhitzungen, um eine Dehydratisierung des Alkohols zu verhindern. Dies wurde durch ein Bleibad, dessen Temperatur kontrolliert wurde, erreicht. Das feste Alkali wurde vorgelegt und der Alkohol innerhalb 3 - 4 Std. kontinuierlich zugefügt. Es liessen sich reine Oxoalkohole zu 90 % in Fettsäure überführen. Es wurde dabei angenommen, daß die Alkohole 100 %ig sind. Um die Eigenschaften der Fettsäuren in Abhängigkeit von der C-Zahl zu ermitteln, wurden die Fettsäuren der C-Zahl nach von C12 bis C16 hergestellt. Auffallend waren die niedrigen Schmelzpunkte der Fettsäuren. Dies steht im Einklang mit den im letzten Bericht (1.XII.41) angeführten Ergebnissen über die Konstitutionsaufklärung von Oxoalkoholen, die darauf hinweisen, daß im Oxoalkoholgemisch nicht nur -methylverzweigte, sondern auch -alkylverzweigte Alkohole enthalten sind. Es wurden auch von den einzelnen Säuren Seifen hergestellt und festgestellt, daß die Seife aus C12 und C13 geruchlich nicht ganz einwandfrei waren. Die Seife aus C14 wies nur mehr schwachen Geruch auf, Seife aus C15 und C16 war vollkommen einwandfrei. Ferner wurde festgestellt, daß die Seifen mit niedriger C-Zahl hygroskopisch sind. Dies weist ebenfalls auf einen Gehalt an verzweigten Säuren hin.

Durch eine Behandlung der rohen Fettsäure mit Aktivkohle konnten nur leicht verfärbte Fettsäuren erhalten werden und somit könnte sich für die Herstellung von Seifen eine Destillation erübrigen. Das Ziel der Versuche ist jedoch, die Herstellung von Seifen ohne die Fettsäuren zu isolieren. Der Überschuß an Alkali müßte mit Fettsäure neutralisiert werden.

b) Alkalischmelze von Synolalkoholen

Ein Synolalkoholgemisch (C12 - C17), das über die Borsäureester gereinigte Alkohole enthielt, konnte im Autoklav ebenfalls weitgehend in Fettsäuren übergeführt werden. Ein kleiner bei der Dampfdestillation anfallender Anteil an hochsiedenden Neutralbestandteilen deutete darauf hin, daß das Alkoholgemisch noch nicht in Fettsäure überführbare Anteile enthielt. Das Fettsäuregemisch wurde in Fraktionen zerlegt. Die Schmelzpunkte dieser Fraktionen lagen höher als bei den aus Oxoalkoholen erhaltenen Säuren.

c) Verschmelzung von Methyladipol

Die Ausbeute an roher Methyladipinsäure konnte bei Durchführung der Alkalischmelze bei niedr.geren Temperaturen (240°C) auf 80 % gesteigert werden. Die Aufarbeitung wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wie sie im letzten Bericht angegeben war.

2.) Herstellung von Fettsäuren durch Oxydation des Oxoalkohols mit Luft

In die mit 0,5 % Mn-Stearat versetzten Oxoalkohole wurde durch eine Fritte Luft eingeblasen. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Eingesetzt wurde reine C13-Oxoalkohol. Bei 100° fand keine Oxydation statt. Bei 200° wurden erst nach längerer Versuchsdauer geringe Säurezahlen erhalten. Die Versuche wurden auch, um die entstandene Säure zu binden, in Gegenwart von überschüssigem Alkali durchgeführt. Der Alkohol wurde in die Schmelze einer Seife eingerührt, die einen Überschuß von freiem Ätznatron enthielt. Durch die Schmelze wurde Luft durchgeleitet. Der Alkoholanteil, der von der überschüssigen Luft entsprechend dem Partialdruck mitgeführt wurde, wurde durch einen Rückflußkühler in die Schmelze zurückgeführt. Es erwies sich als notwendig, um höhere Ausbeuten an Fettsäuren zu erhalten, die Versuche bei so hoher Temperatur durchzuführen, daß bereits die Bedingungen für die Dehydrierung vorhanden waren.

3.) Herstellung von Fettsäuren nach Anm. H 149 371 IVd/12 o

Durch Überleitung eines Gemisches von Alkohol und Wasser über einen Kontakt, der dehydrierend und hydratisierend wirkt, soll nach folgender Reaktionsfolge Säure entstehen:

$$RCH_2OH \xrightarrow{\text{Dehydrierung}} RC\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2$$

$$RC\overset{O}{\underset{H}{<}} \xrightarrow{\text{Hydratisierung}} R{\cdot}C\overset{OH}{\underset{OH}{<}}H$$

$$RC\overset{OH}{\underset{OH}{<}}H \xrightarrow{\text{Dehydrierung}} R{\cdot}C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + H_2$$

Es wurde zunächst versucht zur Nacharbeitung des Patents mit Katalysatoren, die nach Angabe des Patentes hergestellt wurden, Äthylalkohol in Essigsäure überzuführen. Es gelang bisher nicht, die angegebenen Ausbeuten zu erreichen. Die Versuche sollen auf höhermolekulare Alkohole übertragen werden.

4.) Konstitutionsfragen (gemeinsam mit Dr.Asinger)

Es wurde mit der Durhhführung von Versuchen begonnen, das Verhalten von Olefinen (C12) mit endständiger Doppelbindung (durch thermische Spaltung des Esters von Dodecylalkohol und Fettsäure hergestellt) in Gegenwart von Ruhrchemiekontakt bei verschiedenen Temperaturen bei Anwesenheit eines Inertgases (N_2) zu untersuchen. Es soll ermittelt werden, ob eine Wanderung der Doppelbindung in Gegenwart dieses Kontaktes bei höheren Temperaturen stattfindet. Eine Wanderung der Doppelbindung führt zur Entstehung von α-alkylverzweigten Alkoholen bei der Oxoreaktion.

Die Versuche werden weitergeführt.

Übertragung der Oxoreaktion auf neue Stoffe und Weiterverarbeitung der Oxoprodukte (Meusel)

a) Dimethylhexadien

Auffällig ist, daß Dimethylhexadien bereits bei sehr niedriger Temperatur mit Ruhrchemiekontakt zum gesättigten Kohlenwasserstoff hydriert werden kann. Als einmal Dimethylhexadien mit Ruhrchemiekontakt und Wasserstoff im Autoklaven langsam erhitzt wurde, begann die Gasaufnahme bereits bei 85°C; allerdings wurde der Wasserstoff nur langsam innerhalb 2 Stunden aufgenommen, während ja die Oxoreaktion bereits in 5 Minuten beendet ist. Dies ließ die Vermutung aufkommen, daß die schlechte Diolausbeute darauf zurückzuführen sei, daß die Hydrierung und die Oxoreaktion Konkurrenzreaktionen sind, von denen die Hydrierung schon bei niederer Temperatur beginnt, aber langsam verläuft, die Oxoreaktion erst bei höherer Temperatur einsetzt, aber rasch zu Ende geht.

Deshalb wurde Dimethylhexadien mit Kontakt zunächst ohne Gas auf 130°C erhitzt und erst dann das Wassergas aufgepreßt, um die Anheizzeit zu vermeiden, während der mutmaßlich bereits Hydrierung stattfindet, aber noch keine Oxoreaktion einsetzt. Jedoch wurde durch diese Arbeitsweise die Diolausbeute nicht verbessert. Da ferner auch Olefin mit Wasserstoff allein ebenfalls bereits unterhalb der Oxotemperatur hydriert werden kann und doch bei der Oxoreaktion eine nahezu 100 %ige Ausbeute erhalten wird, mußte diese Annahme wieder fallen gelassen werden.

Es wurde einmal Tetramethylbutadien, das durch Isomerisierung von Dimethylhexadien bei 200°C mittels eines Tonerdekontaktes hergestellt war, der Oxoreaktion unterworfen. Dabei ergab sich die auffällige Tatsache, daß überhaupt kein Diol sondern mit nahezu theoretischer Ausbeute ein C -Monol entstanden war. Man muß also annehmen, daß bei einem konjugierten System nur ein CO angelagert wird, vielleicht indem die Oxoreaktion in 1,4-Stellung einsetzt und die neu sich ausbildende Doppelbindung im Augenblick des Entstehens hydriert wird, oder indem zunächst in 1,4-Stellung Wasserstoff angelagert wird und erst die nun verbleibende Doppelbindung noch Oxo weiterreagiert.

Vielleicht entstehen nun deshalb bei der Oxoreaktion mit Dimethylhexadien nur 40 % des gesuchten Diols, weil zum Teil konjugierte Systeme (Tetramethylbutadien oder Dimethylhexadien-1,3) vorliegen oder vor der Oxoreaktion gebildet werden.

Der Gehalt an konjugierten Systemen sollte mittels der Diels-Alderschen Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid bestimmt werden, doch mußte diese Arbeitsweise wieder aufgegeben werden, weil Tetramethylbutadien, vielleicht infolge sterischer Hinderung durch die Methylgruppen, mit Maleinsäureanhydrid keine Reaktion gibt.

Es wurde daraufhin die Molekularrefraktion zur Untersuchung herangezogen, die ja bei konjugierten Systemen um einen bestimmten Betrag (die Exaltation) größer ist als bei isolierte Doppelbindungen enthaltenden Stoffen. An der Molekularrefraktion war Dimethylhexadien von Tetramethylbutadien deutlich zu unterscheiden, und die beiden Werte stimmten genau mit den aus den Atomrefraktionen, den Inkrementen und der Exaltation berechneten Werten überein.

Eine Bildung konjugierter Systeme konnte auf diese Weise bei Dimethylhexadien, das 2 Stunden lang mit Ruhrchemiekontakt ohne Wassergas auf die Temperatur der Oxoreaktion (130°C) erhitzt worden war, nicht

festgestellt werden. Von aus Alkohol und Natrium hergestelltem nascierenden Wasserstoff werden isolierte Doppelbindungen nicht angegriffen, während konjugierte Doppelbindungen in 1,4-Stellung hydriert werden. Auch die Untersuchung nach dieser Methode ergab, daß sich kein konjugiertes System gebildet hatte, als Dimethylhexadien mit Kontakt auf 130°C erhitzt worden war.

Erhitzt man dagegen auf 250°, so wurde festgestellt, daß jetzt tatsächlich eine weitgehende Isomerisierung zum Tetramethylbutadien auftritt. Wenn man annimmt, daß im Augenblick der Oxoreaktion an den betreffenden Molekülen eine wesentlich höhere Temperatur herrscht als die gemessenen 130°, so wäre damit eine Erklärung für die schlechte Diolausbeute gefunden. Die lokale Wärmeentwicklung lagert benachbarte Moleküle zum konjugierten System um, das dann nur Monol gibt.

Es soll nun die Mindesttemperatur bestimmt werden, bei der noch Umlagerung eintritt. Ferner soll durch großen Lösungsmittelzusatz die Reaktionswärme bei der Oxoreaktion besser abgeführt werden.

b) Herstellung von Aldehyden aus Oxoalkoholen durch katalyt. Dehydrierung

Nachdem eine große Anzahl Kontakte ohne Erfolg ausprobiert worden war, wurde ein Kupferchromitkontakt (Nr. 3642/11) gefunden, der in der Rieselphase bei 250°C bei 100 cm³ Kontaktmenge und 25 cm³ stündlicher Einspritzung mit 62 % Ausbeute C13-Aldehyd aus C13-Alkohol liefert. Da die restlichen 38 % im wesentlichen aus nicht umgesetztem Alkohol bestehen, ist zu erwarten, daß durch Vergrößerung der Kontaktstrecke die Ausbeute noch gesteigert werden kann.

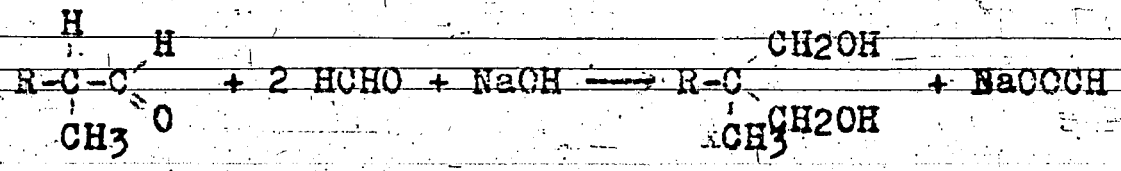
c) Umwandlung von Aldehyden in Ester

Da sich der gebildete C24-Ester mit dem als Lösungsmittel angewandten Essigsäureäthylester und auch mit dem Alkohol des Aluminiumäthylatkatalysators umestert, wurde die Aluminiumverbindung des C12-Alkohols als Kontakt zu benutzen versucht, die sich auffällig leicht bildet, wenn man etwas $HgCl_2$ zum Aktivieren des Aluminiums zusetzt und bis fast an den Siedepunkt erhitzt.

Die Disproportionierung des C12-Aldehyds zum C24-Ester geht auch mit diesem Katalysator glatt vor sich, und es wurde eine Esterausbeute von 86 % der Theorie erzielt.

d) Herstellung von Kondensationsprodukten aus höheren Aldehyden und Formaldehyd

Es sollten dem P3 ähnliche Tri- bzw. Di-methylolverbindungen aus C12-Oxoaldehyd und Formaldehyd hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurde C12-Aldehyd mit einer wäßrigen Formaldehydlösung kräftig gerührt und NaOH-Lösung eingetropft. Dabei findet glatt die Bildung der Methylolverbindung statt. Da Oxoalkohol zu einem Teil α-methylverzweigt ist, entsteht z.T. nur das Dimethylol:



Das Produkt bildet mit Wasser ziemlich haltbare Emulsionen. Durch Äthoxylierung, Sulfierung und Veresterung soll versucht werden, daraus wertvolle Produkte herzustellen.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Aufgabe : 813

Ei

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter : Gemaßmer, Berg, Meusel

2523-80
30/9.06

Stand am 1. Dezember 1941

I. Verfahrensausarbeitung (Gemaßmer)

a) Arbeiten mit fest angeordnetem Kontakt im strömenden System

Es zeigte sich, daß die porösen Kp-Kobalt-Kontakte mechanisch [illegible] noch [illegible]. Solche Kontakte wurden über 4 Wochen im Kleinofen gefahren, ohne ein merkliches Abklingen feststellen zu können. Der von diesen Kontakten erreichte Umsatz stieg jedoch kaum über ca 60 % und es gelang bisher nicht den Umsatz durch Variation von Einspritzung und Temperatur zu steigern. Die Belastung konnte bis 1 : 1 gesteigert werden, ohne den Umsatz wesentlich zu beeinträchtigen. Versuche durch [illegible] die Umsetzung zu steigern, sind in Fluß.

b) Produktestudien

Um die Olefinbasis für die halbtechnischen Großanlage in Leuna zu erweitern, wurde [illegible] Versuch mit [illegible] durchgeführt. [illegible]

c) Arbeiten in der halbtechnischen Anlage Ludwigshafen

1. Hochdruckteil

a) Technische Durchführung der Versuchsfahrt

Ein Ofen wurde auf kontinuierlichen [illegible] Die Maische wird oben in den Ofen [illegible] Ofen sind ein bestimmter Stand gehalten und unten wird die umgesetzte Maische abgezogen und in den Hydrierofen geleitet. Das Wassergas geht im Gegenstrom zur Maische durch den Ofen. Diese Fahrweise hat sich, abgesehen von anfänglichen Schwierigkeiten technisch gut bewährt. Der Umsatz betrug allerdings trotz einer mittleren Verweilzeit von 2 h nur ca 75 %. Um eine gleichmäßige Verweilzeit zu gewährleisten und dadurch den Umsatz zu steigern, ist vorgesehen, den Ofen durch Unterteilung in mehrere hintereinander geschaltete Reaktionszonen zu zerlegen. Die Abführung der Reaktionswärme bei kontinuierlicher Fahrweise gelingt ohne Schwierigkeiten beim Einsatz eines 80%igen C_{11}-Olefins. Niedriger siedende Olefine wurden bisher noch nicht eingesetzt. Im Kreislaufgas stellt sich ein gewisser Spiegel von Kobaltcarbonyldampf ein, der bei Auftreten von Kälte durch Verstopfung der Gasleitungen Schwierigkeiten bereitete.

b Vergrößerung der Kühlfläche im diskontinuierlichen Oxo-Ofen

Durch Einbau eines Kühlrohrsystems in den Hochdruckofen wurde versucht die bei diskontinuierlicher Fahrweise auftretende spontane Wärmetönung und damit verbundene Temperatursteigerung abzufangen. Die Kühlfläche wurde um 70 % vergrößert von 210 cm^2/1 Liter Ofenfüllung auf 356 cm^2/1 Liter Ofenfüllung. Durch diese Vergrößerung der Kühlfläche konnte jedoch auch nicht der gewünschte Erfolg erzielt werden und die Temperatur stieg im Ofen nach Einsetzen der Reaktion im Laufe weniger Minuten um 50 - 60 %. Das Kühlersystem im Ofen war dabei mit dem Heizmantel verbunden und sollte die Wärme durch Verdampfung des in den Rohren befindlichen Wassers erfolgen. Es wurde dann die Schaltung geändert und das Kühlrohrsystem am Kühlwasser angeschlossen. Nachdem die Reaktion eingesetzt hatte, wurde durch die Kühlrohre kaltes Wasser gegeben und dadurch war es möglich den starken Temperaturanstieg abzufangen. Es ist vielleicht bei diskontinuierlicher Fahrweise empfehlenswert, wenn Heizfläche (zum Einleiten der Reaktion) und Kühlfläche vollständig getrennte Apparate sind, wobei die Kühlung mit großer Temperaturdifferenz durchgeführt werden muß.

Hydrierung

Um das die Hydrierung behindernde CO aus dem Hy-Kreislauf laufend zu entfernen wurde ein Ofen mit fest angeordnetem Fischer-Kontakt in den Wasserstoffkreislauf eingebaut. Der Ofen soll bei Temperaturen von 190 - 250°C das Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Methan umsetzen. Dieser Ofen hat sich bereits gut bewährt auf die Hydrierung gelang während einer längeren Versuchsdauer eine [illegible] Die Temperatur im Methanisierungsofen lag dabei zwischen 260°C. Als der Methanisierungsofen ausgeschaltet wurde, verlagerte die Hydrierung [illegible] Methanisierungsofen wieder zurückgingen. [illegible] Es erscheint auch fraglich, ob [illegible] Fischer [illegible] Methanisierung [illegible] Fischer [illegible] Methanisierung [illegible] Fischer [illegible] Methanisierung

vollständig klar und frei von Kontakt.

Es wurde ferner beobachtet, daß die Filtration mit neuen Kerzen länger dauert als mit gebrauchten, und daß ein Filter, das längere Zeit unbenutzt gestanden hat, in der Filtrationszeit bei Wiederinbetriebnahme wesentlich schlechter liegt als unmittelbar vor der Stillsetzung.

Die Erklärung für diese Erscheinung scheint in der hohen Hygroskopizität der keramischen Filtermasse zu liegen. Es erweist sich daher als günstig, die Filter bei Nichtbenützung unter Öl stehen zu lassen. Ob durch Berücksichtigung all dieser Punkte das Problem der Filtration gelöst ist oder durch diese Maßnahmen das Verlegen der Filterporen nur hinausgezögert wird, kann noch nicht gesagt werden.

Isolierung der Oxydationsprodukte (Beck)

Dehydrierende Schmelze

Alkalischmelze des Diäthyl-

Aus dem kohlenwasserstoffhaltigen Rückstand, der bei der Destillation der Oxydationsprodukte erhalten wurde, wurde durch [illegible] Alkohole durch [illegible] entfernt. [illegible] wurde nach Beendigung in die Methylester übergeführt. [illegible] Diese wurden im wesentlichen zwei Anteile [illegible] Anteil [illegible] die zur Verseifung [illegible] Anteil [illegible] Verseifung [illegible] Die Verschmelzung wurde daher in zwei [illegible] Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Zur Aufarbeitung wurde das erhaltene Natriumsalz der Dikarbonsäuren in Wasser gelöst, von den Kohlenwasserstoffen getrennt und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefallene Adipinsäure abfiltriert. Die salzsaure Lösung wurde eingedampft und durch Extraktion des Rückstandes [illegible] Essigester, die noch in Lösung vorhandene Adipinsäure [illegible]

Die Ausbeute an Adipinsäure betrug 80 %. Bei der Verschmelz von Methyladipol wurde nur eine Ausbeute von 33 % an Dikarb - säure erreicht.

b. Konstitutionsaufklärung der Oxo-Alkohole (gemeinsam mit Herrn Dr. Asinger)

Durch Spaltung der Ozonide (aus Olefinen erhalten, die durch therm. Spaltung der Ester von höheren Fettsäuren mit Oxo-Alkoholen hergestellt wurden) wurde ein Fettsäuregemisch erhalten. Dieses Fettsäuregemisch enthielt bei Einsatz eines C_{13}-Oxoalkohols (aus einem Dodecylen mit endständiger Doppelbindung hergestellt) die Säuren C_6 - C_{12}. Niedrigere Säuren wurden infolge ihrer Löslichkeit in Wasser nicht erfaßt. Das Auftreten eines Fettsäuregemisches ist nach dem jetzigen Stand nur so erklärlich, daß bei der Oxoreaktion eine Wanderung der Doppelbindung stattfindet. Es kommt somit trotz Einsatzes von Olefinen mit endständiger Doppelbindung zur Bildung α-Alkylverzweigter Alkohole:

$$R\text{-}CH = CH_2 \xrightarrow[\text{der Doppelbindung}]{\text{Wanderung}} R_1CH = CHR_2 \xrightarrow{CO + H_2} R_1 \cdot \underset{\displaystyle C=O}{\overset{\displaystyle H}{CH}} - CH_2R_2$$

$$R \cdot \underset{\displaystyle CH_2OH}{CH} - CH_2R_2$$

Diese geben bei der thermischen Spaltung des Fettsäureesters das Olefin I, das sich in II umlagern kann

$$\underset{\text{I}}{R_1 \cdot \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle \|}{C}} - CH_2R_2} \longrightarrow \underset{\text{II}}{R_1 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - R_2}$$

Die Spaltprodukte der Ozonide dieser beiden Olefine sind verschieden. Diese Umlagerung und die Wanderung der Doppelbindung machen eine mengenmäßige Angabe über die Zusammensetzung des Isomerengemisches im Oxo-Alkohol schwierig. Das bei der Ozonidspaltung neben dem Fettsäuregemisch erhaltene Ketongemisch wies zu niedrige Karbonylzahlen auf.

Übertragung der Oxoreaktion auf neue Stoffe und Weiterverarbeitung der Oxoprodukte (Meusel)

a. Dimethylhexadien

Die Bedingungen bei der Oxoreaktion wurden variiert, um zu erreichen, daß das bisher gefundene Verhältnis C_9-Alkohol zu C_{10}-Diol von etwa 60 : 40 zugunsten des C_{10}-Diols verschoben wird. So wurde der CO-Gehalt im Wassergas bis auf 90 % gesteigert, um die Hydrierung zurückzudrängen. Aus dem gleichen Grunde wurde die Oxoreaktion bei einer möglichst niedrigen Temperatur durchgeführt. Jedoch wurde dadurch die Ausbeute an Diol nicht verbessert. Ferner wurde dem Kontakt CS_2 zugesetzt, das den Kontakt so vergiftet, daß er nur die Oxoreaktion gibt. Da infolge des CS_2-Gehaltes eine nachträgliche Hydrierung zum Diol nicht möglich ist und da der Dialdehyd beim Destillieren zu einem großen Teil polymerisiert, wurde ein von Dr. Hula hergestellter dem Ruhrchemie-Kontakt ähnli-

cher Kontakt angewandt, der erfahrungsgemäß wohl die Oxoreaktion gibt, aber nicht hydriert. Anschließend wurde mit einem anderen Kontakt zum Diol hydriert. Auch auf diese Weise werden nur etwa 40 % d. Th. des gewünschten Diols erhalten.

Mit CO allein findet keine Reaktion statt. Mit Paraformaldehyd anstelle des Wassergases findet ebenfalls keine Reaktion statt.

Auffällig ist, daß immer das gleiche Verhältnis Monol zu Diol auftritt. Das deutet darauf hin, daß vielleicht das eingesetzte Dimethylhexadien im Augenblick der Reaktion gar nicht einheitlich ist sondern - vielleicht im Gleichgewicht miteinander - 2 Körper enthält, von denen der eine zum Monol, der andere zum Diol führt.

Diese Verhältnisse sollen geklärt werden.

b. Oxydation von Dimethyloktandiol zur Dimethylkorksäure.

Durch Oxydation des Dimethyloktandiols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wurden im wesentlichen [illegible] Carbonsäuren erhalten. Auch die Oxydation mit 30%iger Salpetersäure bei 90° C führte nur zu [illegible] % der gewünschten Dimethylkorksäure.

Oxydiert man auf die gleiche Weise Adipol, so erhält man mit über 90 % Ausbeute Adipinsäure, aus Methyladipol jedoch nur etwa 30 % Methyladipinsäure. Die Weiteroxydation setzt also vornehmlich an den Methylverzweigungen ein. Um die Oxydation rechtzeitig abzustoppen, wurde die Oxydation kontinuierlich ausgeführt, indem das Diol und die Salpetersäure in einen Schleudermischer getropft, dann durch eine Heizstrecke, in der die Reaktion stattfand, gepumpt und anschließend sofort gekühlt wurde. Die überschüssige Salpetersäure wurde im Vakuum abdestilliert. Die Ausbeute konnte bei Methyladipol so auf 40 % d. Th. gesteigert werden.

c. Olefinäther

Es wurde durch [illegible] einer Mischung von hochprozentigem Olefin und reinem Alkohol eine Synolfraktion (Kp. 100 - 160°C) zur direkten Gewinnung des Olefinäthers im Autoklaven eingesetzt. Die Synolfraktion 100 - 160° enthält die Olefine C_8 - C_{10} und die Alkohole C_4 bis C_6. Es wurden also Olefinäther der Kohlenstoffzahlen [illegible] erwartet, d. h. gerade das Waschmittelgebiet. Es [illegible] den maximal jedoch nur 20 % des nach der Berechnung der Synolfraktion erwarteten Olefinäthers erhalten, auch wenn noch ein großer Überschuß an Alkohol zugegeben wurde. Der Rest bestand aus einem hochsiedenden Rückstand.

Die Waschversuche mit dem Sulfierungsprodukt eines Olefinäthers aus C_{12}-Aldehyd und C_7-Alkohol ergaben [illegible] sowohl in der Waschwirkung als auch in der Schaum- und Netzwirkung weit hinter dem Mesapon zurücksteht. Deshalb wurden die Versuche zur Darstellung von Olefinäthern zunächst zurückgestellt.

d. Umwandlung von Alderhden in Ester

Die Wacker-Gesellschaft stellt mit einem Aluminiumäthylathalyzator, der noch Zusätze von $ZnCl_2$ und $AlCl_3$ enthält (D.R.P. 579 566 und Anmeldung I G. Nr. 2316) Essigester aus Acetaldehyd her. Dieser

Kontakt sollte zur Umwandlung höherer Aldehyde in Ester ausprobiert werden. Zur Kontaktherstellung wurde als Lösungsmittel zunächst Essigester verwandt.

Zu einem Katalysator, der aus 17 g Aluminium hergestellt und in Essigester gelöst war, wurden bei +5°C in 1 Std. 3 kg 50%iges C12-Aldehyd zugetropft, der restlos in Ester umgewandelt wurde. Allerdings fand eine Umesterung zwischen dem erwarteten C24-Ester und dem Essigester statt, so daß große Mengen C14-Ester entstanden waren. Der inzwischen gewonnene C24-Ester soll bei weiteren Versuchen als Lösungsmittel dienen.

Ferner wurde versucht, durch Zugabe des Aluminiumäthylatkatalysators bei der Oxoreaktion den Aldeyhd gleich im Augenblick des Entstehens in Ester umzuwandeln, was jedoch nur mit schlechter Ausbeute gelang.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Aufgabe : 812 Mu.

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefin (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Dr. Gemassmer, Dr. Berg, Dr. Meusel

2523-81
30/9.06

Stand am 1. Oktober 1941

1. Verfahrensausarbeitung (Gemassmer)

a. Arbeiten mit fest angeordnetem Kontakt in strömendem System.
Die Versuche wurden mit metallischen Katalysatoren, die aus den Komponenten Kupfer und Cobalt bestanden fortgesetzt. Es wurde von den Legierungsdrehspänen abgegangen und aus den Oxyden gepreßte Pillen verwendet, die sich außer durch größeren Umsatz auch durch wesentlich längere Lebensdauer auszeichneten. Die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt.

b. Produktstudien:

Es wurde "Neutralteil" aus der Oxo-Reaktion näher untersucht und als Ausgangsprodukt für die Oxo-Reaktion geprüft. Der Neutralteil wurde vorerst dehydratisiert und dann die Fraktionen getrennt. Bei Einsatz der einzelnen Fraktionen sowie des gesamten breiten Bandes wurden nur etwa 50 % Alkohole erhalten, die nach erfolgter Abstumpfung sowohl dem Aussehen als auch dem Geruch nach brauchbar erscheinen.

Arbeiten in der bisherigen Anlage (450a)

1. Destillation:

Es wurden [illegible] destilliert. Es waren die Alkohol-Öle und Öle. Die Destillation gelang in beiden Fällen und die Alkohole waren weitgehend rein, jedoch enthielt der Vorlauf noch erhebliche Mengen Alkohole. Durch bessere Fraktionierung müßte man diese Fehler beheben können. Eine Zersetzung der Alkohole bei der Destillation wurde bisher nicht festgestellt, werden obwohl die [illegible] betrug.

2. Hochdruckteil:

a. Durchführung der Oxo-Reaktion
Um die Wärmetönung der Reaktion besser beherrschen zu können, wurde die Mischeinspritzung in den Hochdruckofen unter Gasströmung vorgenommen, sodaß bereits während der Einspritzung ein erheblicher Teil der Umsetzung abläuft. Durch diese Fahrweise gelingt es, die Reaktion wärmetechnisch weitgehend zu beherrschen und die Temperatur während der gesamten Reaktion innerhalb 15-20° konstant zu halten. Vorbereitungen zur kontinuierlichen Durchführung der Reaktion sind bereits getroffen. Durch Einbau eines Kühlsystems in den Hochdruckofen soll die Möglichkeit geschaffen werden, auch bei niedrig-molekularen Olefinen die Wärme der Reaktion rasch abzuführen.

b. Durchführung der Hydrierung.

Trotz weitestgehender Reinigung der Gase durch Vorschaltung von Grude-Türmen versagte die Hydrierung sehr oft. Es gelang aber doch nicht die Ursachen für dieses Versagen restlos zu finden. Es wurde gefunden, daß CO im Hö-Gas sehr merklich die Hydrierung hindert, obwohl bei längerer Einwirkungsdauer das CO aus dem Wasserstoff verschwindet. Durch Erhöhung des Gasdurchganges durch den Hydrierungsofen, konnte die Häufigkeit der schlecht hydrierten Chargen auch wesentlich verringert werden. Es läßt sich jetzt sagen, daß die Hydrierung wesentlich empfindlicher ist als die Oxo-Reaktion und es wurde daher mit Kontaktversuchen begonnen die darauf hinzielen die hydrierende Wirkung des Kontaktes zu steigern.

c. Filtration vom Kontakt.

Die Filtration bereitete auch weiterhin arge Schwierigkeiten und stellt immer noch den Engpaß dar.

Durch-Behälzung der Filter, wurde die Filtrationsgeschwindigkeit bei den Umsetzungsprodukten mit größerer Kettenlänge beschleunigt. Durch den Einbau verbesserter Rührvorrichtungen konnte es erreicht werden, daß der Kontakt von den Kerzen losgespült wird. Es zeigte sich jedoch, daß [illegible] von den Kerzen sich verlegen und [illegible] Filtrierfähigkeit [illegible] nach 4 Stunden ansteigt. Versuche, die Kerzen durch Rückspülung stets frei zu bekommen schlugen bisher fehl. [illegible] zur Überlegung und Behebung dieser Mängel sind in Gang.

Weitere Verarbeitung des Destillates (Ox-Berg)

Da bei [illegible] der niedrigen Anteile der Oxo-Destillate die Abtrennung von Cn-Oxoalkohol [illegible] Anteile, wurden durch Destillation [illegible] Fraktionen gesammelt und die Verseifungszahlen [illegible] Kennzahlen untersucht. Nach Abtrennung von [illegible] der auch während der [illegible] Alkohol bestand, [illegible] Destillaten (Siedepunkt 180-240°) erhalten [illegible] Teile [illegible] Destillaten wie der C13-Alkohol. Die Verseifungszahlen [illegible] Hälfte des C13-Alkohols. Die Verseifungszahlen waren niedrig. Bei der letzten [illegible] Rückstand [illegible] 10 %.

Weitere Verarbeitung [illegible]

Zur [illegible] Untersuchung des Diöles wurde dieses der Alkalischmelze unterworfen. Durch Anwendung eines groben Alkaliüberschusses [illegible] Fettsäuregemischen in einer Ausbeute von [illegible] gewonnen werden. Die Entfernung des [illegible] durch Destillation gelang infolge [illegible] des Diöles nur unvollständig. Dieses mußte [illegible] entfernt werden. Durch das Vorhandensein hochsiedender Fettsäuren gestaltete sich die Extraktion sehr schwierig. Der Neutralölgehalt konnte nur bis auf 3-4 % erreicht [illegible] Untersuchung des Fettsäuregemisches durch Destillation [illegible] Bestimmung der Verseifungszahl der Fraktionen ist in

2. Alkalischmelze von sekundären Alkoholen.

Da in beachtlichem Anteil der Oxoprodukte sekundäre Alkohole vorhanden sein können, wurde auch das Verhalten von sekundären Alkoholen (aus Vorlauffettsäuren der Paraffinoxydation über das Keton hergestellt) bei der Alkalischmelze untersucht. Es ergab sich, daß auch diese teilweise in Fettsäure überführbar sind. Es tritt dabei eine Spaltung des Moleküls an der Stelle ein, an der sich die OH-Gruppe befindet. Bei Verwendung eines C17-Alkohols (sek.) mit der OH-Gruppe in der Mitte wurde C8 und C9 Fettsäure erhalten. Es wurden ca. 20 % des eingesetzten Produktes als Fettsäure erhalten. Die Hauptmenge geht in Olefin über.

3. Alkalischmelze von dehydratisierten und nach Oxo eingesetzten Neutralteil aus Carbonsäurefabrikation.
Es wurden 50 % des eingesetzten Produktes als Fettsäure erhalten. In diesen scheinen noch Phenole bzw. Homologe desselben vorhanden zu sein. Untersuchungen darüber werden durchgeführt.

c. Konstitutionsaufklärung der Oxoprodukte.

Mit Herrn Dr. Asinger wurde begonnen den Anteil an verzweigten Alkoholen im Oxoalkohol zu ermitteln. Über den Stearinsäureester des Oxoalkohols wurde durch thermische Spaltung das Olefin hergestellt, dessen Konstitution aufgeklärt werden soll. Die Herstellung des Esters erfolgte 1.) durch Erhitzen von Stearinsäure und Alkohol und 2.) durch Erwärmen von Fettsäurechlorid mit Alkohol. Die Schwierigkeit besteht darin die Veresterung und die Esterspaltung möglichst vollständig durchzuführen um nicht das Spaltprodukt des geradkettigen Esters mit dem des verzweigten Alkohols anzureichern. Die Versuche sind im Gange.

Übertragung der Oxoreaktion auf neue Stoffe und Aufbauverarbeitung der Oxoprodukte. (Dr. Mense)

a. Laufende Versuche

Die Hydrierzeiten wurde in etwa der vierfachen Menge [illegible] den Literatur. Durch [illegible] Kobalt-Katalysator [illegible] umgesetzt und anschließend hydriert. Das nach Entfernung des Katalysators und Lösungsmittel [illegible] vom Phosphorsäure befreite Rohprodukt etwa 60 % der Fettsäure [illegible] Dimethyloctandiol. Durch Destillation konnte [illegible] in zwei etwa gleichgroße Fraktionen getrennt werden, die [illegible] 210 und 300-320° besaßen. Die OH-Zahl der niedrig siedenden betrug 10 % der für das Dimethyloctandiol erwarteten. Die Fraktion 60 %. Beide Produkte wurden über die Borsäureester gereinigt. Die niedrigsiedende Fraktion scheint der Dimethylalkohol zu sein, [illegible] entnommen werden kann. Ob die eine Doppelbindung [illegible] Doppelbindung [illegible] Es sollen noch genauere Untersuchungen angestellt werden.

Die höhersiedende Fraktion, eine dickflüssige farblose [illegible] mit wasserklarer Flüssigkeit, zeigte eine OH-Zahl, die [illegible] 4fachen Dimethyloctandiol entsprach.

Bemerkenswert ist, daß der Borsäureester des Dimethyl[illegible] Der Grund dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß [illegible] Alkohol mehrfunktionell sind, sodaß Vernetzungen [illegible] molekularen Stoffen auftreten. Entsprechend macht es Schwierigkeiten [illegible] von dem noch bei 300° festen Borsäureester die Neutralöle abzudestillieren.

[illegible] Dimethyloctandiol beträgt 30 % [illegible] werden, durch Gegenextraktion [illegible]

Änderungen die Nebenreaktion zurückzudrängen.

b. Versuche zur Reindarstellung höherer Aldehyde.

1. Durch Olefinfraktionierung gewonnene C$_7$-Aldehyd- und C$_8$-Aldehyd-Fraktionen zu reinigen versucht. Obwohl der reine Aldehyd C$_7$ tiefer siedet als die eingesetzte Olefinfraktion, gelang es nicht, einen hochprozentigen Aldehyd zu gewinnen. Vielmehr ging in einem weiten Temperaturbereich von 220-280° ein etwa 75-80%iger Aldehyd über, während gleichzeitig 45 % höher siedende Anteile entstanden waren.

2. Den Aldehyd durch das 2,3-Acetal der Trimethylolpropans zu reinigen versucht. Indem die Nichtaldehydbestandteile von dem hochsiedenden Acetal abfraktioniert und anschließend das Acetal wieder verseift werden sollte. Jedoch erwies sich Kalium als Katalysator keine Acetalspaltung, während p-Toluolsulfonsäure oder stärker wirkender Katalysator den Aldehyd vollkommen polymerisierte.

3. Da der Aldehyd durch Destillation [illegible] Dampfphase des Alkohols in flüssiger Form [illegible] die Anzahl der [illegible] Destillationen [illegible] Reaktionsbedingungen [illegible] Temperaturbereich von 10 Std. [illegible] Tage [illegible] Aldehyd [illegible] Cu(OAc)$_2$ in Äthylacetat [illegible] Bericht erwähnte [illegible] Dimethyl [illegible] aufgeklärt.

Die zur Spaltung der Acetale verwendete p-Toluolsulfonsäure hatte [illegible] Destillation des Olefins [illegible] Dampfphase [illegible] Es muß also bei der Destillation [illegible]

unverändertes Acetal über, sodaß das richtige Molgewicht vorgetäuscht wurde. Als ein zweites Mal mit p-Toluolsulfosäure destilliert wurde, fiel dann auch zunächst nochmals reichlich Alkohol an, und es wurde 92%iger Olefinäther erhalten. Die inzwischen entwickelte Hydrierzahl-methode mit PtO_2 als Katalysator ergab die gleichen Werte.

d. Sulfierung von Olefinäther.

Während sich Olefine gut mit Schwefelsäure allein sulfieren lassen, wurde der Olefinäther nur zu wenigen Prozenten sulfiert. Es muß Acetylschwefelsäure (1 Mol Essigsäureanhydrid und 1 Mol H_2SO_4) angewandt werden.

Das Sulfierungsprodukt ist weiß und wurde durch Extraktion mit Isopropylalkohol salzfrei gemacht. Es sollen Waschversuche damit angestellt werden.

19. Sept. 1941

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Ei.

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter : Gemaßmer, Berg., Meusel

2523-82
30/9.06

Stand [illegible] 1941

1.) Verfahrensausarbeitung (Gemaßmer)

a) Kontaktvergiftung:

Es wurde mit Kontaktvorprüfungen begonnen, die den Zweck verfolgen, den Anteil an katalytisch wirksamen Metallen einzugrenzen und außerdem die Möglichkeit einer Vergiftung der Kontakte zu untersuchen.

b) Arbeiten mit festangeordneten Kontakten (Arbeiten am System

Diese Versuche [illegible] Zweck, die bisherigen Befunde zu überprüfen. Die Kontakte [illegible] und nacheinander auf [illegible] (Kontaktzeit) [illegible] te sich das Kontaktvolumen (Belastung) [illegible] durch 14 Tage [illegible]

Der Kontakt [illegible] ist der Kontakt [illegible] war von den Pillen [illegible] den. Weitere Versuche [illegible] Kontakte angestellt. Die [illegible] egbare verwendet, die [illegible] und dann in Of[illegible] Olefinen [illegible] eigert sich. Die Ausbeute [illegible] bis 50 bis über 80% [illegible] nicht befriedigend. Sehr [illegible] Abfallen der Ausbeute [illegible]

c) Produktuntersuchungen

Es wurden die [illegible] aus den entsprechenden Kontakten [illegible] Druck Kalium [illegible]

d) Bestimmung von Nutzgas [illegible]

Die Methode zur Bestimmung [illegible] Methan - Wasserstoff in Gemischen durch Selektivverbrennung des [illegible] CO-Gehalt [illegible] der Extraktion des Nutzgases [illegible] es ist [illegible]

e) Arbeiten in der halbtechnischen Anlage Me 458a

1. Destillation

Die Rohproduktdestillation (30 m³-Blase) wurde während der ganzen Berichtszeit betrieben und dabei über 1100 m³ Kreislaufmittelöl destilliert. Es wurden die sich ergebenden Schwierigkeiten behoben, so daß die Destillation nunmehr einwandfrei läuft. Durch den großen Gehalt an niedrigst siedenden Anteilen, die im vorhandenen Wasserkühler nicht kondensierbar sind, belief sich der Destillationsverlust auf ca. 6-7% des Einsatzes. Es wurden 7 Fraktionen geschnitten, die den Kettenlängen C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17, entsprechen. Um die Trennung der einzelnen Fraktionen auch bei verschiedenem Vakuum genau gleich durchführen zu können, wurde nach Dampfdruckkurven destilliert. Das Rücklaufverhältnis wurde mit 1 : 10 eingehalten. Zwischen den Einzelfraktionen wurde eine Zwischenfraktion mit 300 abgenommen, die jedoch analog der Fraktionen C11 - C14 weiterverarbeitet wurde, was zur Folge hat, daß auch im Kreislaufmittelöl Siedeüberhänge vorhanden sind. Es wurde so destilliert, daß die Trennlinien der einzelnen Fraktionen um 3 - 4° über dem Siedepunkt des n-Kohlenwasserstoffes lag.

Die einzelnen Fraktionen wurden im Laboratorium untersucht. Bei einer im Labor durchgeführten Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen zeigte sich, daß die Fraktionen C11 - C14 93-98% innerhalb der gewünschten Siedegrenzen übergehen.

Der mengenmäßige Anteil der Olefine [illegible] 4% und 8% des Kreislaufmittelöls. Die Olefine C11 und C12 bei 8% und [illegible] C13 und C14 bei 4%.

2. Hochdruckteil

Nachdem verschiedene Versuche mit [illegible] Katalysator [illegible] kurzer Laufzeit am 12.8. [illegible] gefahren werden.

Es wurde eine Mischung (C11 - C14) mit [illegible] Katalysator) umgesetzt. Die Ausbeute betrug [illegible] von rund 85%, [illegible] Umsetzung. Die Versuche für die Verwendung von H2 [illegible] (Zu [illegible] war ein [illegible] Teil des Katalysators [illegible] Teil von Argon [illegible] Katalysator [illegible] Mischung [illegible]

Zur Untersuchung der Wachsmischung wurde in Me 458a [illegible] Öfen [illegible]

Für [illegible] Erfahrungen [illegible] Laufzeit [illegible] Fragen:

3) Eingabe der Meldung in den Öfen

Die Räumung [illegible] die Eingabe der Meldung in den Hochdruckofen [illegible] Schwierigkeiten.

Weiterverarbeitung der Oxo-Produkte (Berg)

1. Olefinätherherstellung

a) aus Olefin, Wassergas und Alkohol.
In Fortsetzung früherer Versuche wurden Olefinäther im Autoklaven aus Olefin und Wassergas in Gegenwart von Isoheptylalkohol hergestellt. Als Katalysator für die Acetalisierung wurde Kalziumchlorid zugesetzt. Nach der Oxo-Reaktion, die bei 130°C durchgeführt wurde, wurde entspannt um eine weitere Reaktion von Wassergas auf den bei höherer Temperatur durch Spaltung des Acetals entstehenden Olefinäther zu verhindern. Die Spaltung wurde durch längeres Erhitzen bei 250°C durchgeführt. Die Aufarbeitung ergab, daß sich große Mengen an hochsiedenden Anteilen gebildet hatten. Die Bromzahlbestimmung, der den Olefinäther enthaltenden Fraktion, ergab viel zu niedrige Werte.

b) aus destilliertem Aldehyd und Isoheptylalkohol im Autoklaven
Die Versuche wurden bei 250°C und 5 Stunden Reaktionsdauer durchgeführt. Als Katalysator wurde Kalziumchlorid und p-Toluolsulfosäure verwendet. Es entstanden auch hier große Mengen an hochsiedenden Anteilen. Die Bromzahlbestimmung der Olefinätherfraktion ergab etwas höhere Werte als bei a.

2. Alkalischmelze

a) An einem reinen Alkohol wurde in Autoklavversuchen ermittelt, daß der Alkohol zu 97% in Fettsäure (nicht destilliert) übergeführt wurde. Das Unverseifbare der rohen Fettsäure wurde untersucht und ergab noch einen Alkoholgehalt von 20%. Der Olefingehalt betrug 7% (bezogen auf durch Dehydratisierung des Alkohols entstandenen Olefins).

b) Versuche, die Schmelzdauer durch feinere Verteilung des Alkalis im Fettalkohol abzukürzen.
Bei der Durchführung der Alkalischmelze im Autoklaven wurde das Alkali in wenig Wasser gelöst. Bei guter Rührung sollte dadurch eine bessere Verteilung des Alkalis erhalten werden. Es ergab sich aber die hemmende Wirkung von Wasser auf die Reaktion.

Eine gute Verteilung wurde auch erreicht, durch Lösen des Alkalis in möglichst wenig Wasser und Erhitzen bei guter Rührung mit wasserfreier Seife, die von einem vorherigen Versuch stammt, bis das Wasser möglichst entfernt ist, pulverisieren der alkalischen Seife und Aufschlämmen im Fettalkohol. Die feinste Verteilung wurde durch Vermahlen des Ätznatrons mit dem Fettalkohol in einer keramischen Kugelmühle erreicht. Durch die feine Verteilung des Alkali konnte keine wesentliche Verkürzung der Schmelzdauer erreicht werden.

c) Die Aufarbeitung der Fettsäuren wurde in der Weise abgeändert, daß diese mit Wasserdampf destilliert wurden. Es wurden dadurch geringere Rückstände erhalten.

3. Übertragung der Oxo-Reaktion auf neue Stoffe und Weiterverarbeitung der Oxoprodukte (Mensel)

a) Dimethylhexadien
Nachdem die Herstellung von 3-3'-Dimethyloktandiol(1,8) aus 2,5-Dimethylhexadien(1,6) mittels der Oxoreaktion unter den

üblichen Bedingungen nicht gelungen war, wurde versucht, den als Zwischenprodukt entstandenen Dialdehyd als Acetal zu stabilisieren, indem als Lösungsmittel Methyl- und Äthylalkohol verwendet wurde. Ferner wurde versucht, nur mit Kohlenoxyd und Methylalkohol zu fahren, um den Dimethylester der 3,3-Dimethylkorksäure zu erhalten. Bei den diesbezüglichen Versuchen fand aber überhaupt kein Umsatz statt. Offenbar sind für diese Reaktion andere (saure) Katalysatoren und andere Bedingungen erforderlich. Da auch eine Umlagerung zum konjugierten System eingetreten sein kann, soll auch Butadien eingesetzt werden, bei dem die Doppelbindungen endständig sind.

b) Allylalkohol

Es wurde versucht, Allylalkohol der Oxoreaktion zu unterwerfen, um zu untersuchen, wie sich ein ungesättigter Alkohol bei der Oxoreaktion verhält. Unter den üblichen Bedingungen wurden nur 40% der erwarteten Wassergasmenge aufgenommen. Trotzdem hatte 100%iger Umsatz stattgefunden, denn das Reaktionsprodukt enthielt keinen Allylalkohol mehr. Das erwartete Butandiol(1,4) konnte im Reaktionsprodukt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Stets waren nicht weiter untersuchte Aldehyde und Ester in größeren Mengen neben Alkoholen im Reaktionsprodukt vorhanden.

c) Herstellung von Oxäthern

Es wurde versucht durch Anlagerung eines Mol Alkohol an den acetalen Dialdehyd Oxäther herzustellen. Die Acetale sollten direkt im autoklaven hergestellt werden, in dem Olefine in Gegenwart höherer Alkohole der Oxosynthese unterworfen wurden. Mit etwa 60% der erwarteten Wassergasmenge wurde bei der erwarteten Siedetemperatur ein Produkt erhalten, das im Molgewicht dem erwarteten Oxäther hatte. Die Analysen nach Kirner-Wilder, sowie die Jodzahl nach Hanus ergaben jedoch Werte, die um 20% der theoretischen betrugen. Ob das Acetal bei der Temperatur der Oxoreaktion beständig ist oder ob es unter Abspaltung von Alkohol in Oxäther übergeht, soll noch untersucht werden.

d) Hydrierung

Die Hydrierung des Dialdehyds [illegible] die Hydrierung [illegible] nicht untersucht werden. Für diese Zwecke soll noch das Hydrierpräparat genutzt werden.

e) Katalysatorversuche

Die Versuche, durch Katalysatorvariationen den störenden Einfluß bei der Oxoreaktion abzubauen und die Hydrierfähigkeit zu steigern, wurden fortgesetzt.

gez. Gemaßmer

086

19.8.41

Weitergabe außerhalb des
Versuchslaboratoriums darf
nur auf Veranlassung des
Laboratoriumleiters erfolgen

Aufgabe : 813 Wa

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemaßmer, Berg

Stand am 1. Juni 1941

2523-83
30/9.06

1. Verfahrensausarbeitung (Dr.Gemaßmer)

a) Kontaktversuche

Die Kontaktversuche wurden vorübergehend zurückgestellt.

b) Kilo-Ofen-Versuche in Me 333 a

Die Anlage zur kontinuierlichen Ausführung der Oxo-Reaktion in Me 333 a wurde während eines großen Teils der Berichtszeit für Versuche zur Durchführung der Michael-Synthese an Dr.Wintzer zur Verfügung gestellt. Im Übrigen wurden außer Krackolefinfraktionen und breiten Siedebändern von Krackolefinen auch einige Versuche mit breiten Siedebändern von Synolprodukt durchgeführt. Die Umsetzung des Synolproduktes gelang in befriedigender Weise. Die im Synolprodukt enthaltenen Ester werden nur zu einem geringen Teil aufhydriert.

c) Produktstudien

1. Synolprodukt
Im Autoklaven wurden verschiedene Synolfraktionen umgesetzt und dabei versucht, durch Steigerung der Hydrierungstemperatur die im Synolprodukt enthaltenen Ester zu Alkoholen zu hydrieren. Es zeigte sich, daß selbst bei einer Hydriertemperatur von 300° die Ester nur zum Teil hydriert werden.

2. Allylalkohol
Es wurde versucht, Allylalkohol der Oxo-Reaktion zu unterwerfen und dadurch Butandiol zu erhalten. Es zeigte sich, daß Allylalkohol unter den üblichen Bedingungen mit CO und H_2 reagiert, jedoch gelang es bisher noch nicht, die Anwesenheit von Butandiol im Reaktionsprodukt einwandfrei nachzuweisen.

3. i-Butenylchlorid
Versuche zur Umsetzung von Isobutenylchlorid mit CO + H_2 schlugen bisher fehl. Es trat beim Arbeiten im Autoklaven kein Druckabfall ein, so daß man schließen kann, daß eine Reaktion in merklichem Umfang unterbleibt. Das behandelte Produkt bestand zum Teil aus unverändertem i-Butenylchlorid und zum Teil aus einer schwarzen verharzten Masse.

d) Ausarbeitung und Ausprüfung von Olefinbestimmungsmethoden

Es wurden verschiedenste Olefinbestimmungsmethoden geprüft und dabei festgestellt, daß die von Dr.Klein, Oppau, entwickelte Bromzahlmethode unter Berücksichtigung einiger Vorsichtsmaßnahmen und einzelner Verbesserungen für Krackolefine und Synolprodukte verläßliche Olefinwerte liefert.

Versuche mit Hydrierzahl sind im Gange.

086

e) Bestimmung kleiner Neutralölmengen in Alkoholen

Zur Bestimmung kleiner Neutralölmengen wurden zwei Wege beschritten.

1. Sulfierung der Alkohole und Extraktion der Alkoholsulfonate
2. Oxäthylierung der Alkohole und Extraktion des Neutralöles aus den Oxäthylierungsprodukten.

Beide Methoden sind noch nicht so weit durchgebildet, daß sie analytisch brauchbar sind. Die Versuche werden fortgesetzt.

f) Arbeiten in der halbtechnischen Anlage Ma 458 a

1. Destillation

Beide Destillationskolonnen wurden gepreßt und mit Methanol gewaschen. Die große Kolonne wurde in Betrieb genommen. Die anfänglichen Schwierigkeiten konnten zum größten Teil behoben werden. Da jedoch der für die Anlage vorgesehene Höchstdruckdampf noch nicht zur Verfügung stand, war es nur möglich die Olefine bis C12 zu destillieren.

2. Hochdruckteil

Der größte Teil des Hochdruckes wurde gepreßt und auch die Gasumlaufpumpen probeweise in Betrieb genommen. Es wurden zahlreiche Mängel und Fehler behoben.

3. Kontaktfiltration und Anmaischung

Die Kontaktfilter wurden ausgeprüft. Es zeigte sich, daß es nicht günstig ist, beim Spülen der Filter durch die Filter das frische Öl zu pumpen, da beim Filtrieren anfänglich immer wieder ein trüber Stoß kommt. Außerdem leidet die Filtrationsgeschwindigkeit dadurch, daß das Filter nicht nach jeder Filtration gespült wird in unterbleibem Grade. Als Filtermaterial haben sich die Perolith-Filterkerzen **"Ultra"** und **"ff."** bewährt.

2. Abtrennung und Weiterverarbeitung der Oxo-Produkte (Dr.Berg)

a) Abtrennung

Versuche werden durchgeführt, die Aldehyde über die Bisulfitverbindung von den Kohlenwasserstoffen abzutrennen. Dies wurde zunächst mit verdünnten Bisulfitlösungen versucht. Dabei wurde erwartet, daß die Bisulfitverbindung in der verdünnten Bisulfitlösung löslich und auf diese Weise von den Kohlenwasserstoffen abzutrennen ist. Es stellte sich heraus, daß die Additionsverbindung nur sehr wenig löslich ist. Es wurde daher versucht, die Bisulfitverbindung, die mit den Kohlenwasserstoffen eine dicke breiige Masse ergab, die noch beträchtliche Mengen Bisulfitlösung enthielt durch wiederholte Behandlung mit Lösungsmitteln in einer Rührapparatur zuerst von der übrigen Lösung und hierauf von den Kohlenwasserstoffen abzutrennen. Dies wurde mit Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol versucht. Die Aufarbeitung gestaltete sich sehr schwierig, da die Abtrennung der Bisulfitverbindung durch Filtration nur schwer durchführbar war. Aus der Additionsverbindung wurde durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme der Aldehyd in Freiheit gesetzt. Die erhaltenen Aldehyde wiesen infolge eintretender Polymerisation sehr wechselnde Carbonylzahlen auf. Es gelang eine Anreicherung von 40 auf 67 % nach Carbonylzahl.

b) Hydrierung

1. Hydrierung der Olefinäther

Die während der Aldehydkohlenwasserstoffsynthesen und Isobutylalkohol mit Schwefelsäure über das Acetal hergestellten Olefinäther wurden hergestellt und isoliert. Durch Sulfierung wurden daraus Sulfonate

hergestellt. Oxydationsversuche mit Sauerstoff und Manganstearat als Katalysator ergaben, daß sich die Olefinäther als sehr widerstandsfähig erwiesen. Ein Olefinäther aus Isohexylaldehyd und Isoheptylalkohol ergab nach 6 stündigem Durchleiten von Sauerstoff bei 70°C eine Verseifungszahl von 119. Die Versuche werden weitergeführt, wobei die Olefinäther durch Einwirkung von **Alkohol, CO und H_2 auf Olefine** hergestellt werden sollen. Die technische Ausprüfung der Olefinätersulfonate ist im Gange.

2. Alkalischmelze

Die Schmelze wurde drucklos mit hochprozentigen **Oxoalkoholen** durchgeführt und ergab ohne Ausbeute an destillierter Fettsäure von 85 %. Die Verschmelzung von Synolprodukten wurde weitergeführt. Es wurde außerdem auch begonnen, noch Olefin enthaltende und nachhydrierte Synolprodukte mit **Alkali zu verschmelzen. Die Durchführung der Alkalischmelze von Fettalkohol-Kohlenwasserstoffgemischen mit niedrigen Siedebeginn, die drucklos nicht zu verschmelzen sind, wurden bei einem konstanten Druck** von 40 atm verschmolzen; dies wurde so durchgeführt, daß im Maße des sich bildenden Wasserstoffs auf 40 atü entspannt wurde. Durch Wasserdampfdestillation zur Entfernung der Hauptmenge des Neutralöles und anschließende Vakuumdampfdestillation bei 30 — 50 mm Hg konnte der Anteil an Unverseifbarem der Fettsäure auf 1 % herabgedrückt werden.

Hrsm Dr. Marzke

6. Mai 1941

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

2523-84
30/9.04

Le.

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter: Gemaßmer, Berg

Stand am 1. April 1941

1.) Verfahrensausarbeitung (Dr. Gemaßmer)

a) Kontaktversuche

Bei Versuchen, die mit Ruhrchemie-Kobaltkontakt durchgeführt wurden, zeigte der Kontakt aus einer Kanne keinerlei Oxo-Reaktion und dabei trat jedoch Hydrierung der Olefine zu Paraffinkohlenwasserstoffen auf. Der Kontakt zeigte demnach eine gute Aktivität, und unter Bedingungen der Oxo-Reaktion wurde auch Kobaltcarbonyl gebildet, jedoch ohne Bildung von Aldehyd. Wurde der Kontakt jedoch unter normalen Reduktionsbedingungen mit Wasserstoff behandelt, so ergab er dann genau wie immer die Oxo-Reaktion.

Der Grund für dieses erstmalig beobachtete Verhalten von Ruhrchemiekontakt konnte noch nicht geklärt werden.

b) Kontaktreduktion

Die Apparatur zur Reduktion von Staubkontakt in Ne 333a wurde durch Einbau einer Filterkerze in den Gasraum verbessert, so daß nicht mehr die geringsten Spuren Kontakt mitgerissen werden. Durch diese Verbesserung gelingt die Reduktion von Staubkontakt einwandfrei, so daß das Problem der Reduktion von staubförmigen Kontakt als gelöst betrachtet werden kann.

c) Regenerbtion von gebrauchten Ruhrchemi-kontakt

Es hat sich gezeigt, daß nicht mehr genügend aktiver gebrauchter Kontakt durch Auswaschen mit Leichtbenzin und Methanol, nachfolgende Trocknung und Reduktion seine ursprüngliche Aktivität wieder erhält. Diese Regeneration wurde bisher dreimal durchgeführt, ohne daß ein Abfall der Aktivität beobachtet werden konnte.

d) Kilo-Ofenversuche in Me 333a

Um die kontinuierliche Oxo-Reaktion zur Darstellung von Alkoholen weiter zu studieren, wurden sämtliche Krackolefinfraktionen von C_8-C_{17} und auch breite Siedebänder durchgesetzt. Die Umsätze lagen durchwegs zwischen 80 und 90 %. In denselben Grenzen bewegte sich auch die Ausbeute an Alkohol. Lediglich bei der Umsetzung der hochsiedenden Fraktion C_{17}-C_{18} war es bisher nicht möglich, einen Umsatz von mehr als 50 % zu erreichen.

e) Produktstudien

Es wurde versucht, 2,5- Dimethylhexadien 1,6 der Oxo-Reaktion zu unterwerfen, um über den Dialdehyd oder das Glycol zur 3,3'- Dimethylkorksäure zu gelangen. Sowohl in der Fahrweise auf Aldehyd als auch auf Alkohol zeigte es sich, daß nur eine Doppelbindung reagiert oder zumindest die primär entstehenden Di-Aldehyde rasch weiterreagieren, da sehr viel höher siedende Anteile entstanden. Die niedrig siedenden Reaktionsprodukte weisen einen angenehmen Geruch nach Citronellal auf. Die gewünschte Synthese der 3,-3'- Dimethylkorksäure auf diesem Wege erscheint nicht gangbar.

Im Weiteren wurden umfangreichere Produktstudien mit K.W.Sy und Synolprodukt begonnen.

f) Wasch- und Netzmittel aus Alkoholen

Um einen Einblick in die Brauchbarkeit der Oxo-Alkohole zu erhalten, wurde begonnen, systematisch aus allen Alkoholen Alkoholsulfate und Oxäthylierungsprodukte mit wechselnden Äthylenoxydmengen herzustellen.

2.) Abtrennung und Weiterverarbeitung (Berg)

I. Abtrennung

a) Über das Azetal

Es wurden Versuche durchgeführt, die Aldehyde in Azetale überzuführen und diese durch Destillation von den Kohlenwasserstoffen zu trennen. Es wurden die Azetale mit Äthylalkohol hergestellt. Die durch fraktionierte Destillation im Vakuum nach Abtrennung der Kohlenwasserstoffe erhaltenen hochsiedenden Rückstände waren gegenüber verdünnter Schwefelsäure sehr beständig. Auch durch längeres Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurde nur erreicht, daß die Bestimmung der Karbonylzahl einen Aldehydgehalt ergab, der nur wenig über dem des Ausgangsproduktes lag.

b) Über den Aldehydammoniak

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß Ammoniak in das Aldehyd-Neutralölgemisch eingeleitet wurde. Dabei wird Ammoniak unter Wärmeentwicklung gebunden. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum unter Einleiten von etwas Ammoniak (um die Zersetzung des Aldehydammoniaks zu vermeiden) wurden die Kohlenwasserstoffe abdestilliert. Durch Behandlung des hochsiedenden Rück-

standes mit verdünnter Schwefelsäure konnten die Aldehyde nur sehr unvollständig rückgebildet werden. Erklären läßt sich dieses Verhalten dadurch, daß die unbeständigen Aldehydammoniake zur Polymerisation oder Kondensation neigen. Zum gleichen Ergebnis führten Versuche, das Neutralöl durch Dampfdestillation vom salzsauren Salz des Aldehydammoniaks zu trennen. Auch hier ergab der hochsiedende Anteil nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme nur niedrige Karbonylzahlen, die weit unter derjenigen des Ausgangsproduktes lagen.

c) Über das Oxim

Eine Rückbildung des Aldehyds aus dem Oxim durch Behandlung mit Schwefelsäure führte bei den Oxo-Aldehyden zu keinem Erfolg. Sie erwiesen sich als vollständig beständig.

Weiterverarbeitung

Alkalischmelze

Versuche durch dehydrierende Schmelze mittels Alkali, Fettsäuren herzustellen, wurden weitergeführt. Es wurden Fettalkohol-Kohlenwasserstoffgemische verschmolzen. Die Schmelze wurde drucklos bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß besonders bei höheren Temperaturen durchgeführten Dehydrierungen auch Dehydratisierung stattfindet. Die bei höherer Temperatur erhaltenen Rohseifen sind sehr dunkel gefärbt. Die Destillationsrückstände bei Aufarbeitung der Fettsäuren waren, wenn die Schmelze bei höherer Temperatur durchgeführt wurde, größer. Die Versuche, die [illegible] bei niedriger Temperatur durchzuführen, wurden [illegible]

[illegible] Fettalkohol-Kohlenwasserstoffgemische, die [illegible] mit Alkali verschmolzen [illegible] der Aufarbeitung gefunden [illegible] Gemischen [illegible] Fettsäuren [illegible] der Alkalischmelze [illegible] Diese Versuche [illegible] durchgeführt

Umsetzung der Alkohole mit höhermolekularen Alkoholen

Ziel dieser Versuche ist, durch [illegible] Kohlenwasserstoff) von Olefinäthern, Ketalen bzw. Azetalen [illegible] von Alkoholen. Die Olefinäther bilden sich durch Abspaltung von Alkohol aus den Azetalen. Versuche, die Azetale durch die Gegenwart von höhermolekularen Alkoholen direkt bei der Oxoreaktion zu erhalten, ergaben bei der Aufarbeitung durch Destillation kein klares Bild. Dies ist vielleicht so erklärlich, daß CO und H_2 auf gebildetes Azetal weiterreagieren (Hydrierung, Oxoreaktion der durch Alkoholabspaltung sich bildenden Olefinäther). Es wurde daher begonnen, die Azetalbildung mit HCl als Katalysator durchzuführen. Diese Versuche sind im Gange.

2523-85 6. März 1941

30/9.06

Aufgabe : 813

Aufgabe : Einwirkung von Kohlenoxyd und Wasserstoff auf Olefine (Oxo-Reaktion)

Bearbeiter : Gemaßmer, Berg

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Stand am 1. Februar 1941

a) Kontaktversuche

Weitere Kontaktkleinversuche wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Kontakte so zu vergiften, daß sie die Oxo-Reaktion noch ergeben jedoch keine Hydrierung der primär entstehenden Aldehyde zu Alkoholen stattfindet. Es wurde gefunden, daß durch Zusatz einer geringen Menge einer organischen Schwefelverbindung (Schwefelkohlenstoff) zur Kontaktmaische diese Wirkung erzielt wird. Die vergiftende Wirkung des Schwefels auf die Hydrierung ist so ausgeprägt, daß es möglich ist, reinen Kobaltkontakt so zu vergiften, daß bei der Nachhydrierung wohl das Kobaltcarbonyl reduziert wird, jedoch keine Alkoholbildung auftritt.

Versuche, die Kontakte durch Zusatz genau dosierter Mengen Schwefelwasserstoff bei der Fällung zu vergiften, schlugen bisher fehl. Es ist nicht geklärt, ob der zugesetzte Schwefel bei der Reduktion verloren geht oder ob es tatsächlich erforderlich ist, die sich bei der Reduktion ausbildenden aktiven Zentren durch nachfolgenden Schwefelzusatz zu vergiften. Die Versuche werden fortgesetzt. Bei dem Versuch Wismut als Gift zuzusetzen wurde gefunden, daß dieses Metall keine Giftwirkung auf die Hydrierung ausübt, sondern im Gegenteil die Olefinhydrierung stark befördert.

b) Kontaktreduktion

Für die Kontaktreduktion wurde in Me 333a eine größere Apparatur aufgestellt und in Betrieb genommen. Diese Apparatur soll es gestatten, Staubkontakte in Schwebe zu reduzieren, um dadurch eine gleichmäßige Reduktion zu gewährleisten. Die anfänglich aufgetretenen Schwierigkeiten wurden zum größten Teil behoben, jedoch läßt sich bis jetzt noch kein Urteil über die Arbeitsweise und Ergebnisse fällen.

c) Steigrohrofen-Versuche

Versuche im Steigrohrofen ergaben einwandfrei, daß die Hydrierung der Oxoaldehyde eher rascher als langsamer wie die Oxo-Reaktion selbst verläuft. Die Hydrierungszeit erwies sich mit 15' schon als ausreichend. Untersuchungen, ob durch längere Hydrierung oder höhere Hydriertemperatur Alkohole zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden, sind im Gange.

d) Kilo-Ofenversuche in Me 333a

Es wurden mehrere Versuche mit Kupfer-Kobalt-Kontakt gefahren, um Aldehyde herzustellen. Die Umsätze bewegten sich wegen der noch mangelhaften Kontaktreduktion zwischen 50 und 70% und erbrachten keine neuen Gesichtspunkte.

Um die Alkoholsynthese bei kontinuierlicher Fahrweise zu studieren, wurden Versuche mit Ruhrchemie Kontakt gefahren, wobei im ersten Durchgang durch den Ofen bei 120° die Anlagerung von CO und H_2 und beim zweiten Durchgang bei höherer Temperatur die Hydrierung der Oxo-Verbindungen vorgenommen wurde.

Für die Versuche wurde eine niedrige olefinreiche Fraktion (140-160°C, 70% Olefingehalt) eingesetzt, wobei es sich zeigte, daß in diesem Falle die Ableitung der Reaktionswärme durch das Ölbad nicht genügt, da die Temperatur in einzelnen Rohren des Ofens bis auf 170-180°C anstieg. Bei der Nachhydrierung war es nicht möglich, den Ofen höher als 140° zu heizen, so daß erst nach mehrmaligem Durchgang eine Hydrierung zu Alkoholen erreicht werden konnte. Um diesen Übelstand zu beheben, wurde nachträglich eine elektrische Zusatzheizung an der Ölkühlung aufgebracht.

Es wurde ein Umsatz von 97% erreicht. Die Umsetzung verlief bei 70% zu Alkohol und zu 30% zum höhersiedenden Produkt, die noch nicht näher untersucht wurden.

Laufgewichtsbestimmung und Aldehydbestimmung (Cor)

a) Oxydationsversuche

Da die Oxydation der Aldehyde [illegible] wurde versucht, die die Oxydation störenden Bestandteile zu entfernen. Dies wurde durch fraktionierte Destillation durchgeführt. Durch dadurch eine Anreicherung der Aldehyde [illegible]. Durch Zahlbestimmung ergab sich aus den Verseifungszahlen [illegible] Aldehyde [illegible]. Durch Erniedrigung der Verseifungszahl [illegible].

Durch fraktionierte Destillation [illegible] ses von Fettsäure, [illegible] Fraktion, in der die Aldehyde angereichert [illegible] ges Verlusten nicht vermieden werden. Die Verseifungszahl nahm nur wenig ab.

b) Reduktion der Aldehyde

Die Herstellung von Fettalkoholen [illegible] Aldehyden war eine gebräuchliche Arbeitsweise. Die Reduktion wurde [illegible] der Na-Entwicklung durch Überleiten [illegible] Es gelingt dabei leicht, die um 1 C-Atom ärmeren Kohlenwasserstoffe als den entsprechenden Aldehyd zu erhalten. Nicht möglich war es, die durch Alkalisierung sich bildenden Ketone [illegible] Reaktion als Nebenreaktion auf [illegible] zu entfernen. Bei der Aufarbeitung, die auch die Seifen enthielt, [illegible] durch Ansäuern mit Mineralsäure [illegible] betrug der Rückstand bei Einsatz [illegible]

Es wurde auch versucht, durch [illegible] der Alkalischmelze zu untersuchen. Bei der Reduktion [illegible] nicht nur noch vorhandene Aldehyde, sondern auch entstandene Fettalkohole aus Seifen über Fettsäuren überführen. Aber bei [illegible] der Reduktionsausbeute der Fettsäuren bei Einsatz eines C_{10}-Aldehyds den Rückstand [illegible]

c) Extraktion

Zur Isolierung der Aldehyde aus der Gesamtmasse wurden die Versuche mit wäßriger SO_2 weitergeführt und so auf Lösungsmittelzusatz beim Auskochen der SO_2 und Rückbildung des Aldehydes verzichtet. Die erhaltenen Aldehyde ergaben keine höheren Verseifungszahlen als das verwendete Ausgangsprodukt.

0087

Durch Extraktion mit Acetonitril konnte eine Anreicherung der Aldehyde erzielt werden. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei -20°C und 200% Acetonitril gelang mit sehr geringer Ausbeute eine Anreicherung von C15-Aldehyd auf 80%.

Wirkungsmechanismus?

2523

30/9.06

(c) Synol Work

Frankfurt

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

/

2523-86 Mü

30/9.06

Aufgabe : 628

Aufgabe : Synol-Arbeiten

Bearbeiter: Reisinger[1], Breywisch, Geiseler

Stand am 1. Februar 1943

A.) Arbeiten Dr. Breywisch

Arbeiten in der halbtechnischen Anlage Me 458

Der im vorigen Bericht skizzierte mit verschiedenen Veränderungen versehene 750 ltr.-Ofen (458/4) wurde in Betrieb genommen. Sowohl die Alkalieinspritzung als auch die abgeänderte Art der Produktführung und -abscheidung haben sich bestens bewährt. Mit Hilfe des Laugenkreislaufes (s.Zeichn.v.Ber.) ist es möglich, das Produkt dauernd schwach alkalisch zu halten und somit Korrosionen zu verhindern. Es werden daher nunmehr alle anderen Öfen mit solchen Laugetauchungen versehen werden, die in ihrer Anlage etwas einfacher angeführt und aus einem 10 cbm-Tank durch eine Duplexpumpe gemeinsam gespeist werden sollen. Auch die Art der Produktführung (Gas und Produkt gemeinsam durch die Alkali-Tauchung in einen Heißabscheider und Führung des Gases von unten nach oben durch einen nachgeschalteten Luftkühler) wird auf die übrigen Öfen angewendet. Man erhält so bei einer Luftkühlaustrittstemperatur von 50° im Heißabscheider ein Produkt von der Konsistenz einer sehr weichen Salbe (bei 20°), das sich leicht handhaben und bei einer Temperatur von 50° gut pumpen läßt.

Der Ofen 458/3 (500 . Kontakt NW der Kontaktrohre = 20 mm) wurde nach einer Laufzeit von 215 Tagen auf höhere Belastung (Oleinbedingungen) umgestellt (1 : 350 und 25 % CO_2). Der Ofen hat trotz der langen Laufzeit, der hohen Belastung und des ungünstigen Rohrdurchmessers (normale NW = 15 mm) eine Temperatur von 227°, die während des letzten Monats konstant blieb. Eine Analyse am 9.2. (240.Lauftag) ergab folgende Gehalte des Syntheseproduktes an Alkoholen und Olefinen:

	% Alkohol	% Olefin
200°	32,8	54,3
200° - 230°	19,5	47,2
230° - 350°	22,4	42,8
350° - 400°	12,5	33,8

In der A-Kohleanlage wurde das vorhandene Gebläse (eine Hindurch der Fa.Meißner), das sich als ungeeignet erwiesen hatte, ausgebaut und ein 800 cbm-Kreiskolbengebläse, das zur Reduktionsanlage gehörte, eingebaut. Das alte Gebläse hat 2 Turbinensysteme mit 2 Stopfbüchsen. Diese Stopfbüchsen bestehen aus je 2 Dichtungskörpern durch eine Laterne getrennt sind. Die Laterne wird zur Kühlung und besseren Abdichtung von Wasser durchflossen. Dieses Dichtungssystem ließ schon nach kurzer Laufzeit Wasser in die Turbine eintreten oder aber es ergab sich ein sehr hoher Widerstand, so daß die A-Kohle-Anlage bisher nicht längere Zeit hindurch betrieben werden konnte.

In der Reduktionsanlage wurden 2 cbm Kontakt für den Plattenofen reduziert. Außerdem wurde zum ersten Mal feinkörniger Kontakt (0,3 - 0,5 m gegenüber bisher 1 - 2 cm) zur Reduktion gebracht. Die Reduktionszeit kann dabei von 60 auf 50 Stunden herabgesetzt werden. Der Kontakt erwies sich im Versuch in Me 776 als sehr aktiv

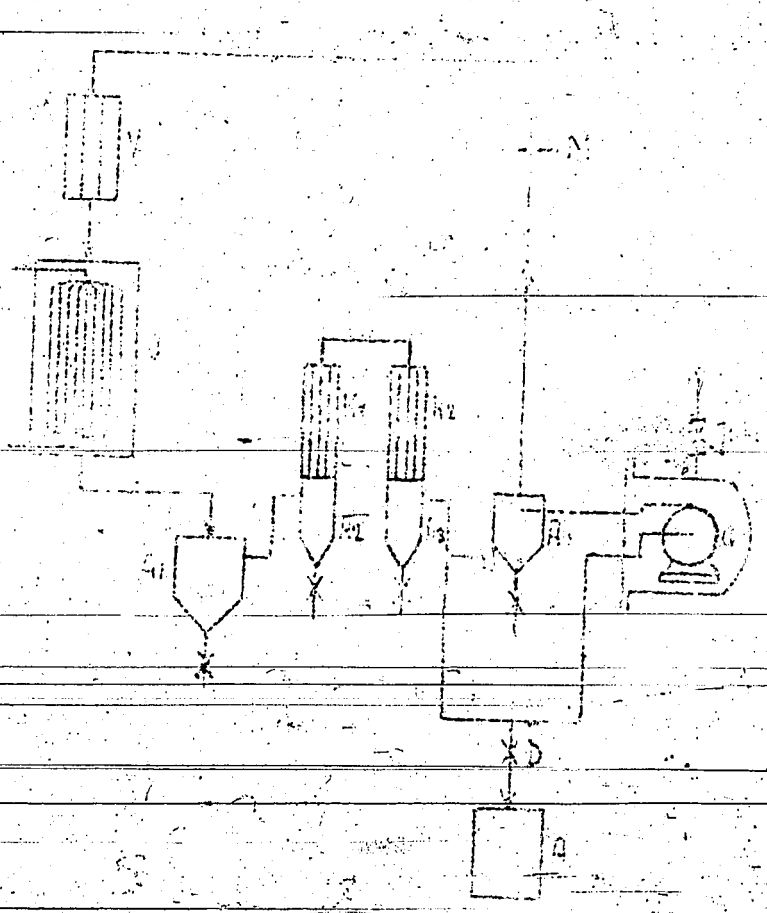
---

1) Arbeiten Dr.Reisinger erscheinen unter Angabe

Aufgabe: 628

Kreislaufversuche

Es wurden in der Versuchszeit mit Gaskreislaufversuchen begonnen. Folgende Gründe waren dafür maßgebend: 1.) Parallelversuche mit gleichem Gasumsatz und verschiedener Eingangsbelastung (z.B. Ofen 13/5 1 : 500 und 14/8 1 : 250) hatten ergeben, daß bei kleiner Eingangsbelastung die Alkoholgehalte in den höheren Fraktionen stärker abnehmen als bei großer. Die Alkohole zersetzen sich am Kontakt. Bei großer Eingangsbelastung wird mehr Produkt mit dem Gas aus dem Ofen getragen, so daß die Aufenthaltsdauer auf dem Kontakt im Mittel kleiner wird. Diese Erscheinung müßte bei einem Kreislaufversuch mit Zwischenabscheidung noch deutlicher hervortreten. 2.) Versuche zur Bestimmung der günstigsten Kontaktkorngröße hatten ergeben, daß, wenn eine bestimmte Korngröße unterschritten wird, die Vergrößerung der Gesamtoberfläche durch Aufteilung des Kontaktes nicht mehr voll zur Geltung kommt, da wahrscheinlich das am Kontakt herabfließende Paraffin mehrere Körner gleichzeitig benetzt und umhüllt. Ein verstärktes Austragen der hochsiedenden Anteile aus dem Ofen müßte also eine größere Kontaktfläche freihalten und den Gaszutritt erleichtern. 3.) Die oben erwähnten Versuche (13/5, 14/8) hatten außerdem ergeben, daß sich bei größerer Eingangsbelastung das Verhältnis $\frac{H_2O}{CO_2}$ im Abgas, daß bei der bisher üblichen Belastung (1 : 350) bei 40/60 liegt, zugunsten der Wasserbildung verschiebt. Da bei dem bisherigen Stufenverfahren die Kohlensäure jedesmal zwischen 2 Stufen herausgewaschen werden muß, während amn das H_2O herauskondensieren kann, erschien es auch in dieser Hinsicht reizvoll, das Verhältnis für hohe Gasgeschwindigkeit auszuprüfen. Es wurde folgende Versuchsanordnung getroffen:



2.3.43, Fjordt.

Das Frischgas tritt mit 25 atü in einen Druckbehälter für das Kreislaufgebläse Cr (Leistung 5 cbm/h) durch eine Durchführung an dessen Druckseite ein. Das Kreislaufgas geht durch eine Meßscheibe M in den Vorheizer V, wo es durch Hochdruckdampf auf etwa 2 - 5° unter Synthesetemperatur gebracht wird. In dem Ofen O liegen 15,8 ltr. Kontakt um ein Kühlrohrsystem, das mit Druckwasser gespeist wird. Das Gas durchläuft die Kühler K_1 K_2 und geht dann in das Gebläse zurück. Ein Teil wird bei D in die A-Kohle A entspannt.

Der Versuch wurde mit 0,3 - 0,5 mm-Kontakt, einer Eingangsbelastung von 1 : 350, einem Umsatz von 1 : 150 und 10 - 15 facher Umwälzung angefahren. Bisher ergab sich Folgendes: Der Kontakt arbeitet bei 183° gegenüber 189° bei dem bisher günstigsten normalen Versuch mit feinkörnigem Kontakt. Der Alkoholgehalt ist angestiegen und zwar besonders in den höheren Fraktionen.

		bisher	Kreislauf
Fraktion	230 - 350	55 - 60 %	70 - 75 %
"	350 - 400	45 - 55 %	70 - 80 %

Das $\frac{H_2O}{CO_2}$ - Verhältnis hat sich von $^{40}/_{60}$ auf $^{90}/_{10}$ verschoben. Es wird auf 30 Teile umgesetztes Gas nur noch ein Teil CO_2 gebildet. Die CO_2-Wäsche würde damit auf eine Zwischenstufe beschränkt werden oder sogar ganz wegfallen können. Die Versuche werden von Herrn Dr.Geiseler im Me-776 fortgesetzt.

B.) Arbeiten Dr.Geiseler

Kontaktuntersuchungen in Me 245

Zusätze von Eisen- bzw. Glaspulver als Trägermasse zu Eisenfällungskontakten setzen die Aktivität sichtbar herab.

Kont.4327 50 % (96,5 % Fe_2O_3·3,5 % Al_2O_3)·50 % Fe-Pulver C.

Synthese-Temperatur 203 - 204°

Siedeverhalten des Produktes		% Olefine	% Alkohol
-200°	57,3 %	48,7	35,5
200 - 230°	2,3 %	36,1	33,8
230 - 350°	17,6 %	27,7	44,0
350 - 400°	5,0 %	21,4	28,6
>400°	17,1 %	-	-

Kont.4325 95 % (96,5 % Fe_2O_3·3,5 % Al_2O_3)·5 % Glaspulver
2 % Graphit

Synthese-Temperatur 204 - 211°

Siedeverhalten des Produktes		% Olefine	% Alkohol
25 - 200°	65,2 %	50,4	43,3
200 - 230°	2,0 %	23,2	40,0
230 - 350°	17,0 %	17,4	64,5
350 - 400°	5,8 %	11,4	44,8
>400°	9,0 %	-	-

Kont.4326 80 % (96,5 % Fe_2O_3·3,5 % Al_2O_3)·20 % Glaspulver
2 % Graphit

Synthese-Temperatur 208 - 209°

Siedeverhalten des Produktes		% Olefine	% Alkohol
33 - 200°	60,3 %	43,4	40,3
200 - 230°	2,8 %	26,3	39,0
230 - 350°	20,9 %	17,3	58,3
350 - 400°	6,0 %	13,8	39,2
>400°	9,0 %	-	-

Die Daten zeigen, daß die Aktivität mit steigendem Gehalt an Glaspulver abnimmt und die Alkoholausbeute bzw. die Menge an Produktanfall zurückgehen.

Einfluß der Trockentemperatur

Drei Eisenfällungskontakte gleicher Zusammensetzung, die bei verschieden hohen Temperaturen getrocknet wurden, zeigen folgendes Bild:

Kontakt 2643/2·2B20 (96,5 % Fe_2O_3·3,5 % Al_2O_3)

Synthese-Temperatur 203° getrocknet bei 200°

Siedeverhalten des Produktes		% Olefine	% Alkohol	spez.Prod.Ausbeute
30 - 200°	38,1 %	36,6	35,4	
200 - 230°	2,5 %	37,3	33,2	
230 - 350°	18,9 %	23,6	49,2	38,4 g Prod./m^3
350 - 400°	7,0 %	18,3	33,7	
>400°	33,5 %	-	-	

Kont.2643/2/3 B20

Synthese-Temperatur 202 - 203° bei 400° getrocknet

Siedeverhalten des Produktes		% Olefine	% Alkohol	spez.Prod.Ausbeute
26 - 200°	53,0 %	47,6	37,1	
200 - 230°	2,0 %	33,2	37,0	
230 - 350°	19,7 %	23,2	62,2	36,8 g Prod./m^3
350 - 400°	6,3 %	15,6	54,0	
>400°	18,9 %	-	-	

Kont.2643/2/4 B20

Synthese-Temperatur 202 - 203° bei 600° getrocknet

Siedeverhalten des Produktes		% Olefine	% Alkohol	spez.Prod.Ausbeute
27 - 200°	53,5 %	35,8	41,8	
200 - 230°	2,0 %	30,2	36,6	
230 - 350°	22,9 %	19,3	61,3	33,2 g Prod./m^3
350 - 400°	7,1 %	15,0	51,3	
> 400°	14,3 %	-	-	

Wie aus den Zahlen zu entnehmen ist, fällt die spez.Produktausbeute mit wachsender Trockentemperatur, die Produktzusammensetzung dagegen verschiebt sich ein wenig zugunsten der Alkohole.

Schmelzkontakte mit einem Gehalt von 1,5 %, 3 % und 5 % As_2O_5 bei sonst gleicher Zusammensetzung ergaben Synthesetemperaturen, die bei 200° und höher lagen und Produkte mit schlechter Ausbeute und ungünstigem Alkoholgehalt lieferten.

Ein Eisenfällungskontakt (Nr.4388), der zur Verfestigung Magnesiazement enthielt, blieb bei einer Synthesetemperatur bis zu 220° völlig

inaktiv.

Halbtechnische Versuche in Me 776

Die in der vergangenen Berichtszeit begonnenen Belastungsversuche wurden fortgesetzt. Die Dauerversuche, die Auskunft geben sollten über den Einfluß der Eingangsbelastung auf die Wirksamkeit und Lebensdauer des Kontaktes, zeigten, daß Aktivität und Lebensdauer mit fallender Eingangsbelastung zwar anfänglich gar nicht aber mit fortgeschrittener Laufzeit deutlich abfallen.

Weitere Belastungsversuche werden z.Zt. mit Wk17 der Korngröße 0,3 - 0,5 mm durchgeführt. Was Synthesetemperatur, CO_2-Bildung und H_2O-CO_2-Verhältnis anbetrifft, so scheint sich nur eine verhältnismäßig hohe Belastung günstig auszuwirken. Bei einer Eingangsbelastung von 1 : 250 arbeitet der feinkörnige Kontakt nicht besser als der normalkörnige (1-2 mm), voraussichtlich sogar noch schlechter. Diese Tatsache läßt erwarten, daß bei noch höheren Belastungen in Verbindung mit einem geeigneten Korn (etwa 0,3-1 mm) die Synthese weiterhin günstig gelenkt werden kann. Einzelheiten siehe Tabelle 1 und Kreislaufversuch (Dr.Breywisch).

Tabelle 1:

Kontakt Wk 17	Eingangs-belastu.	Umsatz	Synth.Temp.	CO_2 im Ausgangsgas	H_2O:CO_2 in kg
1-2 mm	1:500	:150	199°	13 %	1:5,0
0,3-0,5mm	1:500	1:150	190°	12,5 %	1:3,8
1-2 mm	1:250	1:150	203°	33 %	1:12
0,3-0,5mm	1:250	1:150	202°	35 %	1:12

Der in der vergangenen Berichtszeit montierte 260 ltr-Außenkontakt-Röhrenofen wurde Ende Januar angefahren. Der Kontaktraum faßt 177 ltr. Wk17 von der Korngröße 1 - 2 mm. Bei einem Umsatz von 1 : 150, einer Eingangsbelastung von 1 : 350 verläuft die Synthese bei einer Temperatur von 203°. Die CO_2-Konzentration im Ausgangsgas liegt bei 17 % und die Umsatzausbeute/kg Öl + A-Kohle bei etwa 140 g/m³ umgesetztes Synthesegas. Im Vergleich zu dem Innenkontakt-Röhrenofen liegen Temperatur, Ausbeute und Produktzusammensetzung recht günstig.

Synlaufarbeitungsfragen

Messung der Benetzungswärme von Alkoholen und anderen polaren flüssigen organischen Körpern an Kieselgel (Me 245)

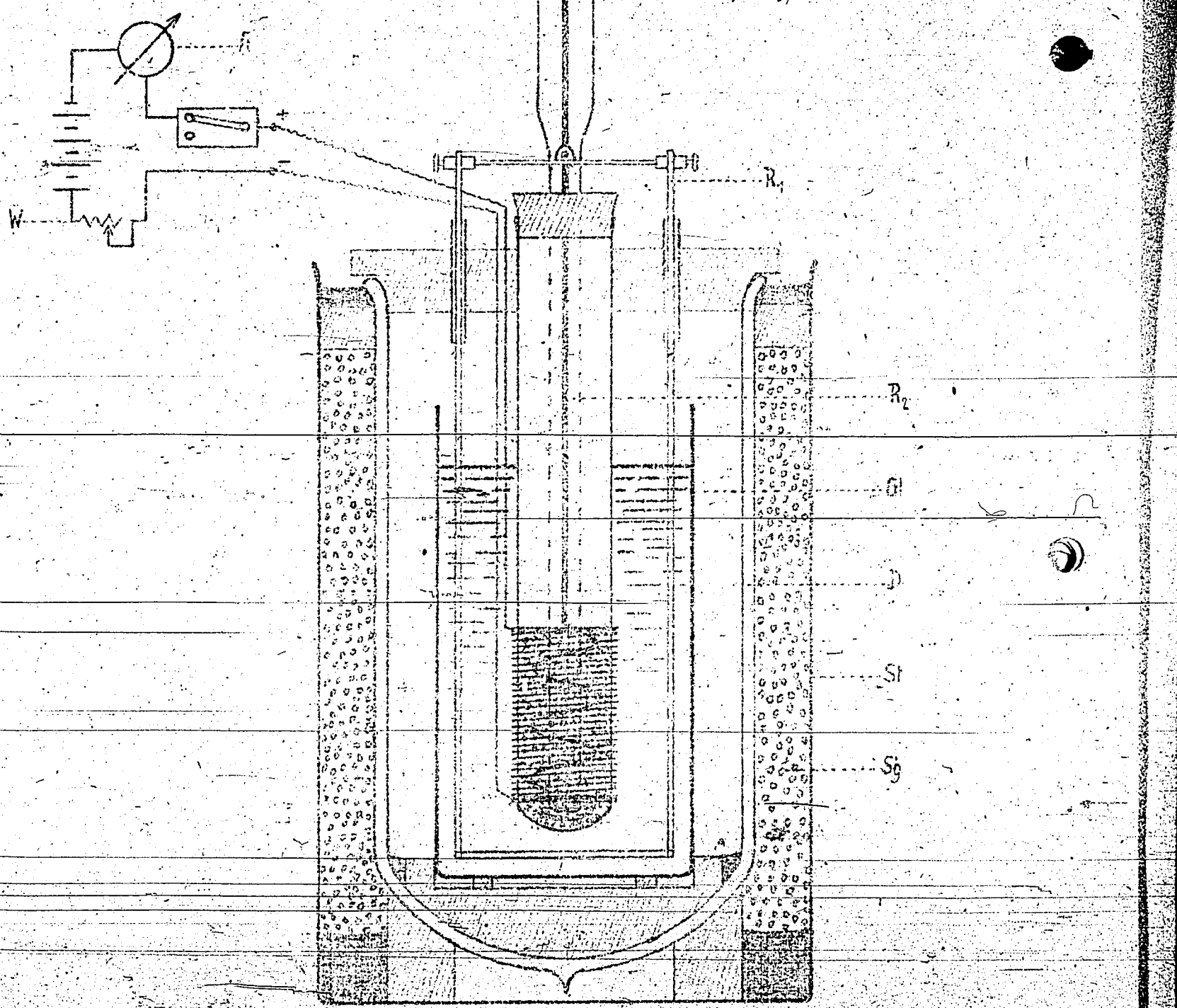
Zur Messung von Benetzungswärmen wurde ein Kalorimeter zusammengestellt wie es die Abb.1 wiedergibt. Das Kalorimeterglas besteht aus einem Jenaer Becherglas, dessen Rand abgesprengt ist und enthält etwa 50C cm³ Wasser; als Reaktionsgefäß wird ein weites reagenzglasartiges dünnwandiges Glasgefäß benutzt, auf dessen Außenfläche ein genau geeichter Nickelindraht (0,1 mm im Durchmesser) von 60 Ω aufgewinkelt und gegen die Einwirkung von Wasser mit Zaponlack mehrfach dünn überzogen ist. Die Kalorimeterflüssigkeit wird mittels eines Metallrührers, das Reaktionsgemisch durch einen kleinen spiralförmigen Handrührer, ebenfalls aus Metall, gerührt. Einzelheiten gehen aus der Abbildung hervor.

(Zeichnung siehe Rückseite)

087

Calorimeter

Fig 1.



3.2.43. Jauch

0881

In ihr bedeuten: Gl Kalorimeterglas, St Stutzen aus Glas, Sg Silicagel als Isoliermaterial, D Dewargefäß, R1 und R2 die beiden Rührer, B Beckmannthermometer, W Schiebewiderstand und A ein Präzisionsamperemeter. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird im Überschuß (etwa 25 - 35 cm³) eingewogen und nach konstantem Temperaturgang des im elektrischen Ofen bei 280° im Stickstoffstrom 10 - 15 Stunden lang sorgfältig getrocknete und gut austemperierte Silicagel hinzugegeben und die Temperaturerhöhung gemessen. Nach jedem Versuch wird die Gesamtkapazität des Kalorimeters bestimmt. Die Heizspannung beträgt etwa 30 Volt und die Stromstärke um 0,5 Ampere. Die Stromdauer bewegt sich in der Zeit von 30 - 120 Sekunden. Als Stromquelle dient eine Akkumulatorenbatterie von 40 Volt und großer Kapazität, die wird somit nur wenig belastet und zeigt praktisch keinen Spannungsabfall.

Die in der Tabelle 2 abweichenden Zahlen der Kalorimeterkapazität gehen auf die verschieden großen Einwaagen von Flüssigkeit und Gel zurück und auch auf die Menge Kalorimeterflüssigkeit (Einwaage etwa 500 g H_2O), von der natürlich im Laufe der Zeit zwischen Einwaage und Messung mehr oder weniger verdunstet, da in dieser Zeit der Temperatur auf Konstanz und möglichst kleine Gangänderung gebracht werden muß. Eichversuche haben ergeben, daß die Werte der Kalorimeterkonstante bei gleich großer Menge ein und derselben Flüssigkeit und gleich großer Menge Kieselgel weniger als ± 2 % vom Mittel abweicht.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Benetzungswärme der Alkohole mit steigender C-Zahl nur langsam abnimmt und einem konstanten Wert, einem Grenzwert zuzustreben scheint. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß die gemessenen Werte nicht die wahren Benetzungswärmen darstellen sondern die Differenz aus Benetzungswärmen und Desorptionswärmen angeben.

Aufgabe: 628

Tabelle 2: Benetzungswärmen in cal/g (weitporiges Gel, 1 - 2 mm)

Vers.-Nr.	Substanz	Kieselgel g	Kalorimeter-kapazität cal	Δ T°	Benetzungswärme cal/g	
9	Wasser	22,034	615	0,5722	15,9	
8	"	23,375	604	0,6316	16,2	
19	"	24,490	607	0,6037	15,8	16,1 ± 0,17
42/1	"	19,777	611,5	0,4850	16,1	
42/2	"	17,369	611	0,4544	16,1	
42/3	"	13,109	612	0,4597	16,3	
42/4	Methanol	17,473	584	0,4191	14,9	
42/5	"	18,511	584	0,4830	15,2	14,9 ± 0,10
42/6	"	18,135	583	0,4653	14,9	
45/57	"	17,194	583	0,4358	14,8	
34	Methanol	17,428	584	0,4422	14,8	
35	"	18,208	585	0,4642	14,9	
39	"	17,083	593	0,4297	14,9	14,8 ± 0,08
42/8	"	14,935	592	0,4456	14,7	
13	n-Butanol	23,100	604	0,5059	13,2	
14	"	23,916	607	0,5076	12,9	
42/11	"	18,605	576	0,4180	12,9	13,0 ± 0,15
42/13	"	19,260	600	0,3879	12,8	
42/15	sec.-Butanol	19,812	591	0,3693	12,4	
42/16	"	19,812	587	0,3722	12,5	12,4 ± 0,07
42/21	"	17,281	587	0,3777	12,5	
42/19	tert.-Butanol	17,894	586	0,5027	15,2	
42/20	"	17,900	595	0,4855	16,2	
42/22	"	18,126	593	0,4935	15,8	16,1 ± 0,15
42/27	"	12,139	583	0,4730	16,1	
20	Iso-Pentanol	21,086	587	0,4870	13,5	
43/56	n-Octanol	17,764	591	0,3781	12,6	
43/65	"	17,781	588	0,3781	12,6	12,5 ± 0,10
43/66	"	15,152	591	0,3813	12,6	
32	n-Octanol (Extra)	17,525	579	0,3584	12,1	
33	"	18,111	588	0,3678	12,6	
38	"	18,030	592	0,3915	12,8	12,7 ± 0,13
42/23	"	15,355	577	0,4087	12,9	
42/22	"	19,244	590	0,3907	12,7	
43/19	Keton	18,704	589	0,5244	15,2	
43/19	"	19,102	579	0,4994	15,6	15,4 ± 0,15
43/21	"	18,320	582	0,5121	16,2	
43/15	Dibutyl-	19,291	590	0,4179	13,6	
43/16	keton	18,101	606	0,4249	14,3	
43/17	"	17,819	593	0,4254	14,2	14,0 ± 0,25
43/22	"	19,075	590	0,4245	14,0	
43/12	Butyron	17,765	589	0,3902	12,9	
43/13	"	17,312	594	0,3802	12,7	
43/14	"	18,418	589	0,3969	12,7	12,9 ± 0,10
43/20	"	18,119	580	0,3950	12,7	
43/36	Dibutyl-	18,551	573	0,4067	12,5	
43/37	äther	18,485	579	0,4005	12,5	12,6 ± 0,10
43/42	"	19,062	589	0,3901	12,7	
43/34	Dipropyl-	17,899	584	0,3713	12,0	
43/35	äther	18,406	584	0,3905	12,4	12,1 ± 0,23
43/43	"	18,268	577	0,3716	11,8	
42/24	n-Propyl-	18,524	590	0,7140	22,7	
42/25	amin	18,083	590	0,7092	23,0	22,8 ± 0,15
42/26	"	17,742	585	0,6882	22,6	
43/96	"	15,138	600	0,5780	22,9	

Somit ist auch zu verstehen, warum Körper, deren Benetzungswärme auf Grund ihrer Polarität unterschiedlich sein müßten, Werte ergeben, die wenig voneinander abweichen. Die Erklärung ist offenbar in dem verschieden großen Assoziationsgrad zu suchen (siehe z.B. Äthanol und Aceton, bzw. Aceton und Wasser).

Ferner wurden die Benetzungswärmen anderer weder geradkettiger noch primärer Alkohole sowie die von einigen Ketonen, Äthern, Aminen usw. gemessen. Besonders hoch liegen die Werte bei den Aminen (geringer Assoziationsgrad, basischer Charakter).

Einfluß der Alkohol-Konzentration auf die Beladbarkeit des Kieselgels

Um zu sehen, wie und ob die Beladbarkeit des Gels von der Alkohol-Konzentration des Produktes beeinflußt wird, wurden Isothermen für verschiedene festgelegte Konzentrationen dargelegt. Aus dem Diagramm ersieht man, daß die maximale Beladbarkeit nahezu unabhängig ist von der Alkohol-Konzentration (Alkohol:Schnitt von 168 - 174°, Neutralöl:Schnitt von 168 - 174°C).

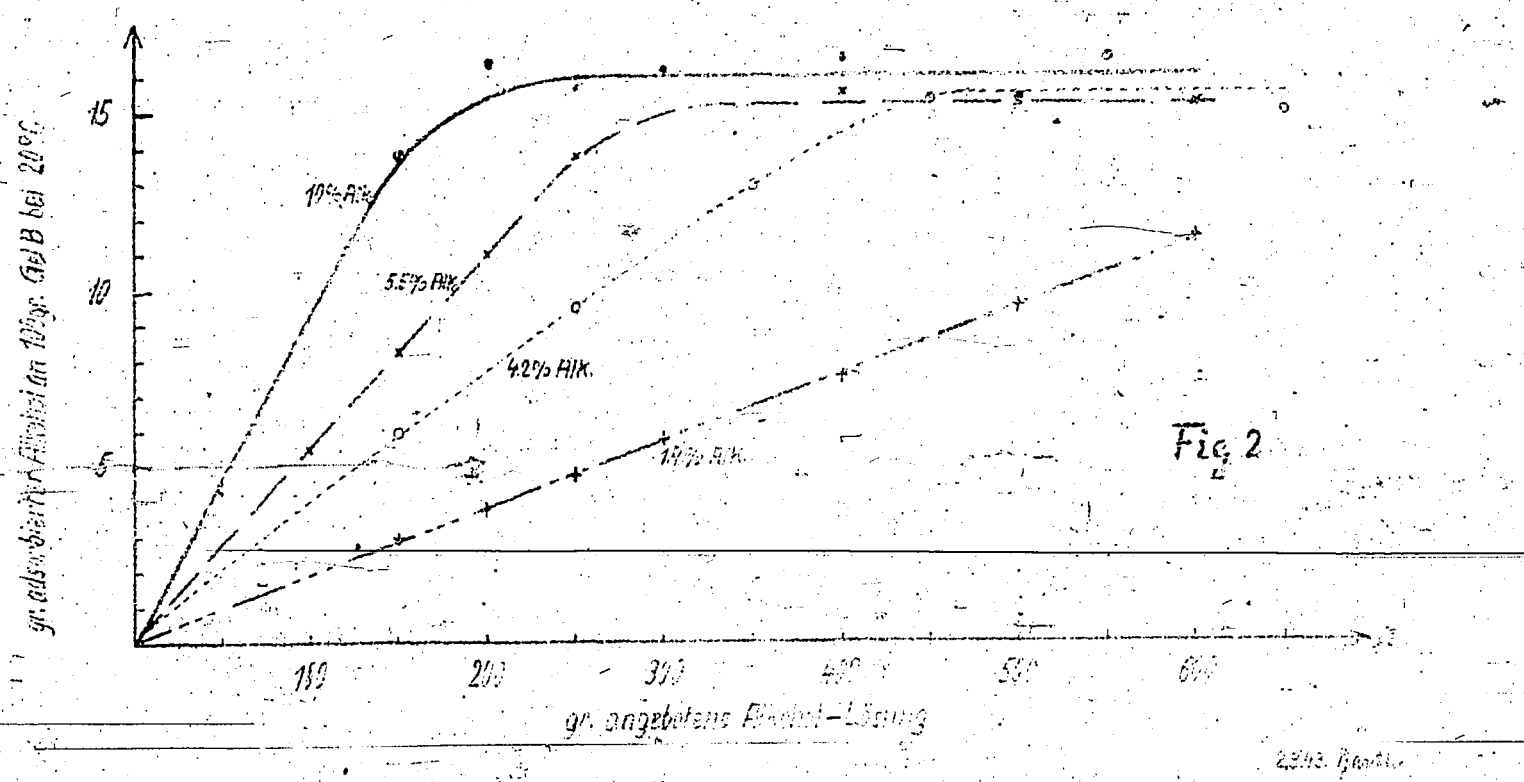


Fig. 2

Infolge der Vielzahl von Produktanfällen, die laufend auf ihre OH-Zahlen untersucht werden müssen, drängt sich immer wieder der Wunsch nach einer Bestimmungsmethode auf, die erlaubt, mindestens mit derselben Genauigkeit, aber in wesentlich kürzerer Zeit den Alkoholgehalt zu erfassen als es durch Titration möglich ist. Aussichtsreich erschien, die Abhängigkeit der Brechungsindizes für die einzelnen Alkohol-Lösungen verschiedener Konzentrationen heranzuziehen. Es wurden zu diesem Zwecke schmale Fraktionen eines alkoholfreien Neutralöls und eines gleichsiedenden reinen Alkohols zu verschiedenen Lösungen geeigneter Konzentrationen zusammengestellt, ihre OH-Zahlen titrimetrisch bestimmt und die dazugehörigen Brechungsquotienten mit dem Refaktometer gemessen. Wie die Abb. 3 zeigt, liegen die Brechungszahlen des reinen Neutralöls und des reinen Alkohols nicht soweit voneinander entfernt, als daß man aus den Brechungszahlen die Alkoholkonzentrationen in zufriedenstellender Genauigkeit entnehmen könnte zumal die Fehlergrenze in der Ablesung der Brechungszahlen nicht unter ± 0,0002 liegt.

0881

Aufgabe: 628

Brechungszahlen von Synol-Alkohol-Neutralöl-Lösungen Sp. 168-174°C

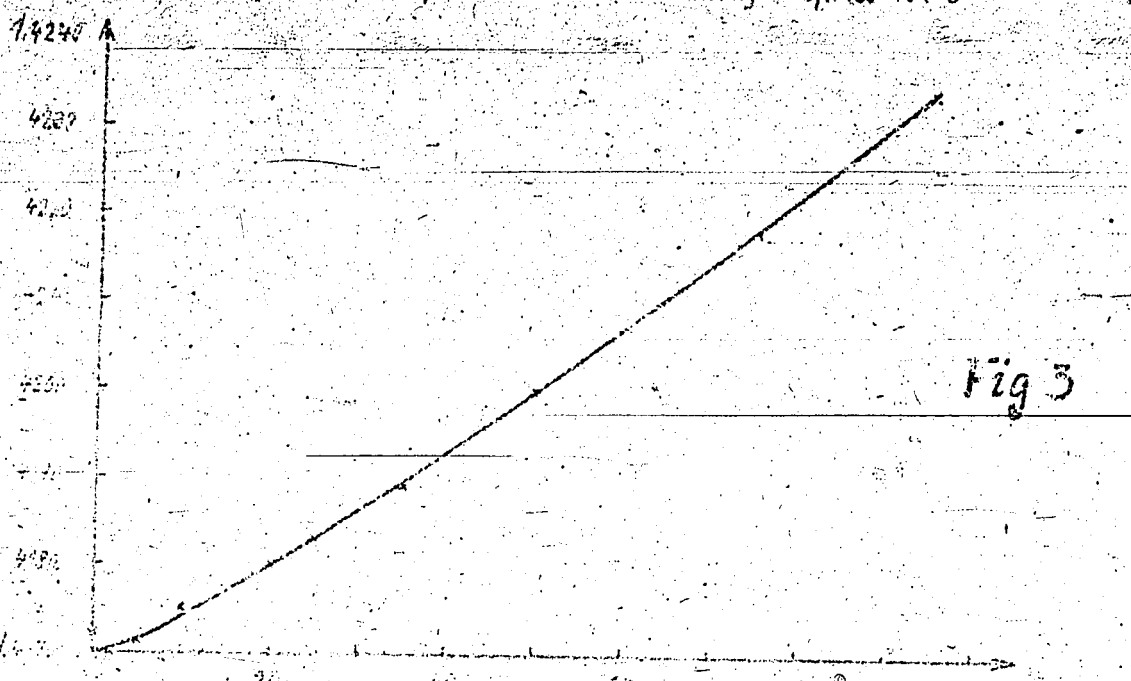


Fig 3

2.3.43. Brandt.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur
auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen

2523-87 Wa.
30/9.06

Aufgabe : 628

Aufgabe : Synolarbeiten

Bearbeiter: Reisinger, Breywisch, Geiseler

Stand am 1. Dezember 1942

Arbeiten im Labor Me 245 (Dr.Reisinger)

I. Produktstudien

Die Arbeiten über die Zersetzlichkeit von Synolalkoholen an verschiedenen Materialoberflächen, soweit diese für die Synthese oder die Alkoholverarbeitung in Frage kommen, wurden nicht mehr fortgesetzt. Obschon noch eine ganze Reihe von Fragen ungeklärt blieben, mußten die Arbeiten infolge Personalmangels zurückgestellt werden.

II. Synolverwertungsversuche

1) Studien zur Verwertung und über die Eigenschaften von Synolprimärprodukt-Destillationsrückständen (H.R.)

Versuche zur Aufhellung der "H.R."

Im letzten Arbeitsbericht (Stand vom 1.10.42) wurde darauf hingewiesen, daß ein entscheidender Punkt für die Aufhellbarkeit hochsiedender Synolrückstände durch adsorptive Behandlung in der Entstehungsgeschichte, bzw. in der Vorbehandlung der Rückstände zu erblicken ist.

Es wurden zwei verschiedene Rückstände eingehender untersucht und insbesondere versucht, über die Höhe des Eisengehaltes, sowie über die Form, in der das Eisen vorliegt, ein klares Bild zu gewinnen.

HR II : Destillationsrückstand über 400°C aus Kolonne Me 775
Durch Bleicherde recht gut aufhellbar.

HR III : Destillationsrückstand über 350°C aus der großen Kolonne Me 458, vollkommen entestert.
Durch Bleicherde nur sehr wenig aufhellbar.

Beide Rückstände wurden unter denselben Bedingungen mit Tonsil behandelt.

20 kg HR (= A) in 55 Liter Dekalin gelöst, sodann unter Rühren die Lösung mit 4 kg Tonsil 3 Stunden bei 110 - 126°C gehalten und anschließend filtriert. Je 1 kg des abfiltrierten Tonsils wurden in beiden Fällen der Reihe nach mit folgenden Lösungsmitteln je 14 Std. lang im Soxleth extrahiert.

Einwaage: A = 20 kg HR III. Erhalten wurden 5700 g Adsorbens+Adsorbat

		Eisengehalt:	O2-Gehalt:
Dekalin	1180 g = 5,90 % von A	0,79 g = 0,00395 % v.A	2,96 %
Aceton	325 g = 1,63 % " "	0,22 g = 0,00110 % " "	10,20 %
Essigester	57,0g = 0,29 % " "	0,05 g = 0,00025 % " "	4,30 %
Chloroform	51,3g = 0,26 % " "	0,10 g = 0,0005 % " "	3,92 %
n-Butanol	22,8g = 0,11 % " "	0,00 g = 0,0 % " "	
	1636,1 = 8,19 %		

0881

Aufgabe 628

Extrahierte Tonsilmenge:	3960 g	141 g	Gesamteisen im HR III: 0,1308 %
Gesamtextrakt:	1636 g		
	5596 g		
Verlust	104 g		
4 kg Originaltonsilerde		116 g	
Adsorbiertes Eisen:		25 g = 0,125 % v.A	

Einwaage : A = 20 kg HR II Erhalten wurden 5600 g Adsorbens + Adsorbat

		Eisengehalt:	O_2-Gehalt %
Dekalin :	1300 g = 6,50 % v.A	6,00 g = 0,030 % v.A	
Aceton :	172 g = 0,86 % "	1,48 g = 0,0074 " "	4,98 "
Essigester:	86 g = 0,43 % "	2,73 g = 0,0142 " "	7,15 "
Chloroform:	43 g = 0,22 % "	1,17 g = 0,00585" "	
Gesamtextrakt:	1601 g = 8,01 % "		
Extrahierte Tonsilmenge:	3960 g / 5561	157,3 g	
Verlust	39 g		
4 kg Originaltonsilerde		134,0 g	
Adsorbiertes Eisen:		23,3 g = 0,117 % v. A	
Gesamteisen in HR II:	0,1745 %		

Die beiden hier angeführten Beispiele zur Untersuchung hochsiedender Destillationsrückstände zeigten folgende Tatsachen auf:

I. Hochsiedende Destillationsrückstände von Synolsyntheseprodukten können hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Bleichung mittels adsorptionsaktiver Substanzen, insbesondere hinsichtlich ihrer Aufhellbarkeit sehr verschieden sein.

II. Von verschiedenen Versuchen herrührende Destillationsrückstände können auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sein.

a) HR II enthält viel mehr in organischen Lösungsmitteln lösliche Eisenverbindungen als HR III.

b) Die aus den an Tonsil aus HR III adsorbierten und in Stufen durch verschiedene organische Lösungsmittel wieder eluierten Bestandteile, sind, soweit es sich um sauerstoffhaltige Lösungsmittel handelte, bei Raumtemperatur alle flüssig. Die entsprechenden Produkte aus HR II sind alle fest.

III. Gemeinsame Eigenschaften für beide Produkte sind ihr Gehalt an öllöslichen organischen Eisenkomplexen und der hohe Sauerstoffgehalt der Produkte. So beträgt beispielsweise der Sauerstoffgehalt des durch Chloroform vom Tonsil eluierbaren Anteils bei HR III 3,92 %; würde man diesen Gehalt auf einen Alkohol der C-Zahl C35 anrechnen, so entspräche dies einem Alkoholgehalt von 86 %.

0881

IV. Wie weitgehend der Einfluß der chemischen Natur des bei der Bleichung mit Bleicherden zur Lösung des HR angewandten Lösungsmittels ist, geht aus folgendem Versuch hervor:

Löst man jeweils die gleiche Menge - 1 g - Acetonextrakt des nach der Bleichung beladenen Tonsils in 200 g Dekalin, in 200 g Triisobutan oder in 200 g Triisobutylen, so erhält man 3 gleichgetönte vollkommen klare rotbraune Lösungen, die, jeweils unter gleichen Bedingungen mit der gleichen Menge Tonsil behandelt, in folgender Reihenfolge wesentlich verschieden aufgehellt werden:

Am hellsten = Triisobutan
etwas dunkler = Dekalin
am dunkelsten = Triisobutylen

V. Versuche zur Reaktivierung gebrauchter Tonsilerde führten bis jetzt zu folgenden Ergebnissen:

1. Gebrauchte Tonsilerden können bis zu 50 % ihrer ursprünglichen Wirksamkeit reaktiviert werden, wenn sie nach einer Auswaschung mit kohlenwasserstoffartigen Flüssigkeiten mit sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln erschöpfend extrahiert und anschließend bei Temperaturen um 100°C mit wäßrigen Säuren, insbesondere mit 50 %iger Schwefelsäure behandelt werden.

2. Zu ähnlichen Reaktivierungseffekten gelangt man ohne vorhergegangene Extraktion durch Oxydation mittels stark oxydierend wirkenden anorganischen Säuren bei deren Siedetemperaturen (HOKO-Säure H_2SO_4 + Br_2)

3. Die Oxydation der an gebrauchten Tonsilerden adsorbierten organischen Bestandteile in Gegenwart von Luft durch Glühen bei höheren Temperaturen (> 500°C) führt zu weitestgehender Inaktivierung gleichermaßen, wie dies auch bei frischen hochaktiven Tonsilerden der Fall ist.

2) Studien zur Verwertung der von 100 bis 200°C siedenden Fraktionsanteile des Synolproduktes

Die in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche betrafen lediglich die Extraktion solcher Siedebereiche mittels wäßrigen Methanols. Sie laufen mit Unterbrechungen schon seit geraumer Zeit und ein Abschlußbericht ist noch nicht möglich. Bisher gelangten Fraktionen von 100 - 120°C, von 120 - 140°C, von 140 - 150°C und von 150 - 170°C zur Extraktion, wobei mit steigendem Siedebereich 50 - 75 %iges wäßriges Methanol im Verhältnis 2 Teile wäßriges Methanol auf 1 Teil Öl im Turbomischer bis zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes behandelt wurden. Es kann bereits soweit berichtet werden, daß es gelingt, mindestens 85 %ige Alkohole aus den Ölen zu extrahieren, wobei Restöle mit insgesamt noch 3 - 8 % Alkoholgehalt hinterbleiben. Diese Verhältnisse gelten für einen Siedebereich von 150 - 170°C. Bei tieferen Siedebereichen liegen die Verhältnisse noch günstiger; so kann man beispielsweise der Fraktion 100 - 120° einen fast 100 %igen Butylalkohol mit einem 50 %igen wäßrigen Methanol extrahieren.

3) Es wurde eine größere Anzahl von Proben fertiggestellt, die zur Verwertung von Synolprodukten in auswärtige I.G.-Werke geschickt wurden (Vergl. den einschlägigen Schriftwechsel).

Aufgabe 628

4. Dimere Alkohole. Aus dem Bestreben heraus, weitere Gebiete der Alkoholchemie hinsichtlich ihrer Anwendungsmöglichkeiten überschauen zu können, wurde damit begonnen, eine Reaktion zu studieren, die man am besten mit einer Alkoholalkylierung bezeichnet und die von Guerbet in den "Comptes Rendus", Tome 133 (1901) S. 1220 für Propyl- und Butylalkohol beschrieben worden ist.

Gemäß den von dem Verfasser getroffenen Feststellungen lassen sich Alkohole durch sich selbst alkylieren, wobei folgender Prozeß verläuft:

$$2\ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2ONa \longrightarrow R\text{-}\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2OH + R\text{-}CH_2\text{-}COONa + 2H_2$$

Die Reaktion tritt dann ein, wenn man Gemische von Alkoholen und Natriumalkoholaten im gleichungsgemäßen Verhältnis auf Temperaturen von 180 — 250°C erhitzt.

Eine Nachprüfung der Literaturangaben mit einem C_6-Synol-Alkohol ergab die Bestätigung des bereits Bekannten, jedoch mit der Einschränkung, daß die Reaktion sehr variabel ist hinsichtlich des quantitativen und z.T. auch des qualitativen Verlaufs und daß sie sich bisher noch recht schwer beherrschen läßt. Es entstehen nämlich nicht nur die der Gleichung gemäßen alkylierten Alkohole: -Propyl-Propylalkohol, -Butyl-Butylalkohol, -Amyl-Amylalkohol usw., sondern auch in geringerem Ausmaße die symmetrischen Dialkyläther, ferner Olefinen und den -substituierten Carbonsäuren, die sich von den -alkylierten Alkoholen ableiten. Was die Alkylalkohole anbelangt, so konnte anhand eines Beispieles (-Hexyl-Hexylalkohol) von Dr. Asinger die Richtigkeit obiger Konstitution nachgewiesen werden. Naturgemäß hatten wir an einer Bildung von Fettsäuren kein Interesse und es wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, daß die Bildung von Fettsäuren keine zwangsläufige Folge des Reaktionsablaufs ist, sondern daß diese vielmehr sekundär durch die Bildung von Wasser einsetzt und die Reaktion bei anders gearteter Bildung des Wassers mehr in Richtung der Alkylalkohole verläuft.

Die erste Versuchsreihe hatte demgemäß den Zweck, die Höhe der Natriumkonzentration zu studieren. Hierbei ergaben sich anfangs große Aufarbeitungsschwierigkeiten, die zur Folge hatten, daß die anfallenden Reaktionsprodukte noch nicht befriedigend quantitativ erfaßt werden konnten und hinsichtlich des quantitativen Verlaufs noch beträchtliche Unklarheiten bestehen ließen.

Die Versuche zur Erhärtung unserer Arbeitshypothese sind noch im Gange.

Kontakt-Untersuchungen in Ne 245 (Dr. Geiseler)

Frühere Versuche haben gezeigt, daß Eisenfällungskontakte mit geringem Zusatz von Arsen oder Antimon besonders gute Ergebnisse erzielen. Es wurden deshalb weitere Versuche mit solchen Kontakten ausgeführt, die etwa 0,1 % As bzw. Sb enthielten; teils kamen sie in gepillter Form, teils in ungepilltem Zustand zur Anwendung.

1. Kontakt 4305 (96,2 % Fe_2O_3, 3,5 % Al_2O_3, 0,3 % K)
   Synth.-Temp. 200°, fertiger Kontakt: 0,25 % K (spektralanalytisch)

0881

Fraktion	Gew%	% Olefine	% Alkohol	Esterzahl
33 - 200°	46,0	38,4	39,6	
200 - 230°	3,8	33,1	38,0	
230 - 350°	24,8	17,7	57,6	14,2
300 - 400°	7,0	10,9	47,2	
> 400°	18,8	-	-	

2. Kontakt 4305/1 (96,2 % Fe_2O_3, 3,5 % Al_2O_3, 0,3 % K in 4 mm Pillen)
Synth.Temp. 206°

Fraktion	Gew%	% Olefine	% Alkohol	Esterzahl
26 - 200°	59,8	45,3	40,3	
200 - 230	3,3	28,4	31,9	
230 - 350	19,0	19,5	40,8	0,0
350 - 400	5,3	13,9	24,2	
> 400	10,0	-		

3. Kontakt 4303 (79,1 % Fe_2O_3, 3,5 % Al_2O_3; 0,3 % K, 0,1 % As_2O_5)
Synth.Temp. 195°, fertiger Kontakt: 0,24 % K (spektralanalytisch)

Fraktion	Gew%	% Olefine	% Alkohol	Esterzahl
27 - 200°	53,1	36,6	43,8	0,0
200 - 230°	3,9	19,1	42,8	0,0
230 - 350°	23,6	14,1	55,7	2,6
350 - 400°	6,2	11,7	30,0	-
> 400°	11,4	-	-	-

4. Kontakt 4339 (96,0 % Fe_2O_3, 3,5 % Al_2O_3; 0,3 % K, 0,1 % Sb_2O_3)
fertiger Kontakt : 0,1 % K (spektralanalytisch)
Versuch wurde abgebrochen, da Synthese-Temperatur zu hoch (203° ständig steigend).

5. Kontakt 4304 (96,3 % Fe_2O_3, 3,5 % Al_2O_3, 0,2 K, 0,1 % Sb_2O_3)
Synthese Temperatur 202°, fertiger Kontakt: 0,22 % K (spektralanalytisch).

Fraktion	Gew%	% Olefine	% Alkohol	Esterzahl
44 - 300°	57,3	29,5	46,3	
200 - 230°	2,5	18,0	42,2	
230 - 350°	21,2	14,0	50,4	12,7
350 - 400°	6,6	13,6	27,9	
> 400°	10,9			

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß der Einfluß des Gehaltes an Arsen bzw. Antimon sich nicht wesentlich heraushebt. Der Alkali-Gehalt scheint auch hier die ausschlaggebende Rolle zu spielen, ob nun die Erhöhung der Esterbildung allein nur auf den As- bzw. Sb-Gehalt zurückgeführt werden kann, ist somit noch nicht geklärt. Weitere Untersuchungen sollen folgen.

Versuche in Me 776

Seit September werden Belastungsversuche durchgeführt und zwar soll festgestellt werden, wie sich die Ausbeute, die Produktzusammensetzung und die Lebensdauer des Kontaktes ändern, wenn bei sonst gleichen Bedingungen wie Umsatz (1 : 150) und Synthese-Druck (24 Atü) die Eingangsbelastung variiert wird. Als Kontakt dient WK 17 von der Korngröße 1 - 2 mm, bei 450° im H_2-Strom mit der Belastung 1 : 3000 reduziert.

1. Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von der Belastung.

a) Belastung 1 : 250; Ofen 14/8.

Fraktion	Gew%	Alkohol %	Olefin %
< 200°	57,4	44,7	34,0
- 230°	3,02	33,5	34,0
- 350°	18,1	47,8	26,2
- 400°	5,81	31,4	17,2
> 400°	15,3		

b) Belastung 1 : 350; Ofen 9/9

Fraktion	Gew%	Alkohol %	Olefin %
< 200°	54,9	40,2	35,5
- 230°	2,3	39,0	33,0
- 350°	18,0	54,3	23,5
- 400°	5,7	45,3	25,2
> 400°	18,9		

c) Belastung 1 : 400; Ofen 9/9

Fraktion	Gew%	Alkohol %	Olefin %
- 200°	53,8	40,6	35,4
230°	1,5	35,2	39,8
350°	18,1	51,6	28,7
400°	5,8	38,9	25,8
400°	20,1		

d) Belastung 1 : 500; Ofen 13/5

Fraktion	Gew%	Alkohol %	Olefin %
<200°	57,9	37,2	33,2
230°	2,6	34,2	35,3
350°	17,6	54,2	26,1
400°	5,4	41,1	24,2
>400°	16,6		

2. Produktausbeute

Ofen	8/9	8/9	9/9	9/9	13/5	13/5	14/8	14/8
Belastung	1:350	1:400	1:350	1:400	1:350	1:500	1:350	1:250
CO_2	15 %	16 %	15 %	16 %	15 %	12,5 %	15 %	32 %
Kontakt	30 %	27 %	31 %	30 %	27 %	23 %	28 %	40 %
Synth.Temp.	194°	200°	194°	199°	195°	204°	196°	207°
Spez.Ausb.	64 g	61 g	63 g	63 g	63 g	46 g	65 g	105 g
Raumausb.	450 g	525 g	410 g	525 g	400 g	475 g	430 g	450 g
Umsatz-ausbeute	145 g	150 g	140 g	145 g	150 g	145 g	160 g	145 g

Wie aus den Zahlen zu entnehmen ist, verschiebt sich die Alkoholausbeute mit steigender Belastung zu Gunsten der höhersiedenden Fraktionen, während der Gehalt an Olefinen sich scheinbar nicht ändert. Die spezifische Ausbeute dagegen nimmt sehr deutlich mit steigender Belastung ab, und zwar fast umgekehrt proportional. Auf die Lebensdauer des Kontaktes übt die Belastung keinen sichtbaren Einfluß aus.

Synolaufarbeitungsfragen

Isolierung der Alkohole durch Adsorption an Kieselgel

A) Laboratoriumsversuche (Me 245)

1. Regenerierbarkeit des Silicagels

150 cm^3 Kieselgel B der Korngröße 1 - 2 mm wurden in einem Soxleth mit einer Lösung von 30 cm^3 Synolprodukt (Fraktion 260 - 265°, Alkoholgehalt 37,5 %) in 100 cm^3 Petroläther übergossen, weitere 50 cm^3 Lösungsmittel im Extraktionskolben vorgelegt und anschließend ½ Stunde extrahiert. Darauf wurde die Petrolätherlösung abgelassen und mit Methanol ½ Stunde eluiert. Die beiden Lösungen wurden auf dem Wasserbad eingedampft, im Vakuum von dem letzten Rest Lösungsmittel befreit und auf ihre OH- bzw. J.-Zahlen untersucht. Das Trocknen des Kieselgels wurde in einem elektrischen Ofen im Stickstoffstrom sorgfältig durchgeführt. Es konnte so in einem Serienversuch gezeigt werden, daß ein und dasselbe Gel nach mehr als 40 Versuchen keinerlei sichtbare Ermüdungserscheinungen zeigte.

2. Aceton als Verdünnungsmittel

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Aceton statt Methanol als Elutierungsmittel benutzt. Die Ergebnisse wichen nicht von den oben genannten ab, obwohl Aceton weniger stark polar ist als Methanol.

3. Benetzungswärmen

Um eine Übersicht zu gewinnen, wie stark sich die Adsorption niedrigmolekularer Alkohole von der langkettiger Alkohole unterscheidet, wurde ein Kalorimeter zusammengestellt, um die Benetzungswärme der primären gradkettigen Alkohole und gegebenenfalls auch anderer stark polarer Körper zu messen. Die Versuche sind gerade erst in Angriff genommen.

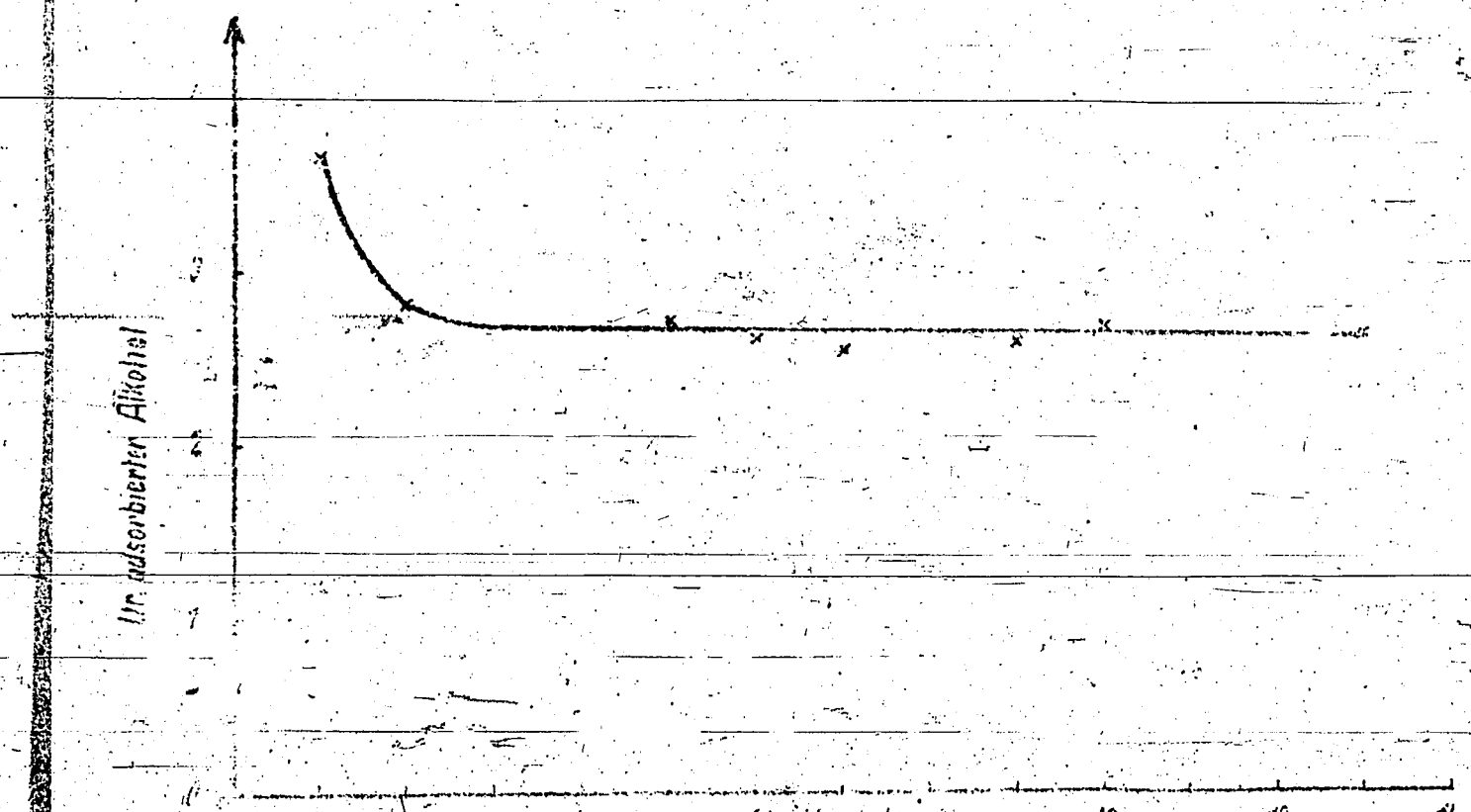
B) Halbtechnische Versuche

1, Beladbarkeit des Kieselgels

Zur Feststellung der Beladbarkeit des Kieselgels wurden Versuche mit der im Bericht vom 1. Oktober beschriebenen Apparatur durchgeführt und zwar unter sonst gleichen Bedingungen die Ausgangsmenge und die Konzentration des angebotenen Produktes variiert. Die Versuchsergebnisse haben erbracht, daß die Beladbarkeit unabhängig von der Menge und von der im untersuchten Bereich gewählten Konzentration des Produktes ist.

Versuchs-Nr.	angebotene Menge Produkt	adsorbierter Alkohol Ltr.	adsorbierter Alkohol % Alk. im Methanolextrakt	% Alkohol im Petroläther-Extrakt
9	57,3 % Alkohol (10 Ltr.	2,58	101,6	44,1
13	(5 "	2,60	99,1	18,3
15	(4,5"	2,47	96,8	11,4

Reines fabrikfrisches Gel zeigt in der Regel die größte Beladbarkeit; nach der ersten Regeneration ist sie etwas kleiner, um schon nach der zweiten und dritten einen konstanten Wert anzunehmen. (s. Abb. 1)



23.12.42
MEHBG Gjuth

0891

Über die Adsorptionsgeschwindigkeit

Versuche zur Feststellung der Adsorptionsgeschwindigkeit haben gezeigt, daß die Adsorption außerordentlich schnell verläuft, d.h. daß sie momentan erfolgt.

Beladbarkeit und Korngröße

Die Abhängigkeit der maximalen Beladbarkeit veranschaulichen Tabelle 2 und Abbildung 2. Aus den Daten geht deutlich hervor, daß sich die Adsorption nur in der Oberflächenschicht abspielt, und daß der Kern des Gelkorns offensichtlich nicht von Kapillaren durchzogen ist.

Vers. Nr.	Korngröße des Gels	Eingesetzte Prod.-Menge in Ltr.	Adsorbierter Alkohol in Ltr.	Ltr. Alkohol / Ltr. Gel · 100
6	1 -2 mm	10	2,59	
7	"	10	2,54	
9	"	10	2,58	
10	"	10	2,64	5,2
13	"	5	2,60	
15	"	4,5	2,47	
19	0,3-1 mm	10	3,42	
20	"	10	3,38	
21	"	10	3,57	7,0
23	"	11	3,40	
24	"	10	3,68	
26	0,3-0,5 mm	11	4,10	8,1
27	"	11	4,00	

0891

Versuchsanlage Me 458 (Dr.Breywisch)

Als erster größerer Ofen wurde der Ofen 2 nach einer Laufzeit von 182 Tagen ausgebaut. Der Ofen 2 ist ein Röhrenofen mit 1400 Rohren von 14 mm Durchmesser. Bei ½ m3 Kontaktinhalt betrug die Schichthöhe 2,30 m. Nach dem Entspannen wurde das Gas durch N_2 verdrängt und dann der Kontakt mit 1 m3 Syntheseprodukt (von 145 bis 200° siedend) vom anfallenden Paraffin befreit. Das Öl lief bei einer Ofentemperatur von 120 - 130° innerhalb etwa einer halben Stunde durch die Rohre. Nach dieser Behandlung erwies sich der Kontakt als frei vom Paraffin und trocken. Die Rohre mußten, wie bei den kleineren Röhrenöfen in 776 ausgeboort werden; jedoch ging der Ausbau etwas leichter vonstatten, als man nach den Erfahrungen in Me 776 hätte erwarten dürfen. Zwei Mann benötigten dafür 45 Stunden = 90 Std./m3 Kontakt.

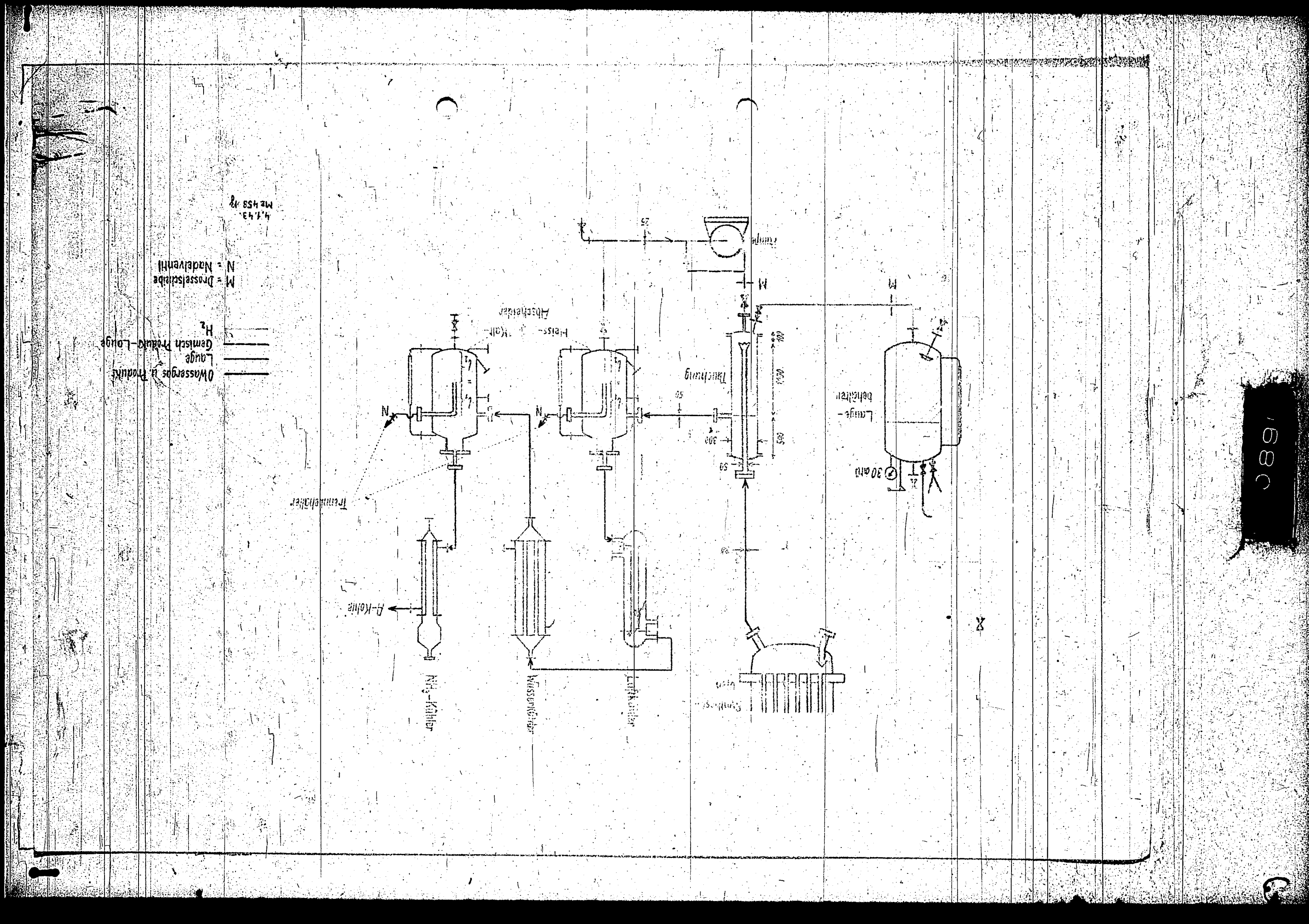
Die im vorigen Bericht erwähnten Korrosionsversuche wurden abgeschlossen. Über Einzelheiten liegt ein Untersuchungsbefund der Materialprüfung vor. Danach hält sich der Angriff auf gewöhnliches Eisen in tragbaren Grenzen. Bei Stählen, wo sich das Produkt stark bewegt, ist allerdings eine merkliche Korrosion festzustellen. Bei gewöhnlicher Temperatur und unterhalb 150° tritt nur sehr geringe Korrosion ein. Die Temperaturabhängigkeit geht aus der folgenden Kurve hervor.

Zur Verhinderung der Korrosion wurde die Absetzkolonne eines 500-i-Röhrenofens so eingebaut, daß das Produkt-Wasser-Gemisch bei ~ 150° durch Kühlung in eine Kolonne eingeführt wird, die bereits über den Taupunkt hinaus gekühlt wird. Einzelheiten sind aus der Anlagenskizze zu ersehen. Die Anlage ist nahezu fertiggestellt und wird in Kürze in Betrieb genommen werden. In ähnlicher Art die Kühlungsverbesserung sind bei dieser Maßnahme keine besonderen Schwierigkeiten zu erwarten, da die Synthesekühlung als auch die darauffolgende Destillation bereits in Betrieb waren und Emulsionen durch den hohen Gehalt des Produktwassers an Alkoholen nicht auftreten.

Die Entesterung des Primärproduktes vor der Destillation konnte mit Erfolg in der 30 m³-Destillationsblase, die eine Umwälzvorrichtung besitzt, mit einer Lösung von NaOH in Produktwasser vorgenommen werden. Durch die lösungsvermittelnde Wirkung der niederen Alkohole geht die Entesterung schneller vonstatten, als bisher. Beim Nachwaschen mit Produktwasser werden Emulsionen, die bisher das Auswaschen der letzten Alkaliseife aus einem Produkt, das den gesamten Rückstand enthielt, fast unmöglich machte, durch den Alkoholgehalt des Wassers völlig unterbunden.

Die in der vorigen Berichtszeit begonnenen Kontakt-Korngrößen-Versuche wurden abgeschlossen. Sie ergaben sich folgende Resultate: Die Aktivität des Kontaktes nimmt nach kleinem Korn hin zu. Eine untere Grenze ist da gegeben, wo die Körner mit Paraffin so verkleben, daß Schwankungen im Gasdurchgang auftreten. Optimale Ergebnisse wurden mit einer Korngröße von 0,3 - 0,5 mm (gegenüber 1 - 2mm bei bisherigen Versuchen) erzielt. Bei gleichem Umsatz (1 : 150) kann man die Synthese mit einem solchen Kontakt bei 10° tieferer Temperatur betreiben (188° gegenüber 198° bei 1 - 2 mm Körnung am 20. Lauftag). Das Verhältnis CO_2 : H_2O im Ausgangsgas verschiebt sich zugunsten des Wassers, Da CO_2 vor Eintritt in die folgende Syntheseстufe als Inertgas ausgewaschen werden muß, ergibt sich dadurch ein weiterer Vorteil. In Ile 776 wurde von Herrn Dr. Geisel mit obigen Bilanzversuchen im größeren Maßstabe begonnen.

0891


M = Drosselscheibe
N = Nadelventil
Wasserdampf
Gemisch Produkt-Dampf
Produkt-Dampf
Wasser
Gemisch
Produkt
Abscheider
Heiss-
Kalt-
Thermometer
Trockenrohr
Trockenturm
Kühler
Kühlwasser
Kühlwasser
Kühlwasser

2523

30/9.06

(D) Work on Oxo- and
Synol Alcohols

Frankfurt

2523-88
30/9.06
Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.
Geheim Sch.
ein Staatsgeheimnis im Sinne des §88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben".
Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gutgeeignetem Verschluß.

Aufgabe : 820

Aufgabe : Verarbeitung von Oxo- und Synolalkoholen

Bearbeiter: Berg, Gemaßmer, Reisinger, Meusel

Stand am 1. Februar 1944

1.) Herstellung von Netzmitteln aus Schwelbenzinen (Berg,Gemaßmer)

Zunächst wurden noch die Modellversuche mit Benzol und C8-Oxoalkohol aus Krackolefin fortgesetzt und auf Toluol erweitert. Die Kondensation des C8-Oxoalkohols mit Toluol und gleichzeitiger Sulfierung zur Alkylarylsulfosäure verläuft schwieriger als beim Benzol. Dies ist auf das Vorhandensein der Methylgruppe zurückzuführen. Der entsprechende Versuch mit Naphtalin verlief sehr glatt.

Die analytische Untersuchung der erhaltenen Netzmittel vom Nekaltyp erfolgte durch Verkochung mit Salzsäure und anschließender Neutralisation. Dadurch ist eine Trennung von Alkylarylsulfosäuren Natrium von noch vorhandenen Alkoholsulfat (bei unvollständig verlaufener Kondensation) möglich. Aus der bei der sauren Verkochung entstandenen Alkoholmenge wurde geschlossen, wie weitgehend Kondensation des Alkohol mit dem Aromaten eingetreten war. Beim Benzol trat vollständige Alkylierung mit dem Oxo-oktylalkohol bei einem Molverhältnis Oktylalkohol: Benzol = 1 ; 2 ein. Beim Toluol war bei diesem Verhältnis die Alkylierung nicht vollständig, während beim Naphtalin die Kondensation beim Verhältnis 1 : 1 nahezu vollständig verlief. Nach Abschluß der Modellversuche wurde die oxierte Benzol-, Toluol- und Xylolfraktion von Deubene-Schwelbenzin unter den bei den Modellversuchen ermittelten günstigsten Versuchsbedingungen (siehe Tätigkeitsbericht vom 1.1.2.1943) zu Netzmitteln verarbeitet. Die erhaltenen Alkylarylsulfonate stellten bräunlich gefärbte bröckelige Produkte dar. Die Untersuchung ergab, daß besonders bei der Benzolfraktion der Aromatengehalt für eine vollständige Kondensation des in dieser Fraktion durch Oxierung entstandenen Alkohols nicht ausreichend war. Etwa die Hälfte des Netzmittels bestand aus Alkoholsulfat, von Natriumsulfat abgesehen wurde. Günstiger lagen in dieser Beziehung die Verhältnisse bei der Toluol und Xylolfraktion. Es wurde auch begonnen die entsprechenden Fraktionen von Steinschwelbenzin (CHWI Blechhammer) auf Netzmittel zu verarbeiten. Nach Abschluß dieser Versuche werden die Produkte Dr.Richter zur Ausprüfung übergeben.

2.) Sulfierung von Oxoalkohol-Kohlenwasserstoffgemischen mit in SO2 gelöstem SO3

Nach einem Vorschlag von Dr.Reisinger wurde mit Versuchen begonnen, Fettalkohole mit SO_3 zu sulfieren. Für die Versuche wurde C_{12}/C_{13}-Oxoalkohol aus Primärolefin mit einem Gehalt von 50 % Alkohol verwendet. Die Sulfierung wurde mit frisch destillierten SO_3 das in flüssigen SO_2 gelöst wurde, ($SO_3 : SO_2 = 1 : 3$) durchgeführt. Das Gemisch wurde bei -20° bis -30° in einem Rührkolben in das Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch eingerührt. Bezogen auf den Alkohol wurde SO_3 in kleinen Überschuß (5 - 10 %) angewandt. Die bei der niedrigen Sulfiertemperatur aus dem Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch auskristallisierenden Anteile gingen beim fortschreitender Sulfierung wieder glatt in Lösung. Die Sulfierung verlief analog der Sulfierung mit Chlorsulfonsäure zu über 95 %

Die erhaltenen Alkoholsulfate waren etwas gelblicher gefärbt als die mit Chlorsulfonsäure hergestellten Produkte. Als Vorteil der Arbeitsweise wurde erwartet, daß die Abtrennung der nichtsulfierbaren Anteile vor der Neutralisation möglich sein würde. Die Versuche ergaben jedoch, daß bei 200 Vol.-% SO_2 (Oxoalkohol-Kohlenwasserstoffgemisch = 100), das entspricht, bezogen auf das Vol. des Oxoalkohols, etwa 400 %, eine Schichtentrennung eintrat. Die obere Schicht bestand jedoch im wesentlichen aus der Estersäure, dem Neutralöl und etwas SO_2. Die untere Schicht bestand dagegen nur aus SO_2 und enthielt nur kleine Mengen Estersäure und Neutralöl. Die Trennung der Schichten erfolgte bei -25°. Durch Methanolzusatz wurde erreicht, daß durch Lösungsvermittlung die Estersäure sich im SO_2 löste und ein großer Teil (ca 70 %) des Neutralöles sich als obere Schicht abtrennte. Der zu dieser Trennung erforderliche Methanolzusatz betrug etwa 20 % (Kohlenwasserstoff-Oxoalkoholgemisch = 100). Der Rest des Neutralöles konnte aus der Lösung der Estersäure im SO_2 durch 3-malige Extraktion mit Pentan bei -25° (Pentan : SO_2-Lösung = 1 : 2), entfernt werden. Auch hier wurde festgestellt, daß die Kohlenwasserstoffe sich wesentlich leichter extrahieren ließen als die kleinen Anteile nicht sulfierter Alkohole, die vor allem im letzten Pentanextrakt enthalten waren. Sehr kleine Mengen Estersäure scheinen bei der Extraktion auch ins Pentan zu gehen. Nach Abdampfen von SO_2 und Entfernung der letzten Anteile SO_2 im Vakuum bei Temperaturen nicht über 20°, wurde durch Neutralisation mit wäßriger Lauge und anschließender Trocknung das Alkoholsulfat erhalten. Durch die erforderliche Zugabe von Methanol tritt das Problem auf SO_2 von Methanol zu trennen und zur Vermeidung von Methanolverlusten die Methanolanteile, die in der Estersäure verbleiben nach Neutralisation beim Trocknen wiederzugewinnen und vom Wasser zu trennen. Eine restlose Entfernung des Methanols aus der Estersäure durch Destillation dürfte infolge der Temperaturempfindlichkeit der Estersäuren nicht möglich sein.

Es werden noch Versuche durchgeführt die Sulfierung mit SO_3-SO_2 Gemischen bei höheren Temperaturen in Druckgefäßen durchzuführen.

3.) Alkylierende Sulfierung:

Es wurden Versuche durchgeführt aus kurzkettigem Oxoalkoholen durch alkylierende Sulfierung zu längerkettigen Alkoholsulfaten zu gelangen. Das Vorhandensein von beträchtlichen Anteilen von Alkoholen mit tertiären C-Atomen (verzweigte Oxoalkohole) legte es nahe, die Sulfierung durch Abänderung der Versuchsbedingungen so zu lenken, daß die Bildung von Estersäuren vom doppelten Molgewicht ermöglicht wird. Die Versuche wurden mit H_2SO_4-$ClSO_3H$-Gemischen durchgeführt und der Alkohol in das in größeren Überschuß angewendete Sulfiergemisch eingeführt. Die Versuche wurden auch bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten durchgeführt und wurden, da sie zu keiner wesentlichen Dimersierung führten, abgebrochen.

4.) Wanderung der Doppelbindung in verzweigten Olefinen unter dem Einfluß von Kobaltkarbonyl (mit Herrn Dr. Asinger)

Im Anschluß an frühere Versuche (Tätigkeitsberichte vom 1.4.42 und [illegible]43), wurde mit Versuchen begonnen ein definiertes verzweigtes Olefin mit endständiger Doppelbindung herzustellen, um

dieses mit Kobaltkarbonyl bei erhöhter Temperatur zu behandeln und zu untersuchen ob die Wanderung der Doppelbindung durch die Verzweigung gestört wird. Die Versuche sollen über die schlechtere Oxierbarkeit von verzweigten Olefinen Aufschluß geben. Mit der Herstellung eines 4-Methyl-tetradecen (1) wurde begonnen. Die Darstellung soll aus Decylchlorid durch Grignardierung und Umsatz mit Azetaldehyd zu Dodecylalkohol (2), Überführung desselben in das Dodecylbromid (2), Darstellung der Grignerverbindung dieses Bromides und Umsetzung mit Allylbromid im Sinne der Wurtz'schen Reaktion versucht werden.

Extraktion von Synolalkoholen (Meusel)

Durch Extraktion der Rohsynolfraktion 120 - 250° mit der 2,5-fachen Menge 73 %igem Methanol im Gegenstrom wurde eine größere Menge Synolalkohole in der Technikumsapparatur hergestellt. Die Alkohole wurden anschließend der Kettenlänge nach fraktioniert. Es stehen z.Z. je 50 l der (geradkettigen) Synolalkohole C_8 bis C_9 mit einem Reinheitsgrad von 94 - 97 % zur Verfügung, die zum Teil dem Präparatelager übergeben wurden.

Bei der Extraktion selbst wurden Belastungsversuche der Raschigringkolonne angestellt. Gerade noch vollkommen einwandfrei arbeitete die Kolonne, die 5,5 cm inneren Durchmesser besaß, bei einer Belastung von 15 l Synolprodukt und 37 l wäßrigem Methanol pro Std. Diese Grenze war aber mehr durch Schwierigkeiten bei der Zu- und Ableitung der Stoffe und damit verbunden mit der Trennspiegelstandhaltung bedingt, als durch den Kolonnenquerschnitt.

Für 1 tato Rohsynolprodukt wäre also ein Kolonnenrohr von etwa 10 cm Durchmesser erforderlich.

Ferner wurden Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob der Trennspiegel in der Kolonne vorteilhaft oben oder unten gehalten wird. Dazu ist folgendes zu sagen: Das Neutralöl ist beim Verlassen der Kolonne vollkommen klar, einerlei ob der Trennspiegel sich oben oder unten befindet. Bei niedrigem Trennspiegel enthält das Neutralöl eine OH.-Z von 1, bei hohem von 2 - 3; absolut betrachtet ist die Reinheit des Neutralöls in beiden Fällen ausgezeichnet gut.

Der Extrakt sieht in beiden Fällen trüb aus. Deshalb wurde unten an die Kolonne ein großes weites Klärgefäß angeschlossen, in dem die emulgierten geringen Neutralmengen Gelegenheit hatte, in die Kolonne zurückzusteigen.

Bei hohem Trennspiegelstand waren die erhaltenen Alkohole etwa 96 %ig, bei niedrigem nur 95 %ig.

Bei niederem Trennspiegel bildeten sich im Öl größere Extrakttröpfchen aus, die weiter unten zum großen Teil an der Wandung herabflossen. Durch trichterförmige Einbauten läßt sich der Extraktionseffekt in diesem Falle daher noch verbessern. Da aber der Effekt bei hohem und niedrigem Stand nur sehr wenig verschieden ist, halte ich es für am günstigsten, den Stand in der Mitte halten, weil er dort am bequemsten zu halten ist.

Extraktion der Alkohole aus oxiertem Gelböl aus 458 a

Durch Destillation ist eine Trennung nur in unzureichendem Maße möglich. Es wurden untersucht, ob eine bessere Trennung durch Extraktion mit wäßrigem Methanol zu erreichen ist. Da die abzutrennenden Neu-

öle um 1 C-Atom kleiner sind als die enthaltenen Alkohole, während sie bei Synolprodukten um 3 - 4 C-Atome größer sind, ist schon aus diesem Grunde ein wesentlich schlechterer Effekt zu erwarten. Da das oxierte Gelböl außerdem noch eine Menge andere lösungsvermittelnde Stoffe, wie Ester und Aldehyde und "Dicköl" enthält, konnte zwar ein alkoholreicherer Extrakt und ein alkoholärmeres "Neutralöl" erhalten werden, doch konnte mit einer technisch noch tragbaren Methanolmenge bei weitem nicht der Effekt erzielt werden, den die Destillation leistet.

Nachhydrierung von hochsiedendem Synolrückstand

Nachdem erkannt war, daß das im rohen Rückstand enthaltenen Eisen sich auf dem Kontakt ablagert und ihn unwirksam macht, wurde untersucht, ob man überhaupt mit einem Eisenkontakt hydrieren kann, WK. 17 leistete eine Woche lang etwa dasgleiche wie ein frischer Kontakt Nr.3076. Auch mit diesem Kontakt wurde ein nahezu weißes Produkt erhalten. Das sich aus dem Produkt ablagernde Eisen ist demnach weniger aktiv. Da der Ofen abgegeben werden mußte, mußten die Arbeiten in diesem Zustand abgebrochen werden.

Mesamoll-Rücköl-Extraktion

Mit Dr.Geiseler gemeinsam angestellte Versuche zeigten, daß mit Methanol extrahierte Rücköle ebensogut sulfochlorierbar sind, wie mit NaOH extrahierte. Die Methanolextraktion hat noch den Vorteil, daß man auch Rücköle die Alkohole enthalten extrahieren kann.

Spezielle Sulfier-Versuche (Reisinger)

Aus dem Bestreben heraus primäre aliphatische Alkohole in saurem Medium, beispielsweise unter Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure nach dem Vorbilde der Guerbet'schen Reaktion miteinander zu kondensieren, d.h. einen Alkohol durch einen zweiten Alkohol zu alkylieren, entsprang eine Versuchsreihe über die direkte Sulfierung der genannten Alkohole mittels SO_3. Auf der Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel für das SO_3 wurde als solches zunächst der Schwefelkohlenstoff erkannt. Einige Versuche zur Sulfierung von Alkoholen mittels einer Lösung von SO_3 in CS_2 gelangen überraschend gut und es erschien die Vorstellung berechtigt, daß nur mit Verdünnungsmitteln das überaus agressive SO_3 in zweckmäßiger Dosierung zu direkten Sulfierungen anwendbar sei.

Sehr bald wurden Nachteile der CS_2-Lösungen erkannt. Insbesondere die wichtige Frage der Abfuhr der Sulfierungswärme drängte nach einer Lösung. Es schien auch diese Frage in befriedigender Weise gelöst werden zu können, wenn man als Lösungsmittel für das SO_3 das flüssige SO_2 heranzieht. In diesem Falle kann man nämlich die Sulfierungswärme zur Verdampfung eines Teiles des Lösungsmittels benutzen. Als Vorversuche interessierten zunächst Löslichkeitsfragen. Insbesondere konnte festgestellt werden, daß auch höhere Alkohole, etwa im Bereich von C_{16} in flüssigem SO_2, wenigstens bei Zimmertemperatur, d.h. in im Druckrohr eingeschlosenen Lösungsmittel, genügend löslich sind. Sulfierungsversuche mit solchen Alkoholen in flüssigem SO_3-SO_2-Gemisch waren erfolgversprechend.

Hinsichtlich der Löslichkeit von freien Alkoholsulfaten oder Sulfonsäuren höherer C-Zahlbereiche in flüssigem ~~in~~ flüssigem SO_2 konnte festgestellt werden, daß diese nicht so groß ist als es erwartet wurde. Man kann sie jedoch bedeutend erhöhen, wenn man dem flüssigen

SO_2 bereits kleine Mengen Methanol zusetzt.

Anläßlich einer Besprechung der Sachbearbeiter der Waschmittelgruppe wurde festgestellt, daß die vorliegenden Versuche mindestens einen für Leuna neuartigen Weg der direkten Sulfierung aufweisen, der nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt werden müsse und demzufolge eine Aufteilung unter mehrere Sachbearbeiter zweckmäßig sei.

1.) Die Alkoholsulfierung

An diesem Arbeitsgebiete soll Dr.Berg mitarbeiten. Bezüglich der Ergebnisse der weiteren Versuche wird auf dessen Tätigkeitsbericht verwiesen.

2.) Die Olefinsulfierung

Dieses Arbeitsgebiet wurde von Dr.Reisinger übernommen, wenigstens, was die Erforschung der Grundsätzlichen anbelangt. Zunächst beschränkten sich die Versuche auf das Studium der Hepten-Sulfierung als Modellreaktion. Das Hepten wurde durch Dehydratisierung eines weitgehend gereinigten C_7-Synolalkohols gewonnen und es muß deshalb eine weitgehende Verschiebung der Doppelbindung in alle möglichen Stellungen erwartet werden.Folgender Modellversuch soll als Beispiel herausgestellt werden: 98 g Hepten (1 Mol) wurden in einem 3-Hals-Glaskolben in 150 ccm flüssigem SO_2 gelöst, wobei der Kolben in einem zwischen -10 und -15°C gehaltenen Kältebad angebracht war. Unter lebhaftem Rühren ließ man zu dieser Lösung aus einem auf die gleiche Temperatur gekühlten Vorratsgefäß 150 ccm flüssiges SO_2, welches 80 g SO_2 (1 Mol) enthielt im Laufe einer Stunde gleichmäßig zufließen. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich dabei rotbraun. Anschließend wurden das Lösungs-SO_2 verdampft und dessen Reste durch Vakuumbehandlung des Kolbenrückstandes behandelt. Der Rückstand von ca 175 g selbst wird nach Feststellung seiner Säurezahl in eine entsprechende Menge wäßriger Sodalösung eingetragen, wobei sich ca 77 g eines in der Sodalösung nicht löslichen, darin sofort zu Boden sinkenden Öles absetzen, welches durch Ausäthern der Sodalösung gewonnen wurde. Dieses Öl läßt sich zu 96 % mittels äthylalkoholischem Alkali zum Alkalisalz einer schwefelhaltigen Säure verseifen, dessen wäßrige Lösung ausgeprägte kapillarchemische Eigenschaften hat. Über die chemische Konstitution des besagten Öles können bislang nur Vermutungen ausgesprochen werden. Jener Sulfierungsteil, der sofort in der wäßrigen Sodalösung löslich war, unterscheidet sich äußerlich und hinsichtlich seiner kapillarchemischen Eigenschaften von dem in wäßriger Lösung befindlichen Verseifungsprodukte des schweren Öles nicht. Man muß somit feststellen, daß von 98 g Hepten als Ausgangsmaterial höchstens 4,5 g, also 4,6 % Neutralöl nach der Sulfierung in Erscheinung traten. 93,5 g oder 95,5 % waren in wasserlösliche, kapillarchemische Substanzen übergeführt worden. Ihre wäßrige Lösung zeigt eine gelbbraune Farbe. Die Olefin-Sulfierungsversuche werden fortgesetzt.

3.) Direkte Sulfierung von Paraffinen

Versuche zur direkten Sulfierung von n-Dodekan mißlangen bisher vollkommen. Dagegen konnte gezeigt werden, daß sich Isoparaffine, im Beispiel des Isoheptans direkt sulfieren lassen. Die entsprechenden Modellversuche wurden mit dem Hepten ausgeführt. Man beobachtet, daß hierbei eine homogene Lösung in flüssigem SO_2 bis -10°C, wie es bei den Olefinen der Fall war, nicht erzielbar ist. Mit der Bildung

muß bei der Beurteilung des gartigen Sulfierungsumsatzes berücksichtigt werden. Es konnten nämlich jeweils nur 50 % Isohexan bei einem Sulfierungsumsatz umgesetzt werden. Auch hierbei entstehen wasserlösliche, kapillaraktive Verbindungen, die sich als Sulfonsäuren erweisen. Die Bildung höhermolekularer Nebenprodukte (Polymerisation, Alkylierung) konnte bislang nicht beobachtet werden. Die Versuche werden fortgesetzt.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Aufgabe: 820 Nt.

Aufgabe: Untersuchung von Oxo- und Synolprodukten und Weiterverarbeitung

Bearbeiter: Reisinger, Berg, Gemassmer, Meusel

Stand am 1. Dezember 1943

Sulfierung von Fettalkoholen (Berg, Gemassmer)

1. Versuche in Mo 244

Die in Vorbereitung befindlichen Versuche zur Eindampfung von wäßrig methanolischen Alkoholsulfatlösungen durch Umpumpen und Überleiten in dünner Schicht über beheizte Rohrsysteme, mußten infolge Mangel an Arbeitskräften abgebrochen werden. Es sind daher bis auf die Einengung von Alkoholsulfatlösungen im wesentlichen alle Unterlagen vorhanden, um die Errichtung einer halbtechnischen Sulfieranlage zu ermöglichen.

2. Versuche im Labor

a) Kochsalzgehalt in Alkoholsulfaten

Für die Versuche wurde ein Gemisch von Oxo-Alkoholen (C_{12}-C_{18}) mit Nepasin verwendet. Die Sulfierung erfolgte mit wechselndem Chlorsulfonsäureüberschuß. Es wurde gefunden, daß auch bei großem Überschuß an Chlorsulfonsäure (100%) der Kochsalzgehalt im getrockneten Alkoholsulfat mit 0,5 % sehr niedrig war und damit weit unter dem Wert lag, der auf Grund des Chlorsulfonsäureüberschusses zu erwarten gewesen wäre (ca. 11 %). Es wurden deshalb Versuche durchgeführt, um das Verhalten von Nepasin gegenüber Chlorsulfonsäure zu klären. Die Versuche ergaben, daß auch in diesem Falle unter Bildung geringer Mengen Russ sehr beträchtliche Mengen Chlorwasserstoffgas entwickelt werden. Der geringe Kochsalzgehalt der aus Oxoalkohol Kohlenwasserstoffen ursprünglich hergestellten Alkoholsulfate ist daher auf die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Da aber auch reine Oxoalkohole Alkoholsulfate mit nur sehr geringem Kochsalzgehalt ergeben, muß noch auf andere Nebenreaktionen der Chlorsulfonsäure geschlossen werden. Die unter Abspaltung von Salzsäuregas verlaufen. Diese Nebenreaktionen scheinen aber langsamer vor sich zu gehen als die Sulfierung der Alkohole. Die durch kontinuierliche Sulfierung der Alkohole erhaltenen Alkoholsulfate (geringe Verweilzeit) wesentlich höhere Kochsalzgehalte [illegible]

b) [illegible]

Bei der Sulfierung mit Chlorsulfonsäure verschiedener [illegible] wurden Chlorsulfonsäure-[illegible] durchgeführt. Die [illegible] Chlorsulfonsäure wies einen [illegible] Gehalt an [illegible] Salzsäure auf. Durch [illegible] konnte daraus [illegible] Chlorsulfonsäure hergestellt werden.

c) Alkoholsulfatlösungen in methanolhaltigen Alkoholen

Bei der Sulfierung mit Chlorsulfonsäure ergab ein Fettalkohol [illegible] Eindampfung einer 20 Gew.-% [illegible] mit einem Methanolgehalt von 2 [illegible] einem Gehalt von 40 % Alkoholsulfat einen Methanolverlust von [illegible] Methanol. Dies entspricht 5,7 % der vor der Eindampfung vorhandenen Methanolmenge. Um Methanolverluste zu vermeiden, müßte man demnach beim Eindampfen auf einem Walzentrockner die Brüdendämpfe wiedergewinnen.

090

d) Modellversuche zur Herstellung von Netzmitteln aus Schwelbenzinen

Die Versuche von Dr.Ballaus wurden fortgeführt. Das Ziel der Versuche ist die Herstellung Nekal-ähnlicher Produkte aus Schwelbenzin. Als Modellkörper dienten vorerst Benzol und Oktylalkohol. Bei der genauen Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigte es sich, daß die Alkylierung nur sehr unvollständig verlaufen war und die Produkte beträchtliche Mengen Oktylalkoholsulfat enthielten. Die Reaktionsbedingungen wurden daher so abgeändert, daß die Sulfierung des Alkohols mit Chlorsulfonsäure und die Alkylierung des Benzols und Bildung der Alkylbenzolsulfonsäure mit 20 %igem Oleum durchgeführt wurde. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde auf 60 - 70° erwärmt.

Es wurde ermittelt, daß eine weitgehende Kondensation des Alkohols mit Benzol nur bei einem bedeutenden Benzolüberschuß zu erreichen ist. Die Versuche werden noch weitergeführt und sollen auf ostelbische Benzol- und Toluol-Fraktionen von Deutschen Schwelbenzin übertragen werden.

3. Nachhydrierung von hochsiedendem Synolrückstand (Keusel)

Da vermutet wurde (siehe letzter Bericht), daß das im Synolrückstand enthaltene Eisen den Kontakt verdirbt, wurde nunmehr vor die Kontaktstrecke ein Ofen mit einer 60 cm langen Tonscherbenstrecke geschaltet. Auf den Tonscherben, die wie der Kontakt auf 340°C erhitzt wurden und unter 200 Atm. H_2-Druck standen, sollte sich das Eisen niederschlagen. Tatsächlich wurde auf diese Weise 3 Wochen lang bei einer Kontaktbelastung von 1 ein rein weißes Produkt erhalten. Dann war vermutlich die Aufnahmefähigkeit der Tonscherben erschöpft und innerhalb der nächsten 5 Tage fiel der Farbton des Anfallproduktes steil ab.

Wie Dr.Pobloth festgestellt hatte, enthält der Synolrückstand etwa ,05 % Eisen. Da im ganzen 22 kg Synolrückstand durch den Ofen gefahren worden waren, mußten sich also etwa 11 g Eisen auf Kontakt und Tonscherben abgelagert haben. Deshalb wurde nun bei 180°C Kohlenoxyd unter 100 Atm. 2 Tage lang durch den Ofen geleitet. Das sich bildende Eisenpentacarbonyl wurde mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd aus dem Entspannungsgas herausgewaschen und das Eisen kolorimetrisch bestimmt. Es ergab sich, daß die Eisenmenge anfangs wesentlich höher war und dann auf einen konstanten Wert absank. Vermutlich wurde zunächst das auf den Tonscherben befindliche feinverteilte Eisen ins Carbonyl übergeführt, während das übrige Eisen aus der Ofenwand stammte. Im ganzen wurden 4 g Eisen als Carbonyl aus dem Ofen entfernt. Allerdings wurde auch etwas Nickel aus dem Kontakt herausgelöst. Als nun bei den alten Bedingungen wieder Synolrückstand durch den Ofen gefahren wurde, war der Anfall wieder rein weiß. Der Kontakt war also durch die Kohlenoxydbehandlung wieder aktiv geworden, was die Vermutung bekräftigt, daß das im Rohsynolprodukt enthaltene Eisen den Kontakt unwirksam macht.

4. Alkohol-Extraktionsversuche (Keusel)

a) Gegenstrom-Extraktionskolonne

Gegenüber einer 3-Stufen-Extraktionsapparatur hat eine genügend lange Gegenstromkolonne den Vorteil, daß keine mechanisch bewegten Teile, wie Rührer, bzw. Turbomischer, Zentrifugen und Pumpen erforderlich sind, daß also die Anlagekosten niedriger und der Betrieb störungsfreier sind. Nachdem in früheren Versuchen festgestellt worden war, daß eine Raschigringstrecke von 1,5 m Länge etwa die Wirkung von 1 Stufe in der Rührapparatur hat, d.h. einem theoretischen Boden entspricht, wurde im Technikum eine 4,5 m lange, 6 cm dicke mit Raschigringen gefüllte Gegenstrom-Extraktionskolonne aufgestellt.

090

Der praktische Betrieb zeigte, daß sie, was die Reinheit der Produkte anbelangt, etwa das gleiche leistet, wie die 3-Stufen-Apparatur. Versuche, durch die die maximale Belastbarkeit bestimmt werden soll, sowie, die die Frage entscheiden sollen, ob es besser ist, den Trennspiegel in der Kolonne oben oder unten zu halten, sind noch im Gange.

b) Extraktion der Synol-Fraktion 120 - 250°

In der 3-Stufen-Apparatur wurde eine größere Menge der Synolfraktion 120 - 250° mit 7) %igem Methanol extrahiert. Der Extrakt (etwa 3 m³) wurde in Me 458a durch Destillation vom Methanol befreit.

Aus unerklärlichen Gründen spaltete der Synolalkohol bei der anschließenden Destillation Wasser ab und polymerisierte sich größtenteils zu einem bei 350° noch nicht flüchtigen Produkt, das in Phosphorsäure-Schwefelsäure vollkommen löslich ist, aber praktisch keine OH-Zahl aufwies.

Eine Durchschnittsprobe von 2 l aus der Blase vor dem Abdestillieren des Methanols zeigte eine etwa 4 % ausmachende Ölschicht, die von einem noch in der Blase befindlichen hochsiedenden Oxorückstand aus der vorangehenden Destillation stammte und von der vermutet wurde, daß sie nicht stören würde. Diese Probe wurde im Labor von der Ölschicht getrennt destilliert. Die im Labor so erhaltenen Synolalkohole fielen in der erwarteten Menge an und zeigten den richtigen Siedebereich und die richtige OH-Zahl. Bei früheren Destillationen in der Kolonne 3 im Technikum Me 225 verlief die Destillation immer einwandfrei. Dr.Reisinger konnte früher einen ähnlichen Fall von "Polymerisation" von Synol-Extrakten bei der Destillation beobachten, ohne ihn erklären zu können.

c) Extraktion der Synolfraktion 255 - 315°

Die Extraktionsmöglichkeiten der höheren Synolfraktionen mit wäßrigem Methanol wurden untersucht. Um zu guten Ergebnissen zu kommen, braucht man

1. mehr Extraktionsmittel
2. ein höherprozentiges Extraktionsmittel
3. einen in mehr als 3 Stufen geschalteten Gegenstrommapparat.

So konnte z.B. mit 5 Teilen 85 %igem Methanol in 5 Stufen im Gegenstrom aus der Fraktion 255 - 315°, die 36,7 % Alkohole enthielt, 63,3 % Neutralöl entfernt werden, das eine OH-Zahl von nur 6 besaß.

Da Propanol ein wesentlich besseres Lösungsvermögen besitzt (allerdings auch für das Neutralöl), wurde die Extraktion auch mit wäßrigem n-Propanol versucht, jedoch mit dem Ergebnis, daß eine Extraktion mit Propanol unmöglich ist. Besonders interessant war dabei die seltene Erscheinung, daß innerhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes sich 3 miteinander nicht mischbare Schichten ausbilden, von denen die oberste Schicht die größte Menge Neutralöl und die unterste (größte) Schicht nach dem Entfernen des Propanols die höchste Alkoholkonzentration aufwies. Die Mittelschicht enthielt größere Mengen von beiden Bestandteilen. Durch Variieren der Menge Wasser im Propanol ändert sich die Größe der Mittelschicht und unterhalb und oberhalb eines gewissen Konzentrationsgebietes bestehen nur noch 2 Phasen.

d) Mesamoll-Rücköl-Extraktion

Die Spaltung der von der Wasserdampfdestillation des Rohmesamolls herrührenden Wasser-Öl-Emulsion erfolgt erst im Laufe mehrerer Tage. Im Betrieb wird die sofortige Spaltung durch Zugabe von Natronlauge erreicht, die gleichzeitig dazu dient, das Phenol zu extrahieren. Soll nun mit Methanol extrahiert werden, was vor allem für H-S-Alkoholhaltige Rücköle in Frage kommt, so muß auf andere Weise die Emulsion gespalten werden. Es wurde gefunden, daß die Trennung durch Zugabe von ½ % Kochsalz in 30 Sec. zu erreichen ist.

Über die Sulfochlorierbarkeit von mit Methanol extrahiertem Rücköl sind z.Zt. Versuche im Gange.

- 4 -

Aufgabe 820

5. Die Alkylierung von Alkoholen (Reisinger)

a) Alkylierung in alkalischem Medium

Es war daran gedacht worden, die Guerbet'sche Reaktion unter Abfangen des entstehenden Alkylierungswassers dadurch im Sinne einer totalen Vermeidung der Bildung einer Carbonsäure als Nebenprodukt zu lenken, als man ein Alkali-Alkoholat mit dem Ester desselben Alkohols und einer möglichst billigen Carbonsäure, z.B. Essigsäure, unter den üblichen Bedingungen zur Reaktion bringt:

$$3\ R - CH_2 - CH_2OH + 1\ Na \longrightarrow R - \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle CH_2}{\underset{\displaystyle R}{CH}}} - CH_2OH - R - CH_2 - COONa + 2\tfrac{1}{2}\ H_2$$

Guerbet'sche Reaktion

$$R - CH_2 - CH_2OH + R - CH_2 - CH_2 - OCO - CH_3 + Na \longrightarrow R - \underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle CH_2}{\underset{\displaystyle R}{CH}}} - CH_2OH + CH_3 - COONa + \tfrac{1}{2}\ H_2$$

Geplante Abwandlung

Die entsprechenden Versuche mißlangen; es entstand stets als Nebenprodukt nicht nur Natriumacetat, sondern auch das Natriumsalz der dem verwendeten Alkohol entsprechenden Carbonsäure neben einer geringeren Ausbeute an dimerem Alkohol.

Anstelle des Alkoholacetats wurde auch das Natriumsalz des sauren Alkoholsulfats entsprechend eingesetzt. Auch dieser Versuch mißlang insofern, als der entsprechende Äther neben geringen Mengen dimerem Alkohol, saurem und neutralem Natriumsulfat entstand.

Die Versuche zur Alkylierung von Alkoholen in alkalischem Medium wurden aus zeitbedingten Gründen eingestellt. Über dies ergab eine Besprechung mit den Schkopauer Herren Dr.Helles und Dr.Fritsche, daß dortselbst das gleiche Gebiet bereits seit einem Jahr vor dem Beginn unserer eigenen Versuche bearbeitet worden war und dabei bereits ein Stand erreicht wurde, der dem unseren weit voraus ist.

b) Alkylierung in saurem Medium

Die im Tätigkeitbericht vom 1.10.43 erwähnten Beobachtungen bei der Sulfierung von Cetylalkohol konnten durch entsprechende Versuche mit Cetylalkohol nicht erhärtet werden. Auch wenn man die Chlorsulfonsäure im Überschuß bis 50 % unter den für eine normale Alkohol-Sulfierung üblichen Bedingungen noch so lange (bis 8 Stunden) auf den Alkohol einwirken läßt, entstehen nur untergeordnete (5 %) Anteile von höhermolekularen Hydroxylgruppen enthaltende Stoffe. Erhöht man nach der Zugabe der Chlorsulfonsäure, d.h. also nach der Sulfierung bei der üblichen Temperatur von 40-45°C die Temperatur der Sulfierungsmasse auf 50°C, wobei man unter Rühren 6 Stunden verweilen läßt, so erhält man zwar die doppelte, durch Titration aus der neutralisierten, wäßrig-methanolischen Alkoholsulfatlösung extrahierbare Neutralmenge. Die Verseifung des Alkoholsulfats zeigte auch hier, daß 95 % des wiedergewonnenen Alkohols aus dem Ausgangsalkohol bestanden. **Demgemäß ist unter den untersuchten Bedingungen, d.h. unter verschärften Sulfierungsbedingungen hinsichtlich Verweilzeit und Temperatur keine nennenswerte Alkoholalkylierung zu beobachten. Die Versuche werden unter abgeänderten Bedingungen festgesetzt.**

Ebert Ehrig Herbst

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur
auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-89
30/9.06 Ra. Mr

Aufgabe : 820

Aufgabe : Untersuchung von Oxo- und Synolprodukten und Weiterverarbeitung

Bearbeiter: Reisinger, Gemassmer, Berg, Meusel, Ballaus, Geiseler

Stand am 1. Oktober 1943

A. Bearbeiter Dr.Reisinger

1.) Beitrag zur Frage der gegenseitigen Siedepunktsbeeinflussung eines Alkohols und eines im gleichen Siedebereich siedenden Synolneutralöls, sowie zur Frage nach der Ursache der hohen Jodzahlen in gereinigten Synolalkoholen

Ein geradkettiger primärer Alkohol C10 (von der Firma Henkel, Düsseldorf) wurde im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile) mit einem alkoholfreien Synolneutralöl gemischt und in einer kleinen Laborkolonne mit 25er Aufsatz (mit 6 • 6 mm Glasraschigringen versehen) bei einem Rückflußverhältnis 1:10 in 40 ccm-Fraktionen zerlegt. Die einzelnen Fraktionen hatten folgende Kennzahlen:

Tabelle 1

Frkt.Nr.	Siedebereich bei 6 mm Hg	Alkohol CH-Zahl	% Alk.	Olefin J-Zahl	% Olefin
1	92 - 98	142	40,0	32,5	22,2
2	98 -104	169	47,5	29,2	20,1
3	104 -105	168	47,4	27,6	19,0
4	105 -105	186	52,2	22,6	15,5
5	105--106	207	58,3	19,2	13,2
6	106 -118	211	59,5	18,6	12,8
7	118 -120	185	52,0	30,8	21,2
	120	176	49,4	28,9	n.b.

Die Ausgangskomponenten der Mischung hatten folgende Kennzahlen:

Alkohol: Siedebereich: 106 - 110°C bei 5 mm Hg
Hydroxylzahl: 3[illegible],0; Jodzahl: 0,0

Neutralöl: Siedebereich: 105 - 110°C bei 5 mm Hg
Hydroxylzahl: 2,1; Jodzahl: 54,2, entspr. 42,7 % Olefingehalt

Die Tabelle 1 zeigt folgendes:

1.) Es tritt keine nennenswerte Siedepunktsdepression ein. Das ursprüngliche Siedeband von 103 - 110° ist lediglich sowohl nach unten (Siedebeginn: 92°) als auch nach oben (Siedeende: 120°C) ausgeweitet.

2.) Eine nennenswerte Anreicherung in irgend einer Fraktion an einer der beiden Komponenten ist nicht zu beobachten. Alkohol und Neutralöl gehen in allen Fraktionen etwa im Verhältnis 1:1 über. Wo geringe Abweichungen hiervon auftreten, liegt dies an den

doch etwas differierenden Hauptsiedebereichen der beiden Komponenten. So siedet z.B. die Hauptmenge des Alkohols bei 106 - 110°C, die des Neutralöls bei 103 - 107°C. Stimmen die Hauptsiedebereiche der beiden Hauptkomponenten besser überein, so ergibt sich ein Bild gemäß Tabelle 2, die die entsprechende Behandlung eines Gemisches eines geradkettigen primären Alkohols C_{14} mit einem im gleichen Siedebereich siedenden Neutralöl wiedergibt.

Tabelle 2

Fraktion Nr.	Siedebereich bei 5 mm Hg	Alkohol		Olefin	
		OH-Zahl	% Alkohol	J-Zahl	% Olefin
1	147 - 149	136,8	52,1	13,8	12,9
2	149 - 150	132,0	50,4	14,0	13,0
3	150 - 150	136,8	52,1	13,0	12,2
4	150 - 153	136,0	51,8	13,4	12,5
5	153 - 153	135,5	51,7	13,3	12,4
6	153 - 153	143,0	54,6	13,0	12,1
7	153 - 154	141,0	53,8	13,0	12,1
8	154 - 158	120,0	45,7	14,6	13,6
9	158 - 173	29,4	11,2	25,9	24,2

Die Ausgangskomponenten der Mischung hatten folgende Kennzahlen:

Alkohol: Siedebereich: 152 - 162°C bei 5 mm Hg (= Alkohol C_{14})
Hydroxylzahl: 259,0; Jodzahl: 0,0

Neutralöl: Siedebereich: 153 - 159°C bei 5 mm Hg
Hydroxylzahl: 0,0; Jodzahl: 28,5, entspr. 28,5 % Olefingehalt.

Ein analoger dritter Versuch mit einem Alkohol C_{18} hatte das gleiche Ergebnis.

Die Trennung der alkoholischen und nichtalkoholischen Komponenten

Die zu den vorstehenden Versuchen benützten Gemische im Verhältnis 1:1 (Alkohol : Neutralöl) wurden nach der bekannten Borsäuremethode wieder zerlegt. Anlaß hierzu war nicht das Verfahren als solches, sondern der Umstand, daß für die Mischungen Alkoholkomponenten "nicht-synolischer" Herkunft, insbesondere solche ohne Jodzahl (was bei Alkoholen der Synolsynthese nicht möglich ist) verwendet wurden, die also von einem Neutralöl der Synolsynthese mit hoher Jodzahl getrennt werden sollen. Die Zerlegung führte zu folgenden Ergebnissen:

Zur Trennung gelangtes Gemisch:	Menge des Gemisches	Wiedergew. Alkohol g	% Ausb.	Wiedergewonnener Alkohol Jod-Zahl	Olef.-Geh.	OH-Z.	Alk.-Geh.	Neutralöl-Geh.
C_{14}-Alkohol + Neutralöl 1 : 1	336,0 g	166,0	98,8	1,6	1,6 %	251	95,7%	x) 5,8 %
C_{10}-Alkohol + Neutralöl 1 : 1	230,0 g	108,0	94,0	0,0	0,0 %	352	99,3%	x) 0,0 %
C_{16}-Alkohol + Neutralöl 1 : 1	200,0 g	132,0	94,3	2,2	2,8 %	190	93 %	x) 7,0 %

x) Die Neutralölgehalte errechnen sich aus dem %-Gehalt Olefin im Alkohol, der durch den %-Gehalt Olefin im Originalneutralöl dividiert wird. Dieser Neutralölgehalt stimmt mit dem aus der Hydroxylzahl ermittelten Gehalt überein.

Diskussion der Ergebnisse

Das bemerkenswerteste Ergebnis vorstehender Versuche ist die Tatsache, daß die wieder isolierten Alkohole "nicht-synolischer Herkunft" nur sehr kleine Jodzahlen aufweisen. Wiederholt man die Borsäurereinigung abermals, so verschwinden die Jodzahlen praktisch ganz. Dieser Befund steht im Gegensatz zum entsprechenden Verhalten der Synolalkohole, deren Jodzahlen auch nach beliebiger Anzahl von wiederholten Borsäurereinigungen schließlich Konstanz erreichen und beträchtliche Höhen aufweisen. Sie hängen von der Kettenlänge des isolierten Alkohols ab und wachsen im Bereich C_{14} bis auf Beträge entsprechend einem Olefingehalt von 6 - 12 % an. Berücksichtigt man ferner den Umstand der Unmöglichkeit, daß nur die Olefine als Verunreinigung im Alkohol hinterbleiben, sondern zugleich auch die Paraffine des Neutralöls, von dem der Alkohol auszutrennen war und zwar in dem gleichen Verhältnis, in dem sie mit dem Alkohol im Neutralöl standen, d.h. im Verhältnis 60:40, so müßte dies bedeuten, daß in den isolierten Synolalkohol C_{16} 22,5 - 37,5 % Paraffine verunreinigend vorhanden wären. Da dies unmöglich ist, wie die oben aufgeführten Versuche beweisen, kann abermals nur die Anwesenheit von Olefinen in den Alkoholen und zwar im Betrag von 3 - 6 % angenommen werden. Die anderen erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Ausbeuten erhärten nur noch neuerlich früher gewonnene Ergebnisse.

2) Die Reaktionswasserzusammensetzung des Kreislaufversuchs Nr. 20/4

Im Bericht vom 1.4.43 fehlten noch die Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung des Reaktionswassers des Kreislaufversuches Nr. 20/4. Sie seien im Folgenden nachgetragen:

Das Reaktionswasser war in einer Menge von 50 g/m³ Eingangssynthesegas angefallen. Es enthält 25 Gew.% organische Bestandteile und zwar 7 Gew.% Eisensalze der Ameisen-, Essig- und Propionsäure. Eisensalze höherer Fettsäuren sind nur spurenweise vorhanden. Der Rest von 18 Gew.% verteilt sich auf die bekannten Reaktionswasserbestandteile nach der nachfolgenden Tabelle:

10 %	von 18 %	= 1,8	Gew.%	Methanol
30 %	" 18 %	= 5,4	"	Äthanol
40 %	" 18 %	= 7,2	"	n-Propanol
10 %	" 18 %	= 1,8	"	n-Butenol und Spuren höherer Alkohole
10 %	" 18 %	= 1,8	"	Benzin, Ester, Ketone und Aldehyde.

Im Vergleich zu früheren Versuchen ist der hohe n-Propanolgehalt auffällig. Darüber hinaus muß auf die schon häufiger wechselnden Befunde der Reaktionswasserzusammensetzung verwiesen werden. Irgendwelche Abhängigkeiten von der Fahrweise konnten bisher nicht erkannt werden.

3.) Konstitutionsstudien mit Synolalkoholen. Isolierung eines Alkohols durch Rektifikation seines Homologengemisches

Im Tätigkeitsbericht vom 1.6.43 wurden die Endergebnisse einer einsetzenden Konstitutionsuntersuchung mit einem Synolalkohol C12 und einem solchen mit 8 C-Atomen, die Herr Dr.Asinger vornahm, angekündigt. Danach hatte das durch Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhaltene Säuregemisch folgende Zusammensetzung:

3,5 Mol %	Fettsäuren	C11
22,7 "	" geradkettige	Undekansäure
67,7 "	"	Laurinsäure
6,1 "	"	Tridekansäure

Wenn man berücksichtigt, daß das Produkt 2mal sorgfältigst herausfraktioniert wurde und zwar stets bei einem Rücklaufverhältnis von 1:5 bis 1:10, einmal in der großen Kolonne 13 in Me 225 bei 4 mm Hg und 1mal in einer 1 m hohen Glaskolonne im Labor bei 20 mm Hg (Dest. 2/66) und daß hierbei die Fraktionsgrenzen von

110 - 121° bei 4 mm und
140 - 160° " 20 mm Hg gewählt wurden,

d.h. daß der theoretische Siedepunkt des Docosylalkohols in der Mitte des Bandes (115°C bei 4 mm Hg bzw. 150°C bei 20 mm Hg) zu liegen kommt, so erhellt daraus, daß es sehr schwer ist, aus einem Homologengemisch von Alkoholen ein Individuum durch Vakuumfraktionierung rein zu erhalten. Im Kopf steht stets (auch nach früheren Beobachtungen) etwa 1 Teile des erwünschten Homologen und 1 Teil des um ein C-Atom kürzeren Homologen im Destillat vor, wenn man ein Siede- und im Vakuum herausschneidet, dessen Mittelpunkt mit dem theoretischen Siedepunkt des erwünschten Alkoholhomologen identisch ist. In Gegenwart dieses wurde ein C8-Synolalkohol bei Normaldruck rektifiziert und eine Fraktion 193 - 197°C herausgeschnitten. Hierbei hatte die entsprechende Untersuchung durch Herrn Dr.Asinger folgende Ergebnisse:

In dieser Fraktion sind an Säuren vorhanden:

3,4 Mol %	geradkettige	Säure	C7
93,2 "	"	"	C8
3,4 "	"	"	C9

Man erkennt, daß bei einer Rektifikation unter Normaldruck das Destillat tatsächlich das Individuum mit der erwünschten Molekülgröße enthält.

B. Herstellung von Fettalkoholsulfaten (Berg, Gemassmer)

1.) Versuche in Me 244. Kontinuierliche Sulfierung von Alkoholen

In gleicher Weise wie im Labor (Tätigkeitsbericht vom 1.6. und 1.8. 43), nur im größeren Maßstabe, wurden Versuche in Me 244 durchgeführt, um die Sulfierung kontinuierlich zu gestalten. Ziel der Versuche war festzustellen, ob bei Durchführung im größeren Maßstabe (4-fach) neue Schwierigkeiten auftreten und die Herstellung von größeren Mengen Alkoholsulfatlösungen für eine im Bau befindliche Eindampfapparatur zu ermöglichen. Das Reaktionsgefäß war ein mit Rührer versehener 6 l-Rundkolben, in welchen der Rohalkohol (Alkohol-Kohlenwasserstoff-gemisch) mit der entsprechenden Menge Chlorsulfonsäure zur Reaktion gebracht wurde. Der Kolben war zu 1/3 mit dem stürmisch Salzsäuregas-entwickelnden Gemisch gefüllt. Das Produkt wurde unten am Kolben über einen Syphon (zur Standhaltung im Reaktionsgefäß) abgelassen und ebenfalls wie bei den Laborversuchen in eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne geführt. In dieser Kolonne soll durch die Einführung von Stickstoff das über die Ringe rieselnde Reaktionsprodukt von Salzsäuregas befreit werden. Die Einspritzung konnte bis zu 20 l Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch (C16-Oxoalkohol bepasin 1:1) gesteigert werden. Eine weitere Steigerung führte zu so starken Schäumen, daß der Raum des Reaktionsgefäßes als Beruhigungsraum nicht ausreichte. Bei dieser Belastung und diesem Einspritzprodukt stieg die Temperatur im Reaktionsgefäß, da die Reaktionswärme nicht abgeführt wurde, auf °C bis 50°. Die Belastung auf Rohalkohol bezogen betrug etwa 2 l/l Reaktionsraum und Stunde. Dies entspricht vollständig den im Labor erhaltenen Werten. Da nur ein Teil des Reaktionsraumes (1/3) gefüllt war, betrugen die Verweilzeiten im Reaktionsraum ebenfalls nur einige Minuten.

Da die Kolonne einige cbm (? l Inh., bis zu ?) verlassende Produkte waren unerfüllbar [illegible] erhöht, so daß der untere Teil der Kolonne (1/3 - 1/4) vollständig mit dem Reaktionsprodukt erfüllt war und durch den [illegible] Stickstoff kontinuierlich eine gleichbleibende Trockenluft [illegible]. Diese [illegible] bei den [illegible] Einspritzungen (Belastung der Chlorsulfonsäure [illegible] l/l) nicht möglich war, die Einspritzung der beiden Reaktionspartner im genau richtigen Verhältnis und gleichmäßig zu halten, da sind auch [illegible] gewesen, eine gleichmäßige Dosierung zu gewährleisten, da diese für die kontinuierliche Sulfierung unbedingt notwendig ist, um einen möglichst guten Umsatz zu erhalten. Es wurde auch versucht, die Neutralisation kontinuierlich durchzuführen. Diese ließ sich gut durchführen, doch ist zur Herstellung schwach alkalischer Produkte auch eine vollständig gleichmäßige Aufführung der Komponenten [illegible] notwendig. Der Gehalt an Natron war mit ca. 2 % so gehalten, daß die hergestellten Alkoholsulfatlösungen etwa 15 %ig waren.

Die Versuche der kontinuierlichen Sulfierung wurden vorläufig abgebrochen, da die für Eindampfversuche im Bau befindliche Apparatur noch nicht fertiggestellt wurde.

2.) Versuche im Labor.

a) Löslichkeitsversuche von Oxoalkoholsulfaten in Abhängigkeit von der C-Zahl

Um Unterlagen für die möglichen Alkoholsulfatgehalte von wäßrig-methanolischen Lösungen, die der Extraktion mit Benzin unterzogen

091

werden sollen, zu erhalten, wurden Löslichkeitsversuche durchgeführt. Die Lösungen wurden nach Sättigen mit Alkoholsulfat durch Filtrieren des Alkoholsulfatüberschusses hergestellt. In diesen Lösungen wurde der Gehalt an Alkoholsulfat durch Eindampfen ermittelt. Es wurde festgestellt, daß der Gehalt an Oxoalkoholsulfaten mit steigender C-Zahl (12 - 18) von 48 % auf 12 % fiel. Der Natriumsulfatgehalt (vom Überschuß der Chlorsulfonsäure), der für die Löslichkeitsversuche verwendeten Alkoholsulfate, betrug 10 %. Die Eindampfrückstände der gesättigten Lösungen enthielten jedoch wesentlich geringere Mengen an Natriumsulfat und zwar ansteigend von 1 - 2 % bei den kurzkettigen, bis 6 - 7 % bei den langkettigen Alkoholsulfaten. In den hochkonzentrierten wäßrig-methanolischen Lösungen der kurzkettigen Alkoholsulfate ist das Natriumsulfat schwerer löslich.

Es wurde ferner festgestellt, daß die Löslichkeit der Alkoholsulfate sehr von der Konstitution der Alkohole abhängt. So enthielt die gesättigte Lösung eines normalen C12-Alkoholsulfates in Wasser-Methanol (1:1) 12 %, während die Lösung eines C12-Oxoalkohols fast 50 %ig war.

b) Natriumchloridgehalt in Alkoholsulfaten

Im Hinblick auf die bisher durchgeführte vollständige Entfernung des bei der Sulfierung entstandenen Salzsäuregases wurde mit Versuchen begonnen, den Kochsalzgehalt der trockenen Alkoholsulfate zu verfolgen, um festzustellen, ob ein Ausbleiben des gelösten Salzsäuregases erforderlich ist. Ferner wurde auf Anregung Dr.Gemassmers mit Versuchen begonnen, die für die Sulfierung erforderliche überschüssige Chlorsulfonsäure nach der Sulfierung durch entsprechende Mengen Wasser zu zersetzen, um durch Entfernung des entstehenden Salzsäuregases kochsalzfreie Alkoholsulfate herzustellen.

c) Methanolbestimmung in Alkoholsulfatlösungen

Es wurde mit Versuchen begonnen, den Methanolgehalt in wäßrig-methanolischen Lösungen und den daraus durch Eindampfung hergestellten konzentrierten sirupösen Produkten zu bestimmen. Die Bestimmung erfolgt durch Oxydation mit Permanganat und wurde im analytischen Labor (Dr.Eckhardt) ausgearbeitet.

C. Bearbeiter Dr.Meusel

1.) Nachhydrierung von kochsiedendem Synolrückstand

Hochsiedender Synolrückstand wurde beim Hydrieren in Rieselphase über dem Kontakt 3076 bei einfacher Kontaktbelastung anfangs zu einem hellen grau, später zu einem wesentlich weniger hellen Farbton aufgehellt. Wurde sowohl das hellere als auch das weniger helle Hydrierungsprodukt über frischem Kontakt Nr.3076 unter den gleichen Bedingungen (300°C; 200 Atm. H_2) ein zweites Mal nachhydriert, so wurde 14 Tage lang ein rein weißes Hartparaffin erhalten. Wurde dagegen der einmal nachhydrierte Rückstand nochmals über den gleichen Kontakt gefahren, so ergab sich nur eine unwesentliche weitere Aufhellung. Selbst wenn man das gleiche Produkt 5 mal über den gleichen Kontakt rieseln ließ, erzielte man bei weitem nicht das reine Weiß, das mit erneuertem Kontakt beim zweiten Mal bereits zu erreichen ist.

Daraus muß man schließen, daß sich ein Fremdstoff (wahrscheinlich Eisen) in dem Rückstand befindet, der sich auf dem Kontakt absetzt und seine Aktivität zerstört. Ist der Fremdstoff entfernt, so behält frischer Kontakt seine Aktivität lange Zeit unverändert bei.

Wurde nun dem rohen Synolrückstand, der also bei der Hydrierung nur wenig aufgehellt wird, ¼ % Schwefelblume zugesetzt, so verläßt er von diesem Moment an den Ofen wesentlich heller. Vermutlich wird das Eisen jetzt in das Sulfid übergeführt, wodurch die aktiven Stellen des Kontaktes zum Teil wieder freigelegt werden.

Es soll nun versucht werden, die Ablagerung des Eisens auf dem Kontakt ganz zu vermeiden, indem ein Vorofen mit Tonscherben eingebaut wird.

2.) Siedeanalysen von Synolprodukten

200 kg durch Extraktion gewonnener Synolalkohol der Rohsynolfraktion 120 - 170° wurden unter gutem Rücklauf fraktioniert destilliert. Die Siedekurven zeigen sehr scharfe Stufen, an denen man erkennt, daß nur die geradkettigen Alkohole C5, C6 und C7 enthalten sind.

Das Neutralöl auf gleiche Weise destilliert, ergibt ebenfalls scharfe Stufen, die anzeigen, daß auch nur geradkettige Kohlenwasserstoffe enthalten sind und zwar C9, C10 und C11. Am Anfang jeder Stufe sind die Jodzahlen verhältnismäßig hoch, während sie am Ende jeder Stufe stark absinken. Man erkennt daran, daß immer der gesättigte Kohlenwasserstoff etwas höher siedet als das Olefin der gleichen Kettenlänge.

Von einer scharfgeschnittenen Alkohol- und Neutralölfraktion (C6-Alkohol und C9-Neutralöl) wurden in der 1 m-Laborkolonne nochmals Siedekurven aufgenommen und dann die Mischung beider im Verhältnis 1:1, wie es etwa im Rohsynolgemisch enthalten ist, destilliert. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Dr.Reisinger, der feststellte, daß die durch Extraktion gewonnenen Neutralöle höher sieden, als die Ausgangssynolfraktion, wurde beobachtet, daß eine starke Siedepunktsdepression von etwa 12°C auftritt.

3.) Aufarbeitung von oxiertem Deubener Schwelöl

Aus oxiertem Deubener Schwelöl sollten, bevor es auf hochwertigen Treibstoff weiter verarbeitet wird, möglichst die enthaltenen Alkohole gewonnen werden. Dies ist zwar durch Destillation möglich, aber unverteilhaft, weil man vor dem Oxieren in enge Bünder schneiden muß. Es wurde nun begonnen, die Trennung durch Methanolextraktion zu erreichen. Bis jetzt kann gesagt werden, daß die Verhältnisse wesentlich ungünstiger liegen, als bei Synolprodukten. Der Aromatengehalt und die im Verhältnis zum Neutralöl viel längerkettigen Alkohole dürften die Aufarbeitung durch Extraktion erschweren. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

4.) Extraktion von Mesamollrücköl

Zur Mesamoll-Herstellung wird Mersol-H mit einem Phenolüberschuß verestert. Das enthaltene Mepasin zusammen mit dem überschüssigen Phenol wird mit Wasserdampf herausgeblasen. Um für die Sulfochlorierung wieder verwendet werden zu können, muß das Mepasin entphenoliert werden. Dies geschah bisher durch Behandlung mit Natronlauge. Es wurde nun versucht, das Phenol mit Methanol zu extrahieren. Die Phenolbestimmungen zeigen, ist dies sehr weitgehend möglich. Allerdings verbleiben Stoffe in dem Mepasin, die beim Erwärmen auf

100° Braunfärbung verursachen. Die im Mepasin gelösten Methanolmengen dürfen daher nicht durch Toppen, sondern durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Das gewonnene entphenolierte Mepasin wird zur Zeit von Dr.Grünert auf seine Sulfochlorierbarkeit geprüft.

D. Laboratoriumsversuche in Me 245 (Dr.Geiseler)

1.) Zur Frage nach dem Vorhandensein ungesättigter Alkohole im Synolprodukt

Versuche, Synolalkohole über die Borsäureester rein darzustellen, haben immer wieder ergeben, daß die auf diesem Wege isolierten Alkohole stets eine Jodzahl behalten, die zwar auf einen bestimmten Wert heruntergedrückt werden kann, aber offensichtlich nicht zu unterschreiten ist (siehe Arbeiten Dr.Reisinger). Als Erklärung könnte man annehmen, daß während des Arbeitsganges geringe Alkoholmengen bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen Wasser abspalten und somit langsam Olefine nachgebildet werden oder aber daß nicht nur gesättigte sondern auch ungesättigte Alkohole im Synolprodukt vorliegen. Um diese Frage einer Entscheidung näher zu bringen, wurde ein C19-Borierungsalkohol einer Reinigung durch mehrfache Adsorption an Gel unterworfen.

500 g Synol-Alkohol C19 (OH-Zahl 134, Jod-Zahl 18,1) wurden, gelöst in 5 ltr. Petroläther, mit ca. 4000 g frischgetrocknetem Silikagel 1 Stde. kräftig geschüttelt, darauf überstehende Lösung abfiltriert, das Gel 8 Stdn. mit 7 ltr. Petroläther im Soxhlet gewaschen und anschließend mit 7 ltr. Aceton 8 Stdn. im Kreislauf extrahiert. Bei allen Versuchen wurde stets so lange mit Petroläther gewaschen, bis kein Neutralöl mehr auf der Geloberfläche zu erwarten war, ohne Rücksicht darauf, daß ein großer Teil des adsorbierten Alkohols mit in die Waschflüssigkeit ging. Der isolierte von Aceton befreite Alkohol wurde dann entsprechend ein 2., 3., 4. und 5. Mal unter denselben Versuchsbedingungen an Gel adsorbiert und isoliert. Die Versuchsergebnisse gibt die Tab.1 wieder. In ihr bedeuten: F = Filtrat, P-E = Petrolätherextrakt und A-E = Acetonextrakt.

0911

Tabelle 1

Vers.Nr.	Substanz	g	OH-Z.	% Alkohol	Jod-Z.	% Olefin	Bemerkungen
1	F1	81,0	6,0	3,0	31,5	36,8	eingesetzt
	P-E1 I	94,0	33,0	16,6	30,2	35,0	500 g
	P-E1 II	2,5	104,9	53,1	30,3	35,2	
	A-E1	303,5	181,5	91,7	15,6	18,2	C19-Alkohol
2	F2	2 5	94,5	47,8	-	-	eingesetzt
	P-E2 I	39 0	116,5	59,0	31,8	37,0	286 g
	P-E2 II	1 5	144	73	-	-	
	A-E2	250	183,5	92,9	14,9	17,3	A-E1
3	F3	2 5	103,5	52,5	-	-	eingesetzt
	P-E3 I	30 0	146,5	74,2	27,4	32,0	245 g
	P-E3 II	0,5	-	-	-	-	
	A-E3	203,0	178	90,5	17,8	20,6	A-E2
4	F4	2,0	130	65,7	32,0	37,3	eingesetzt
	P-E4 I	21 5	160	81,0	23,5	27,3	100 g
	P-E4 II	0 5	-	-	-	-	
	A-E4	68,0	176,5	89,4	16,5	19,1	A-E3
5	F5	3,5	133	67,5	22,8	26,2	eingesetzt
	P-E5 I	24,0	161	81,5	16,4	14,5	50 g
	P-E5 II	0,5	-	-	-	-	
	A-E5	22 C	183	92,5	14,4	15,8	A-E4

Zum Vergleich wurde ein C_{16}-Nichtsynolalkohol (OH-Z. 205 = 88,5 % und Jod-Z. 0,3 0,1 %) aus einem Gemisch mit Hexadecylen (Jod-Z. 106,5 = 94 %) isoliert. Eingesetzt wurde ein Gemisch von 70 g C_{16}-Alkohol und 30 g Hexadecylen mit einer OH-Z. von 147 = 63,2 % Alkohol und einer Jod-Z. von 33,7 = 29,8 % Olefin.

Tabelle 2

Vers.Nr.	Substanz	g	OH-Z.	% Alkohol	Jod-Z.	% Olefin	Bemerkungen
1	F1	18,0	3,1	1,4	109	94,5	eingesetzt
	P-E1 I	14,0	22,6	9,7	96,4	85,1	100 g
	P-E1 II	0,2	-	-	-	-	
	A-E1	62,0	199	86	5,5	4,9	Gemisch
2	F2	9,0	162	66,9	17,1	15,0	eingesetzt
	P-E2 I	10,0	202	87,3	9,9	8,2	50 g
	P-E2 II	0,1	-	-	-	-	
	A-E2	27,0	211	91,2	3,1	2,6	A-E1
3	F3	2,5	199	85,8	2,7	2,4	eingesetzt
	P-E3 I	5,0	195	84,2	5,9	5,2	21 g
	P-E3 II	Sp.	-	-	-	-	
	A-E3	11,0	210	90,5	2,0	1,8	A-E2

Die Gegenüberstellung beider Versuchsreihen deutet offensichtlich auf das Vorhandensein ungesättigter Alkohole im Synolprodukt hin.

0911

2.) Über die Adsorption der normalen aliphatischen Alkohole in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Die Messung der Benetzungswärmen der gesättigten aliphatischen Alkohole zeigt, daß die von 1 g Gel freigemachte Wärme nur sehr wenig mit der Kettenlänge abnimmt, läßt also vermuten, daß der adsorptive Vorgang an der aktiven Oberfläche nur eine Funktion der OH-Gruppe zu sein scheint und weitgehend unabhängig von der Kettenlänge der Alkohole ist. Um nun den Beweis zu erbringen, daß die Adsorption im wesentlichen auf die Wirksamkeit der OH-Gruppe zurückzuführen ist, wurde in Reihenversuchen bestimmt, wieviel Molprozent 100 g aktives Gel (4 Std. bei 180°C im Stickstoffstrom getrocknet) zu binden vermag. An Hand früherer Versuche über die Aufstellung von Adsorptionsisothermen (siehe Monatsbericht vom 1.2.43) wurden 100 g Gel mit 300 g einer 10 %igen Cn-Alkohol-Lösung in einem Neutralöl der Fraktion von 140 - 180° 1 Stde. lang kräftig geschüttelt, darauf die überstehende Lösung abgegossen und die Alkohol-Verarmung bestimmt. In Tab.3 sind die Versuchsdaten zusammengestellt.

Tabelle 3

Gel g	Ketten-länge Cn	Alkohol in Ausgangslösung %	Alkohol in Ausgangslösung g	Alkohol im überstehender Lösung %	Alkohol im überstehender Lösung g	Alkohol adsorb. g	Mol.-%	Bemerkungen
100	0	13,4	40,2	10,3	30,9	9,3	51,6	Wasser in Dioxan
100	0	13,4	40,2	9,2	27,6	12,6	70,0	
100	0	11,3	33,9	7,47	22,4	11,5	63,9	
100	0	11,3	33,9	7,80	23,7	10,2	56,6	
100	1	9,7	29,1	5,6	16,8	9,3	29,1	28,2 in Toluol
100	1	9,1	18,3	3,2	9,6	8,7	27,2	
100	2	9,45	28,4	5,3	16,9	9,3	29,5	20,4 in Toluol
100	2	9,2	27,6	6,1	18,3	9,3	29,3	
100	3	9,54	19,1	4,30	8,7	10,3	17,1	17,7 in Cyclo-neutralöl Fraktion 140-180°
100	3	9,54	19,1	4,20	9,4	10,7	17,7	
100	3	9,97	20,0	4,85	9,9	10,1	16,9	
100	3	9,97	20,0	4,75	9,5	10,5	17,5	
100	4	10,15	19,5	5,2	10,4	9,4	13,7	13,7 "
100	4	10,15	19,5	4,4	8,6	10,9	14,7	
100	6	9,98	20,0	3,66	7,32	12,7	11,9	12,7 "
100	6	9,98	20,0	3,82	7,4	13,0	12,7	
100	6	10,15	20,3	3,75	7,46	13,7	12,9	
100	6	10,15	20,3	3,75	7,45	12,8	12,5	
100	8	10,74	21,5	2,60	5,2	16,3	12,5	12,7 "
100	8	10,74	21,5	2,05	4,29	17,3	13,3	
100	8	10,35	20,7	2,54	4,76	16,0	12,3	
100	8	10,35	20,7	2,60	4,80	16,6	12,8	
100	10	10,68	21,4	1,24	2,4	19,0	12,8	12,9 "
100	10	10,68	21,4	0,0	0,0	21,4	13,5	
100	10	10,8	32,4	3,8	11,3	21,1	13,3	
100	12	10,4	31,2	3,3	9,9	21,3	11,45	11,4 "
100	12	10,85	21,7	0,23	0,5	21,2	11,4	
100	16	14,45	43,3	5,2	15,3	28,0	11,5	"

Aufgabe: 820

Die aus den Meßergebnissen errechneten Mol-% Alkohol, die 100 g Gel adsorptiv festhalten können, gibt die 8.Längsspalte wieder. Man sieht hier ganz eindeutig, daß die Adsorption eine ausgesprochene Moleigenschaft ist. Die geringe Abnahme mit steigender C-Zahl kann durch sterische Hinderung gedeutet werden, insbesondere dann, wenn man sich vorstellt, daß die Paraffinketten ja keine starren Molekülstäbe sind, sondern sich so verhalten wie lose Perlenketten. Die ersten Glieder weichen allerdings von den Werten der langkettigen Alkohole ab (siehe auch Abb.1); als Erklärung kann man annehmen, daß infolge der Kürze des Moleküls durch induktive Wirkung weitere Moleküle angezogen und durch lose Bindung an der Geloberfläche festgehalten werden (Kettenassoziation), wodurch der das Gelkorn umgebenden Lösung zusätzlich Alkohol entzogen wird.

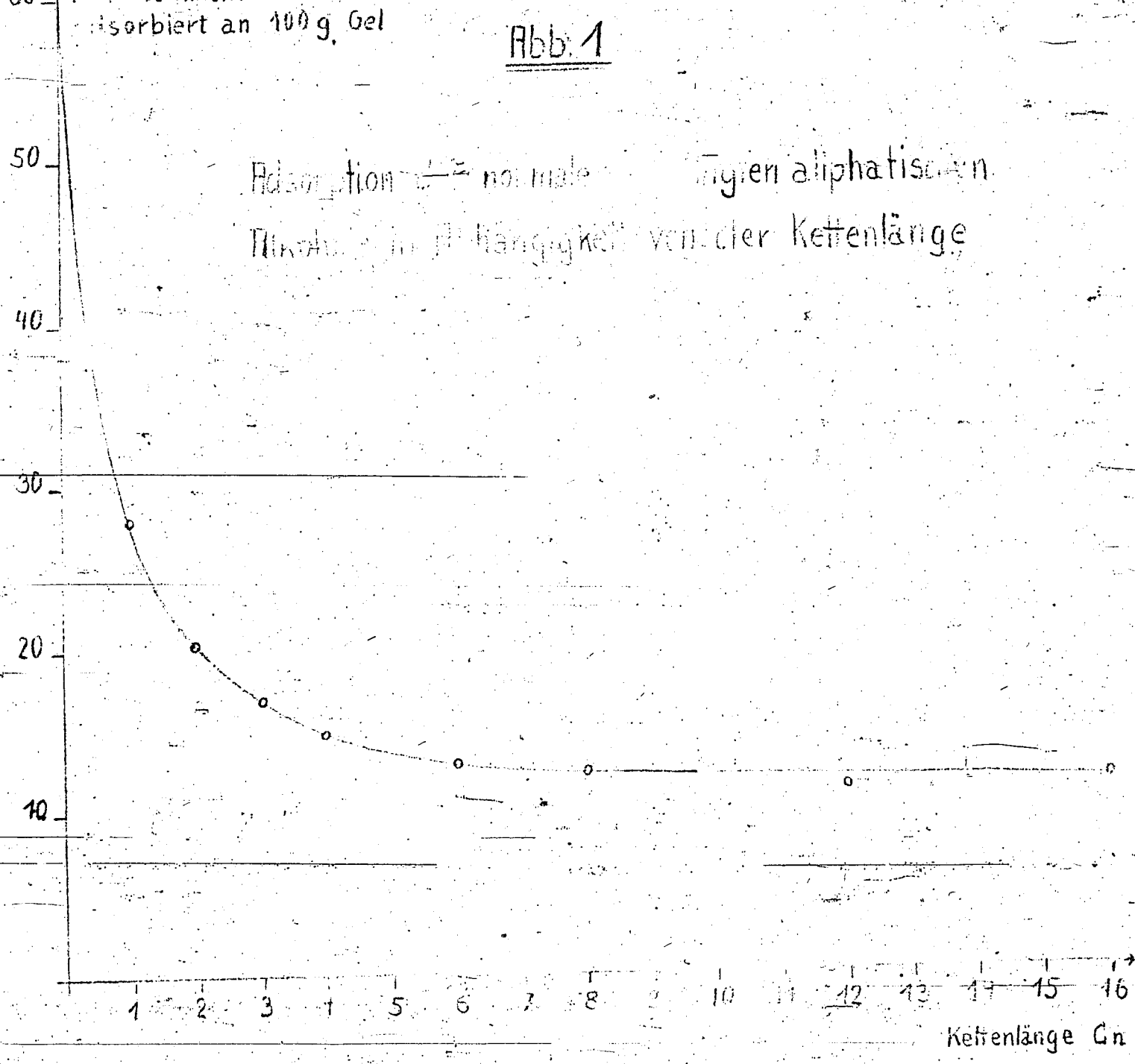


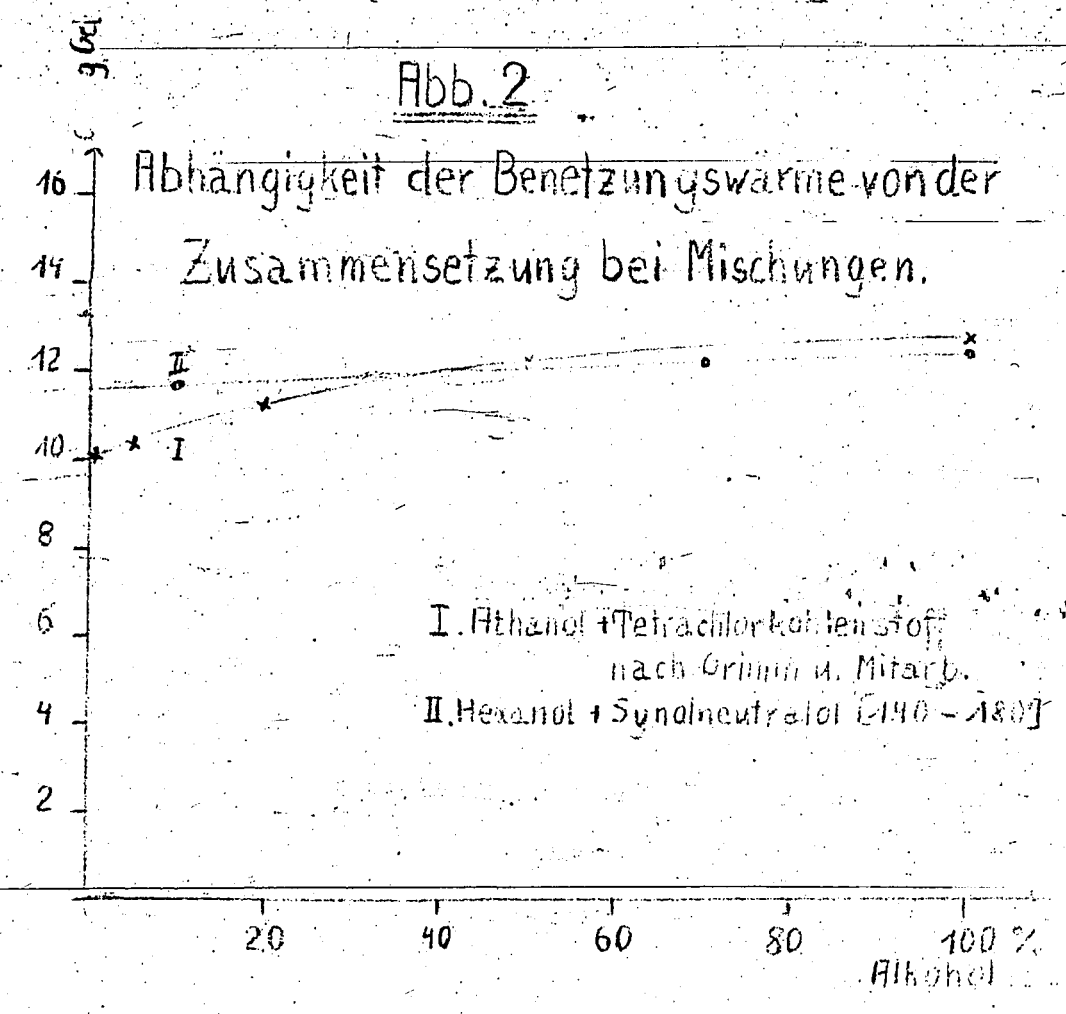
Abb.1

Adsorption der normalen Alkohole aliphatischen
Alkohole in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Da Versuche von H.G.Grimm, H.Raudenbusch und H. olff (Z.angew.Chemie 41, 106 (1928)) gezeigt haben, daß beim Benetzen von Gel mit Lösungen von Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff im Konzentrationsbereich von 5 - 10 % Alkohol die Benetzungswärme nur noch verhältnis-

mäßig wenig mit steigender Konzentration zunimmt und eigene Versuche ergeben haben, daß sie beim Behandeln von aktivem Gel mit Lösungen von Hexanol im Synolneutralöl der Fraktion von 140 - 180° mit steigender Konzentration im selben Bereich noch viel weniger ansteigt (siehe Abb.2), also das Adsorptionsgleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase sehr stark zugunsten der festen verschoben ist, ist es möglich, aus den Adsorptionswärmen / g Gel und den von 1g Gel festgehaltenen gewichtsmäßigen Mengen der einzelnen Alkoholhomologen die molare Adsorptionswärme zu ermitteln.

Abb. 2



Die aus beiden Meßreihen berechneten Molwärmen zeigt die Tab.4. Man erkennt, daß die molare Adsorptionswärme mit steigender C-Zahl anwächst und etwa ab C5 - C6 ziemlich konstant bleibt.

Tabelle 4

Cn	adsorb. Alkohol Mol.-%/g Gel	Adsorptionswärme cal/g Gel	molare Adsorptionswärme kcal/Mol
H2O	0,606	16,1	2,66
1	0,282	14,9	5,28
2	0,204	14,8	7,25
3	0,173	14,1	8,16
4	0,137	13,0	9,48
6	0,127	12,7	10,0
8	0,127	12,6	9,91
10	0,129	12,7	9,84
12	0,114	12,0	10,5
15	0,116	11,9	10,25

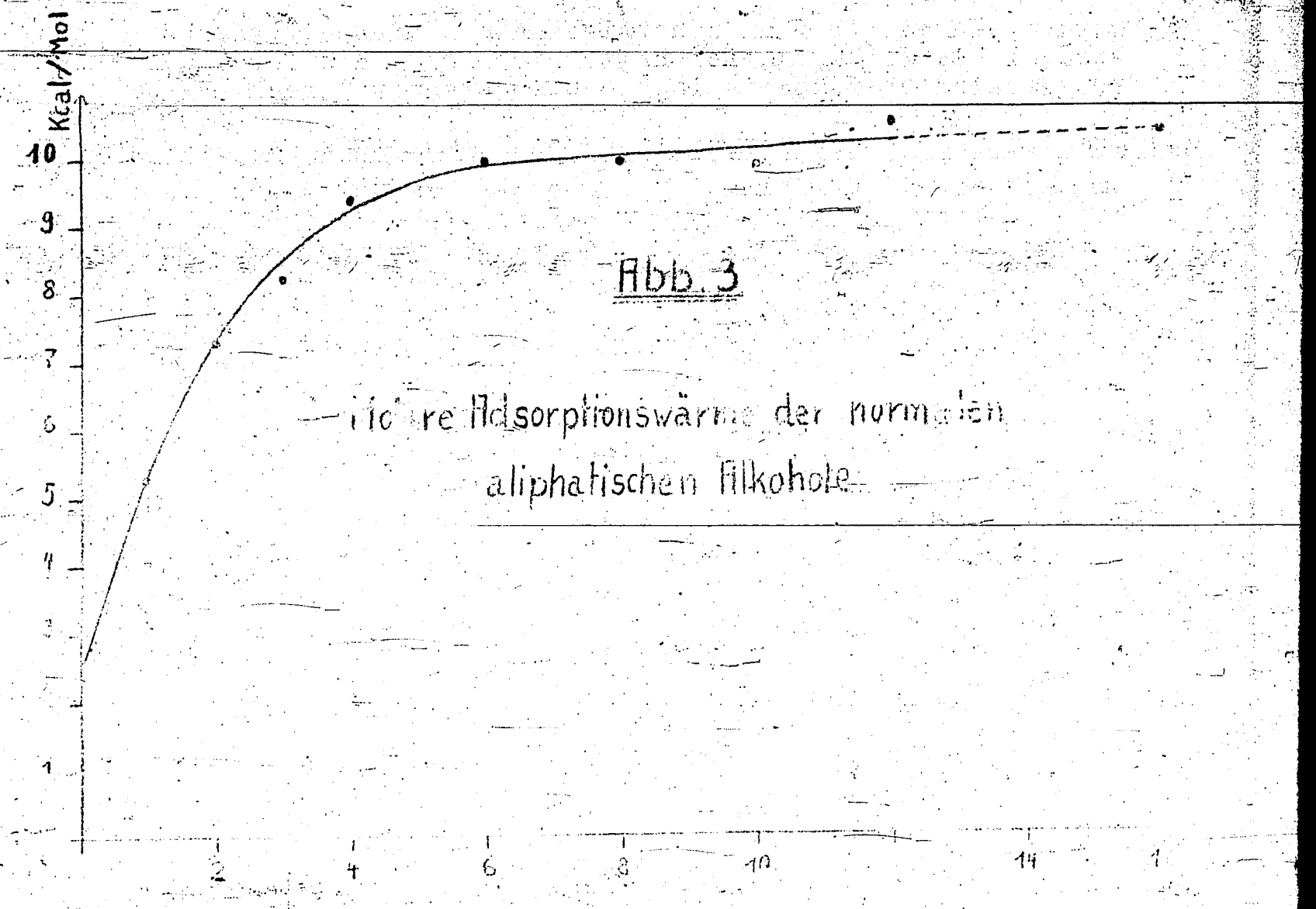


Abb. 3

Molare Adsorptionswärme der normalen aliphatischen Alkohole

Das Herausfallen der niedrigen Homologen $C_1 - C_4$ wird, wie schon oben betont, einmal durch die induktive Wirkung adsorbierter Moleküle auf sie umgebende und zum anderen durch die starke Assoziation zu erklären sein.

E. Bearbeiter Dr. Ballaus

1.) Dimerisierung und Kondensation der Oxoaldehyde

Aus der im Anschluß an die Versuche, die Hydrierung mit Na-Methylat zu verhindern, sich ergebenden Erkenntnis, daß geringe Mengen die Hydrierung in der Oxo-Stufe verhindern, den Aldehyd aber nur wenig kondensieren, kann geschlossen werden, daß die Mißerfolge, die sich bei der Herstellung von Oxoaldehyden häufig einstellen, auf geringe, durch die Oxydation der Olefine, gebildete Säuremengen zurückzuführen sind.

Kondensation der Oxoaldehyde

Die Kondensation von C_8-Oxoaldehyd mit NaOH bei 30 - 40° ergab bis zu 80 % des Aldehyds als Kondensationsprodukt vom Siedebereich über 200° C, doch konnte der erwünschte Glykolester mit doppelter Kettenlänge nicht rein dargestellt werden (V23, V25, V52).

Die Kondensation von C_{11}-Oxoaldehyd mit Aceton aus der Hydrierung wurde nach der Vorschrift von Dr. Zerweck und Dr. Löwenberg versucht, um aus dem zu erwartenden C_{14}-Keton den sekundären Alkohol darzustellen, doch konnten von der Ketonfraktion um 60 % erhalten

werden, während 40 % an höhersiedendem Kondensationsprodukt gebildet wurden. Die Ketonfraktion hatte nicht mehr den für das Hydrierungsaceton charakteristischen unangenehmen Geruch (V48).

2.) Modellversuche zur Herstellung von Netzmitteln aus Schwelbenzin

Um nach einem Vorschlag von Dr. Wenzel aus dem Oxierungsprodukt von aromatenhaltigem Schwelbenzin nekalähnliche Produkte herzustellen, wurden einige Modellversuche mit Benzol, Toluol und C8 - C9-Oxoalkoholen gemacht, um die Alkylierung und Sulfierung zugleich durchzuführen. Dabei zeigte es sich, daß das Benzol sich dialkylieren läßt, das Toluol nicht. Bei den Versuchen, das gebildete Wasser durch Cyclohexan als Schleppmittel abzuführen, trat stets SO2-Bildung durch Zersetzung ein, und es wurden nur ganz dunkle Sulfierungsprodukte erhalten.

Nach einem Vorschlag von Dr. Smeykal gelang die Alkylierung und Sulfierung bei 5 - 10°C, indem das gebildete Wasser durch langsame Zugabe von 70 %igem Oleum gebunden wurde. Es wurden dabei sehr hellfarbige, gut schäumende Sulfonate erhalten. (V33, V34, V35, V36, V37, V39, V40, V41, V42, V44, V45, V47, V49, V50, V51.)

3.) Herstellung von Chlorameisensäureester mit A-Kohle als Veresterungskatalysator

Zum Vergleich der Methode wurde Chlorameisensäureester aus C6 - C8-Alkohol und C12 - C13-Alkohol hergestellt, je einmal mit eisenfreier A-Kohle und ohne A-Kohle als Katalysator. In dem Versuch mit A-Kohle wurden bei sauberster Arbeit um 10 % mehr Chlorameisensäureester erhalten, während die Säurezahl der Chlorameisensäureester ungefähr gleich groß ist (V26, V27). Bei der Darstellung des Chlorameisensäureesters aus C12 - C13-Alkohol war die Ausbeute annähernd gleich, doch die Säurezahl des mit A-Kohle erhaltenen Produktes um ca. 2 % höher. Der Vorteil der Verwendung von A-Kohle liegt vor allem darin, daß die Reaktion bei jeder Temperatur sofort anspringt und Nebenreaktionen, die durch die plötzliche Erwärmung eintreten, ausbleiben.

4.) Weiterverarbeitung des hochsiedenden Oxo-Rückstandes

Bei der Bearbeitung des hochsiedenden Oxorückstandes wurde versucht, durch energische Dehydratisierung aus dem Produkt Olefine zu erhalten. Das gelang mit dem Kontakt Nr.163 bei Temperaturen 420° - 460° mit einer Ausbeute von ca. 70 %. Die erhaltenen Olefine ließen sich in den Autoklavversuchen 58/67, 58/68, 58/70 gut oxieren. Der Versuch, durch Hydrierung über den Kontakt 1930 Alkohole zu gewinnen, wird von Herrn Dr. Meusel fortgesetzt. Um die bei der Dehydratisierung entstehenden Carbonsäuren zu ketonisieren, wurde versucht, die Spaltung bei 430 - 540° Gußspänen als Kontakt durchzuführen, doch konnte damit nicht die erwartete Vereinheitlichung des Produktes erzielt werden (Ofenbuch 81/12, 81/13, 81/14, 81/15, 81/17, 81/18, 41/19, 41/20).

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen.

Wa.

Aufgabe : 820

Aufgabe : Untersuchungen von Oxo- und Synolprodukten und Weiterverarbeitung

Bearbeiter: Reisinger, Berg, Meusel, Nehmer

2523-90

30/9.06

Stand am 1. 8. 1943

I. Produktstudien (Dr. Reisinger)

Beiträge zur Zersetzlichkeit von höheren Synolalkoholen

Ergänzend zu den Studien über die Zersetzlichkeit von Synolalkoholen (Vergl. Monatsbericht v. 1.6.1942) sollen im folgenden noch als zusammenfassendes Ergebnis einer Reihe von Einzeluntersuchungen einige Tatsachen herausgestellt werden:

Es war in den oben erwähnten Berichten grundsätzlich eine genügende thermische Beständigkeit von Synolalkoholen (primäre, unverzweigte Alkohole) für die Dauer einer normalen Destillation selbst bei Blasentemperaturen bis zu 250°C festgestellt worden. Diese Feststellung gilt etwa bis zu Kettenlängen C_{16}. Von hier ab und darüber hinaus ergeben sich mit steigender Kettenlänge in zunehmendem Maße Differenzen im thermischen Verhalten von Synolalkoholen und natürlich gerad[illegible] primären Alkoholen anderer (tierischer Herkunft, z.B. Cetylalkohol) Herkunft. Diese Tatsache kann nur mit der Kompliziertheit anders konstituierter Alkohole neben den normalen primären Alkoholen in den höheren Synolsiedebereichen erklärt werden. Eine weitere Tatsache, daß mit wachsender Kettenlänge der Synolalkohole [illegible] Jod- und Carbonylzahlen zu beobachten sind, deutet auf [illegible] solcher Begleitstoffe, deren Menge im Bereich der [illegible] bestimmt noch unter 5 % liegt, in Erscheinung stehen. Bei [illegible] Betrachtung der Erfahrungen bei den vielen Destillationen [illegible] Synolalkohole, auch die Gleichheit bei [illegible] letztendlicher Teil von Hydroxyl [illegible] C_{16} bei der Destillation verloren geht, als es bei [illegible] primären Alkoholen während einer relativ kurzen Zeit [illegible] Fall sein dürfte. Dies bedeutet, daß die höheren Synolalkohole [illegible] den Bereich C_{16} nach ihrer Isolierung auf dem Wege [illegible] Destillation auch dann einen Reinheitsgrad von 95 % [illegible] gelingt, gaschromatographisch einheitliche Produkte [illegible] bei der Borsäureveresterung zu entfernen. Man kann [illegible] Entfernung sämtlicher paraffinischer und nur olefinischer [illegible] durch realisieren, daß [illegible] Überschuß an Alkohol [illegible] adsorbiert, anschließend die [illegible] chen Bestandteile erschöpfend mit Petroläther extrahiert [illegible] mit Aceton eluiert und diese Maßnahme mehrmals wiederholt [illegible] Produkt - gaschromatographisch vereinheitlicht werden. Bei [illegible] eigen in Verbindung mit einem Reinheitsgrad von 96 % [illegible] bei der Borsäure-Veresterung und Silicagelreinigung [illegible] Alkoholbruttes solchen [illegible] der [illegible] Bestandteile in den [illegible] Siedegrenzen der [illegible] Bruttes an, [illegible] verblasen bei der [illegible] Destillation. Man kann aus diesem Tatbestand [illegible] ersehen, daß es sich [illegible] Synolalkoholen [illegible] Begleitstoffen [illegible] nicht nur um [illegible] Alkohole handelt, sondern [illegible] chemischen [illegible] Bestandteile [illegible] Bruttes [illegible]

0921

sei auf einen thermischen Zersetzungsversuch, der mit einem bei der Hydrierung isolierten Synolalkohole (von 328 - 391° siedend) gewonnenen/Suspl. angestellt wurde, hingewiesen. Dieser schwarzbraune Alkoholeumpf hatte folgende Kennzahlen: OH-Zahl = 53,5; Jodzahl = 26,6. Hiervon wurden 4 kg unter 4 mm Hg in einem Claisenkolben tagelang so auf 260 - 270° C erhitzt, daß das Produkt bei schwachem Sieden Blieb und nur geringe Teile vom Produktdampf in einer Vorlage I den/kondensierten. Die nicht kondensierten Dämpfe wurden auf dem weiteren Wege zur Vakuumpumpe in einer Kältefalle II mit CO_2-Schnee praktisch restlos kondensiert.

In Vorlage I sammelt sich langsam ein gelbes, nachbewegliches Kondensat mit einer Hydroxylzahl von 19,0 und einer gegenüber dem Ausgangsmaterial nur um [illegible] niederen Jodzahl von 24,6.

In der Kältefalle II sammelt sich eine Öl- und Wasserschicht an, die nach 30 Tagen Mengen von 76,4 g Wasser und 27,9 g Öl ausmachte.

Hierbei ist bemerkenswert, daß die Destillation ziemlich schnell selbst an den letzten Tagen noch erfolgte und daß das unangreifbare Restprodukt (1 kg) überwiegend aus niedrigen, unter 200°C siedenden Aldehyden, Ketonen und Säuren bestand und keine Alkohole mehr enthielt. Seine Jodzahl war wesentlich höher als diejenige des Ausgangsmaterials und betrug 67,0. [illegible] mit CO_2 zu [illegible] gekühltes Vorlagegefäß

Der Kolbenrückstand zeigte erstaunlich folgende Kennzahlen:

Hydroxylzahl = [illegible] (hat also gegenüber 53,5 im Ausgangsöl stark abgenommen)

Jodzahl = ca. 26,0 (hat sich [illegible])

[illegible] Mengen nicht [illegible] Destillat abgenommen werden. [illegible] Säuren Bindungen [illegible]

Aldehyd Keton [illegible] und

von Substanzen zu erblicken, die im wesentlichen keine Kohlenwasserstoffe sind, **d.h. die Kohlenwasserstoffe nur einen Bruchteil ihrer Masse ausmachen.**

2.) Die besagten Verunreinigungen entstehen größtenteils durch Sekundärreaktionen unter denen Veresterungen, Alkoholkondensationen, Aldehydpolymerisationen und Acetalisierungen wahrscheinlich sind, die letztgenannte Reaktion sogar als [illegible] anzusehen ist - und woran sich außer den primär schon von der Synthese her vorhanden gewesenen Aldehydkomponenten auch solche beteiligen, die während der Rektifikation durch Abspaltung aus höheren Verbindungen gebildet werden.

3.) Unter Berücksichtigung aller bisher ausgeführten Versuche zur Isolierung von Synolalkoholen durch Borsäureveresterung kommt man zu dem Ergebnis, daß die höchstmöglichsten Reinheitsgrade von Synolalkoholen nach einer Borsäure-Veresterung und anschließender Rektifikation, [illegible] gewonnen werden können, wenn die folgenden Gehalte:

C_{14} - C_{15}	=	99 - 96 %
C_{16}	=	94 - 95 %
C_{17}	=	92 - 94 %
C_{18} - C_{20}	=	88 - 92 %

II. Arbeiten zur Weiterverarbeitung von Synolalkoholen

In der [illegible] 30 24 IV d/12 c (E/62) hat die "Degussa" ein Verfahren zur Herstellung ungesättigter Alkohole durch Dehydrierung von [illegible] vorgeschlagen, die den gleichen Patentstand unserer eigenen [illegible] Anm. Nr. 441/43 beibehaltet, wonach die Dehydrierung bei Temperaturen von 250 und 400°C mittels Alkalihydroxyd und in Gegenwart von Chromoxyd, Aluminium-, Magnesium- oder Zinkstaub in Mengen [illegible] weniger als 10 % des eingesetzten Alkalihydroxydes durchgeführt werden soll. Mit Rücksicht auf unsere eigene Anmeldung wurden die Beispiele der Degussa-Anmeldung nachgearbeitet, ohne jedoch auch nur annähernd die dort gekennzeichneten Effekte zu erzielen.

Bezüglich der Wasserlöslichkeit wurden Dehydrierungsversuche mittels Chlorgaldurchleitung aufgenommen. Diesen Versuchen lag außerdem ihrer arbeitshypothetischen Ueberlegungen auch ein rein [illegible] analytisches Interesse zu Grunde, indem dann nur die Beobachtung der Nachbearbeiter (Dr. Dekorum, Dr. Jedwabny), daß man bei der Neutralölbestimmung in Alkoholen durch [illegible] und durch anschließende Extraktion der beurteilte [illegible] mittels [illegible] oder [illegible] sehr Neutralöl findet, als es auf Grund der Hydroxylzahl der Alkohole oder gar auf Grund ihrer gegebenenfalls bekannten Gehalte an Neutralölen der Fall sein dürfte. Es wurde nun beobachtet, daß bei der Sulfierung der entstehenden Schwefelsäureester in Gegenwart überschüssiger Chlorschwefelsäure auf die [illegible] vorhandene Kohlenwasserstoffe die tertiäre Carbon-allylgruppe oder-gruppen als der [illegible] vorhandene [illegible] oder gar mit den Ursprungsalkohol polymerisiert, [illegible] vorzugsweise Kohlenwasserstoffe oder schlecht sulfierbare [illegible] höhermolekulare Alkohole entstehen, die dann bei der Destillation zu [illegible] Neutralölmengen vortäuschen müssen. Der erste Versuch im dieser Richtung wurde mit technischem Cetylalkohol durchgeführt. Er bestand

darin, daß man Cetylalkohol nach bekannter Arbeitsweise mit (20 % im Überschuß) Chlorsulfonsäure sulfierte, den staubtrockene Natrium-Alkylsulfat erschöpfend mit Petroläther extrahierte, anschließend mit 5 %iger H_2SO_4 verseifte und dem gewonnenen "gereinigten" Alkohol von neuem sulfierte. Diese Maßnahme wurde 4 mal durchgeführt. Es konnte bisher gezeigt werden, daß nach jeder Sulfierung der durch Verseifung in größerer Reinheit zu erwartende gewesene Alkohol eine niedrigere OH-Zahl aufwies als der eingesetzte Alkohol vor der Sulfierung. Des weiteren konnte ein Ansteigen des Molekulargewichtes nachgewiesen werden. Die Versuche zur Klärung dieser Vorgänge werden fortgesetzt.

II. Konstitutionsstudien über Synolalkohole

Von Herrn Dr. Asinger wurde während der Berichtszeit eine Konstitutionsuntersuchung an einem Synolalkohol C12 vorgenommen.

Anlaß hierzu war:

1.) Beanstandungen bezüglich der Reinheit des Produktes seitens Dr. Kögler, wonach das Produkt zur Oxydation auf Dicarbonsäuren eingesetzt wird.

2.) Die Notwendigkeit einer genauen Produktkenntnis für gewisse Einsätze bei den Nitrierungsversuchen Dr. Richter.

3.) Die Notwendigkeit einer Erhärtung der Konstitutionsuntersuchungsergebnisse, die Herr Dr. Asinger bereits früher auf dem Wege der Dehydratation von Synolalkoholen mit anschließender Ozonisierung gewonnen hatte, wobei aber noch jener Unsicherheitsfaktor übrig blieb, der durch eine irgendwie Kenntnis der Molgröße[1]) des damals eingesetzten Dodecylalkohols bedingt wurde.

4.) Es sollen weitere Reaktionen bezüglich der Verzweigungsmöglichkeit von Synolalkoholmolekülen und [illegible] Beeinflussung der Druckverhältnisse während der Hydrierung gewonnen werden.

Die Konstitutionsaufklärung geschah durch eine Oxydation eines scharf fraktionierten Destillates von 110 - 115° (12 mm Hg) [illegible] Synolalkohols C12 (Kp/12 mm Hg 110 - 115°) mit Kaliumpermanganat in Aceton/Lösung bei 20 - 30°C. Die Oxydation wurde in einer Dantz-Vakuum-Rührapparatur durchgeführt. Zu einer Lösung von 300 g Fettsäure in 2l Aceton wurde [illegible] und Kaliumsalz [illegible] bekannt wurde. Auf Grund der Lösungsregel wurde dann das Verhältnis der einzelnen Komponenten bestimmt. Über genaues Ergebnis wird im nächsten Bericht veröffentlicht, doch kann bezüglich der Endfrage, ob gerad- oder ungeradkettiger Alkohol vorliegt, erklärt werden, daß gerad- kettiger Alkohol bereits jetzt ausgeschlossen werden.

1) Die durch Destillation erhaltene Fraktion wurde [illegible] angenommen, daß es sich um einen Dodecylalkohol handelt, was nicht der Fall war, wie sich später herausstellte.

0921

A) Herstellung von Fettalkoholsulfaten (Dr. Berg)

1. Kontinuierliche Sulfierung von Alkoholen

Die Versuche, die Sulfierung kontinuierlich zu gestalten, wurden fortgesetzt. Die Apparatur ist im Tätigkeitsbericht vom 1.6.43 kurz beschrieben. Bei größeren Durchsätzen war es bei der gegebenen Versuchsanordnung nicht möglich, die Reaktionswärme so weitgehend abzuführen, daß die Sulfierung bei niedriger Temperatur durchführbar war. Es wurde jedoch festgestellt, daß auch bei Durchführung der Sulfierungen bei höherer Temperatur (40 - 50°) die hergestellten Alkoholsulfate ein einwandfreies Aussehen behalten, wenn die Verweilzeiten bei der Sulfierung nicht zu groß sind und die Neutralisation unmittelbar angeschlossen wird. Bei der höheren Temperatur geht auch die Sulfierung rascher vor sich. Eine vorübergehend höhere Temperatur ist daher nicht von Nachteil.

Die Versuche wurden mit steigenden Durchsätzen durchgeführt und ermittelt, daß durch das im Reaktionsgefäß durch die stürmische Chlorwasserstoffgasentwicklung verursachte Schäumen einer weiteren Erhöhung des Durchsatzes Grenzen gesetzt sind. Auch findet dann ein Teil der Reaktion außerhalb des Reaktionsgefäßes in der zur Entfernung des Chlorwasserstoffgases an das Reaktionsgefäß angeschlossenen Kolonne statt. Hier besteht dann Gefahr, daß die schäumende Flüssigkeit durch den zur Entfernung des Chlorwasserstoffgases durch die Kolonne geführten Stickstoff mitgeführt wird. Bei unserer Apparatur (Ausmaße siehe Tätigkeitsbericht vom 1.6.43) betrug die maximale Belastung etwa 5 kg Alkoholkohlenwasserstoffgemisch pro Stunde. Für die Versuche wurde ein C16-Oxo-Alkohol-Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Alkoholgehalt von 50 % verwendet. Der Durchsatz betrug daher 3 kg Reinalkohol oder 2 kg/l Reaktionsraum und Stunde. Da nur ein Teil des Reaktionsraumes gefüllt war, ist mit Verweilzeiten von einigen Minuten zu rechnen. Bei unseren Versuchen betrug diese je nach der Belastung etwa 5 - 15 Minuten. Die Umsetzbarkeit entspricht der bei diskontinuierlicher Durchführung der Sulfierung. Ein größeres Ausmaß an Nebenreaktionen (Bildung von Alkylchlorid, Dialkylsulfit) konnte bisher nicht festgestellt werden. Die Versuche werden weitergeführt.

2. Kontinuierliche Extraktion

a) Versuche in Laboratorium von Dr. Albert

Die Versuche (siehe Tätigkeitsbericht v. 1.6.43) wurden fortgesetzt und ergaben, daß die maximale Belastung an Alkoholsulfatlösung 0,1 l/cm² und Stunde betrug, über diese Belastung fand keine Trennung von Benzin und wäßrigmethanolischer Alkoholsulfatlösung statt. Die Drehzahl des Rührers betrug eine Umdrehung/Sekunde. Das Verhältnis Alkoholsulfatlösung : Benzin war 1 : 1.

Im Verhältnis von Benzin : Alkohol (1:1) [illegible] Im Verhältnis von Benzin : Alkohol (1:1) [illegible] einem Verhältnis von 1 : 2 war die Extraktion nicht ausreichend und der Neutralölgehalt, bezogen auf festen Alkoholgehalt, betrug noch über 3 %. Beim Verhältnis 1 : 1 war der Neutralölgehalt unter 2 %. Eine Erhöhung der Benzinmenge auf 2 : 1 brachte kaum mehr viel.

00921

Als Nachteil der Versuchskolonne von Dr. Elbel erwies sich für unsere Zwecke, daß keine Möglichkeit vorgesehen ist, die Extraktion in der Wärme durchzuführen.

b) Extraktionsversuche in Raschigringkolonne (beheizbar)

Da in der Wärme Emulsionen von Benzin und Alkoholsulfatlösungen sich rascher trennen und dadurch die Möglichkeit einer erhöhten Belastbarkeit gegeben ist, wurden weitere Versuche in einer beheizbaren mit Raschigringen gefüllten Extraktionskolonne (2 m Höhe, 7 cm Durchmesser) durchgeführt. Die Beheizung erfolgte durch einen Warmwassermantel. Die Versuche wurden mit einem Verhältnis von Benzin : Alkoholsulfatlösung = 1 : 1 bei 50° durchgeführt. Benzin und Alkoholsulfatlösung wurden im Gegenstrom geführt. Es zeigte sich, daß die Entfernung des Neutralöles, obwohl die Durchmischung des Benzins und der Alkoholsulfatlösung nicht so vollständig erfolgte wie in der Laborkolonne (Dr. Elbel), vollkommen ausreichend war. Die Belastbarkeit der Raschigringkolonne betrug 0,2 l Alkoholsulfatlösung/cm² und Stunde. Die Trennung von Benzin und Alkoholsulfatlösung erfolgte glatt, da diese durch die erhöhte Temperatur begünstigt wurde und es nur zu einer geringfügigen Emulsionsbildung kam. Versuche, die Trennschicht zwischen Benzin und Alkoholsulfatlösung während der Extraktion im oberen Teil, in der Mitte oder im unteren Teil der Kolonne zu halten, ergaben, daß die Entfernung des Neutralöles am vollständigsten verlief, wenn die Trennschicht im unteren Teil der Kolonne, d.h. die Kolonne weitgehend mit Benzin gefüllt war.

c) Extraktionsversuche in einer Bodenkolonne

Um eine möglichst zwangsweise Führung von Benzin und Alkoholsulfatlösung zu gewährleisten, wurden auch Extraktionsversuche in einer Glaskolonne (1,5 m Höhe, 5 cm Durchmesser) mit eingebauten Böden durchgeführt. Die Extraktion erfolgte ebenfalls bei 50°. Benzin und Alkoholsulfatlösung wurden im Gegenstrom geführt. Die Belastbarkeit betrug 0,15 l/cm² und Stunde. Die Entfernung des Neutralöles erfolgte jedoch infolge der zu geringen Durchmesser und der zu geringen Höhe der Kolonne nicht vollständig.

3. Eindampfversuche von Alkoholsulfatlösungen in Ke 244 (Gemeinsam mit Dr. Gemassmer)

In Fortsetzung früherer Arbeiten wurde wieder mit Eindampfversuchen begonnen. Infolge des starken Schäumens beim Eindampfen und wegen der leichten Zersetzlichkeit der Alkoholsulfate bereitet das Eindampfen der Alkoholsulfate größte Schwierigkeiten. Die bei der Extraktion anfallenden wäßrig-methanolischen Alkoholsulfatlösungen enthalten noch Benzin, das beim Erwärmen zu Beginn bei niedrigen Temperaturen mit Methanol abdestilliert. Der Siedepunkt der Lösung steigt dann allmählich in dem Maße, wie die Lösung an Methanol verarmt. Die Versuche wurden daher so durchgeführt, daß die Temperatur des Heizmediums (Warmwasser) zu Beginn niedriger gehalten wurde und nach Entfernung der niedrigstsiedenden Anteile gesteigert wurde. Durch diese "milde" Eindampfung (die Lösung wurde nur ganz schwach siedengelassen) konnte stärkeres Schäumen vermieden werden und eine Zersetzung der Alkoholsulfate durch Überhitzung war unmöglich.

Aufgabe 820

Die Abführung der entwickelten Dämpfe wurde durch Überleiten von Stickstoff gefördert. Bei der kleinen Versuchsanordnung (0,5 m² Heizfläche) erwies es sich als notwendig, die Eindampfung in drei Stufen bei steigenden Temperaturen durchzuführen. Für verschiedene Belastungen sind für eine 17 %ige Ausgangslösung die Ergebnisse aus folgender Tabelle ersichtlich. Die Stickstoffmenge betrug 5 m³/Stunde.

Einsatzmenge Alkoholsulfonatlösung (17 %) in l/std.	1. Stufe		
	Temperatur des Warmwassers (Eingang)	Temperatur der Alkoholsulfatlösung	% Alkohol nach der 1. Stufe
10	85°	70°	26
20	93°	75°	23
30	99°	75°	24
	2. Stufe		
			nach der 2. Stufe
10	95°	75°	39
20	98°	82°	36
30	103°	77°	29
	3. Stufe		
			nach der 3. Stufe
10	100°	80°	40
20	100°	85°	37
30	100°	75°	32

Herstellung von Oxoalkohol C

Herstellung von Fettalkoholen

wurde noch ein Versuch (Stufenreaktor) durchgeführt, um die [illegible] einer Synthesekette [illegible] Fettalkoholen zu überprüfen. Die Fettalkohole wurden in [illegible] Ausbeute erhalten. Produktverluste konnten auch bei [illegible] nicht vermieden werden.

1. Extraktion der Alkohole aus Synolfraktionen mittels wäßrigem Methanol (Dr. Meusel)

a) Technikumsapparatur

Auf Grund der im Labor gemachten Erfahrungen wurde im Technikum eine Gegenstrom-3-Stufen-Extraktionsapparatur aufgestellt, die es gestattet, in 24 Stunden 200 l Synolprodukt zu extrahieren. Einzelheiten sind aus der schematischen Zeichnung am Ende dieses Berichtes ersichtlich. Die Benutzung der Florentinerüberläufe und von Zahnradpumpen ermöglicht es, nur die Dosierung der Ausgangsprodukte kontrollieren zu müssen, während sich alle anderen Mengen automatisch regeln.

Die Synolfraktion 120 - 170° konnte bei einem Verhältnis Synol-61 ew 67 %igem Methanol wie 1 : 2,5 hoch eiweißfrei extrahiert werden (Neutralölmenge : 12 %, wie im Tonsäure-Verfahren OK.-d. den von 1 % Methanol befreiten Neutralöle : 0,3).

Die Extraktanfälle wurden durch Destillation vom Methanol befreit, das Wasser im Sumpf abgesogen und die Alkohole fraktioniert. Es wurde so von den Alkoholen C5 - C7 je eine Menge von etwa 100 l hergestellt.

b) Temperatureinfluß

In systematischen Versuchen wurde die Temperaturabhängigkeit der Extraktionsgleichgewichte bei verschiedenen Methanol-Wasser-Gemischen und verschiedenen Methanol-Synol-Verhältnissen untersucht.

Bei erhöhter Temperatur ist die Extraktion insofern etwas günstiger, als man mit weniger Methanol auskommt, doch sind die Unterschiede damit gering, daß es schon praktisch nicht lohnen dürfte, bei erhöhter Temperatur zu extrahieren.

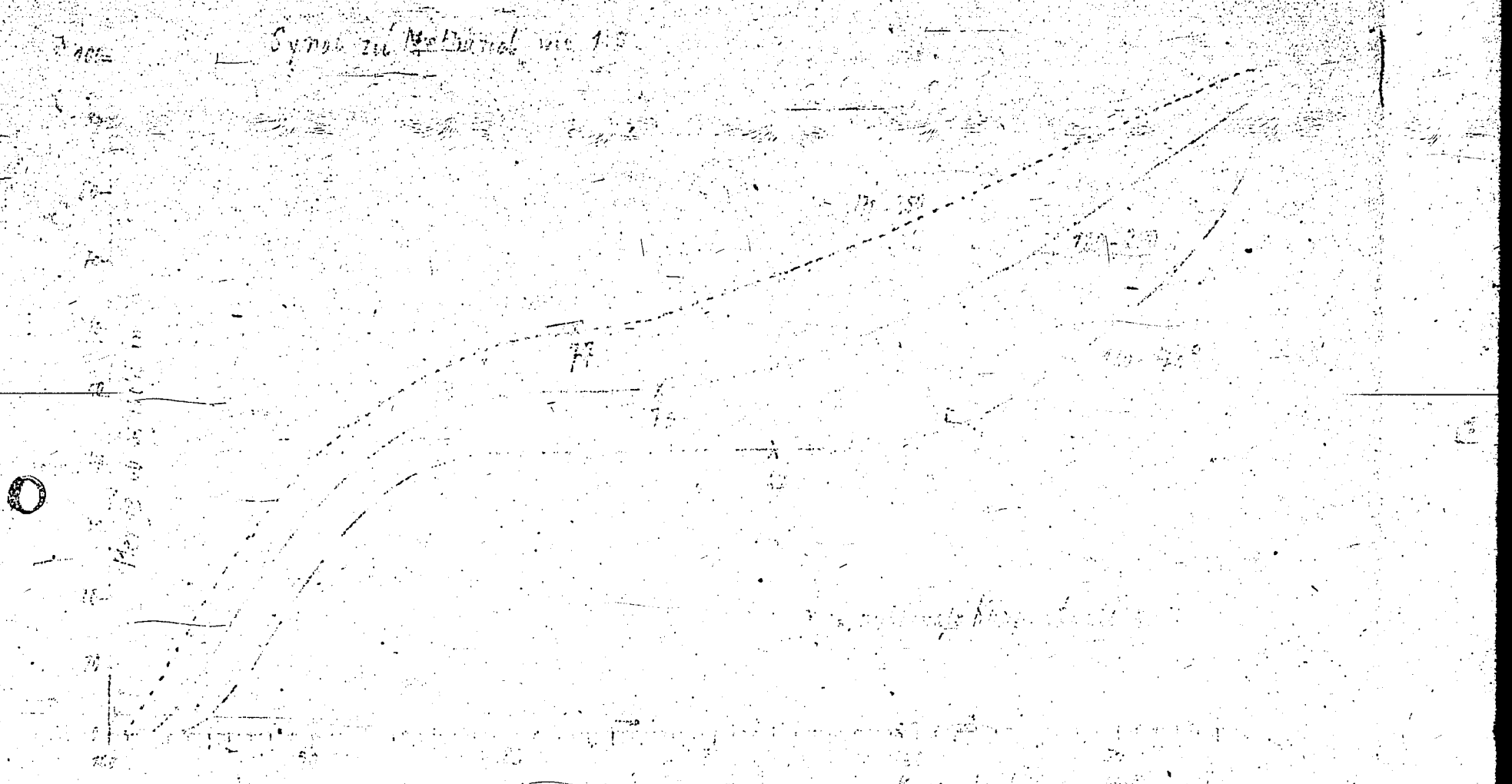
c) Übertragung auf höhere Synolfraktionen

Bisher wurde die Extraktion nur mit der Synolfraktion 120 - 170° ausgeführt. Es wurde nun im kleinen versucht, auch höhere Synolalkohole mit wäßrigem Methanol zu extrahieren. Je höhere Fraktionen man anwendet, um so höher prozentigen Methanol ist erforderlich und um so schwieriger ist den Konzentrationsbereich, innerhalb dessen die Alkohole vollständig, die Neutralöle aber möglichst klein sind. (Siehe untenstehende Zeichnung). Nach den bisherigen Versuchen scheint es, daß man ohne weiteres bis 220° Schnitt die Aufarbeitung durch Extraktion eiweißfrei durchführen kann. Es soll aber versucht werden, den ganzen Bereich von 120 - 220° einheitlich zu extrahieren, da ohne gute Trennung in engeren Anteilen allein dadurch eine so hohe Konzentration erforderlich ist, um die Alkohole in jedem Fall genau bestimmen zu können, daß der Vorteil fraglich ist. Aus den Kurven ersieht man dann auch, daß [illegible] verlauf zu einem Grenzpunkt [illegible]

[illegible]

092

Aufgabe 820



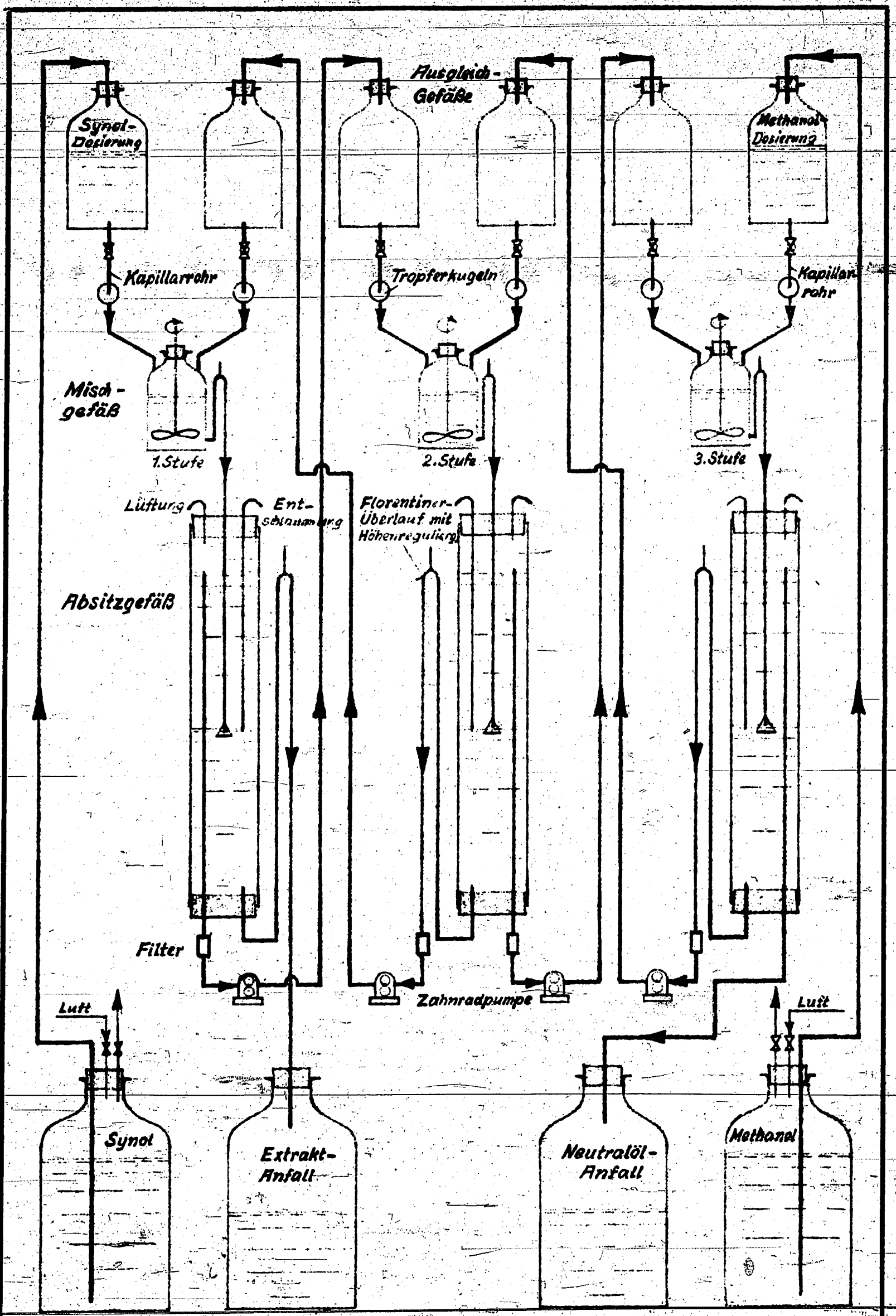
2. Hydrierung des hochsiedenden Synolrückstandes

Die Zu- und Ableitungen von Ofen 16 wurden mit Hochdruckdampfheizung versehen. Auf diese Weise ist es möglich geworden, den hochsiedenden Rückstand, der einen Tropfpunkt von etwa 110° besitzt, ohne Lösungsmittel durch den Ofen zu schicken. Die Einspritzung geschieht durch eine Boschpumpe, die Kontrolle der Einspritzung durch eine Schwimmereinrichtung in einer Hochdruckdampf beheizten Meßbürette.

Es sollte Synolrückstand möglichst weitgehend aufgehellt werden, ohne die erhaltenen Alkohole zu zerstören. Deshalb wurde der Methanolnachhydrierungskontakt benutzt, der Alkohole weitgehend schont. Ein vorgebleichter (enteisenter) Rückstand konnte bei 12 mV zu einem hellen Braun aufgehellt werden, während die OH-Z. von 15 auf 20 stieg, infolge hydrierender Spaltung von etwas vorhandenem Ester. Bei 19 mV erhielt der Rückstand eine praktisch weiße Färbung. Die Alkohole waren jedoch restlos zerstört. Ein nicht vorgebleichter Rückstand läßt sich nur bis zu einem kräftigen gelb aufhellen. Außerdem dunkelt der Rückstand im Licht stark nach. Vermutlich ist dies auf geringe Mengen ungesättigte Verbindungen zurückzuführen, die noch immer in dem Rückstand zu finden sind. Das Eisen ist, wie die analytische Untersuchung zeigte, zu einem großen Teil entfernt. Selbst bei 23 mV bleibt die gelbe Farbe bestehen, es entstehen jedoch infolge krackender Hydrierung niedermolekulare Verbindungen und der Tropfpunkt sinkt auf 52°. Bei 25 mV entstehen im wesentlichen flüssige Produkte verschiedener Kettenlänge, die jedoch ziemlich stark olefinisch sind und daher z.B. für die Sulfochlorierung nicht in Frage kommen.

Es soll nunmehr der wesentlich kräftiger hydrierende Kontakt Nr. 3076 ausprobiert werden.

Krug Winnacker Ballauf



Dr. Meusel

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.	Extraktion v. Rohsynolfraktionen m. verdünntem Methanol i. Gegenstrom	O/1382

DIN-Format A 4

26.8.43 Ott

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

Sch.

Aufgabe : 820

Aufgabe : Untersuchungen von Oxo- und Synolprodukten und Weiterverarbeitubg.

25-23-91 L

Bearbeiter: Reisinger, Meusel, Berg

30/9.06

Stand vom 1. Juni 1943

Aufarbeitung von Synolfraktionen durch Methanolextraktion (Dr.Reisinger)

Abgesehen von laufenden Untersuchungen an Betriebsanfällen sind nur die Arbeiten zur Gewinnung von Synolalkoholen durch Methanolextraktion zu erwähnen. Diese Arbeiten wurden zu Beginn der Berichtszeit abgeschlossen. Sie sollten nur vororientierender Natur sein und würden anschließend von Herrn Dr.Meusel durch eingehendere Bearbeitung fortgesetzt. Soweit von Dr.Reisinger vorbearbeitet, beschränkten sich seine Arbeiten nur auf die Verarbeitung von niedriger als 200° siedenden Fraktionen und zwar gelangte eine Fraktion größerer Bandbreite (40 - 200°C) und mehrere engere Fraktionen (20° Bandbreite) in verschiedener Siedehöhe zur vergleichenden Untersuchung. Insbesondere betrafen die Arbeiten jene Fraktionen, die die Alkohole C_4, C_5, C_6 und C7 enthalten, weil diese eine Bedeutung als Ausgangsmaterial für Lacklösungsmittel haben. Die erwähnten Fraktionen waren:

100 - 120°
120 - 140°
140 - 154°
150 - 167°
40 - 200°

Die Extraktion erfolgte mit wäßrigem Methanol mit für die einzelnen Fraktionen verschiedenen Wassergehalten. Sie erfolgte in einem Turbomischer in Me 225, dem die zu extrahierende Fraktion und das Extraktionsmittel in variablen Verhältnissen zugeführt wurden und von dem aus die Emulsionen über ein Steigrohr in einer größeren Absitzbehälter gedrückt wurden. Nach dort erfolgter Schichtentrennung wurden obere und untere Schicht teils von neuem dem Turbomischer zugeführt (im Kreislauf geführter Anteil) teils als fertiger Anfall dem Kreislauf entzogen. Die Apparatur wurde so gestaltet, daß eine kontinuierliche Fahrweise möglich ist. Dies nur zwecks Erlangung größerer Mengen Restöl und Extraktalkohole. An eine eventuelle technische Ausführung der Extraktion mittels Turbomischer wurd dabei nicht gedacht.

Wassergehalt des Extraktionsmittels

Die erforderlichen optimalen Verhältnisse Methanol: Wasser für die einzelnen Fraktionen wurden nicht exakt ermittelt, vielmehr im Sinne des nur orientierenden Charakters der Versuche nur annähernd und zwar mittels kalibrierter Schüttelrühren. Es ergaben sich für die untersuchten Fraktionen folgende Wasser-Methanol-Verhältnisse.

b.w.

Fraktion	100 - 120°	42	R.T.	Methanol	: 58	R.T.	Wasser
"	120 - 140°	60	"	"	: 40	"	"
"	140 - 154°	70	"	"	: 30	"	"
"	150 - 167°	75	"	"	: 25	"	"
"	40 - 200°	80	"	"	: 20	"	"

Diese Verhältnisse sind erforderlich für die 1.Stufe der Extraktion. Es ergab sich, daß man die Extraktion zweckmäßigerweise in zwei Stufen ausführt, wobei man in der zweiten Extraktionsstufe eine höhere Alkoholkonzentration im Extraktionsmittel anwendet. Diese sind:

Fraktion	100 - 120°	90	R.T.	Methanol	: 10	R.T.	Wasser
"	120 - 140°	65	"	"	: 35	"	"
"	140 - 154°	75	"	"	: 25	"	"
"	150 - 167°	80	"	"	: 20	"	"
"	40 - 200°	85	"	"	: 15	"	"

Angewendetes Extraktionsverhältnis : Öl : Extraktionsmittel

Bei sämtlichen Versuchen wurde ein Öl-Extraktionsmittel-Verhältnis von 1 : 1 Raumteil angewandt, Berücksichtigt man, daß zwei Stufen erforderlich sind, so gelangt man zu einem Öl : Methanolverhältnis von insgesamt 1 : 1,5. Die Extraktionstemperatur wurde hinsichtlich der optimalen Bedingungen nicht untersucht; doch scheint ein Temperaturbereich von 10 - 30°C am günstigsten zu sein.

Ergebnisse der Extraktionsversuche

In den Schaubildern 1 - 4 sind die Ergebnisse der ausgeführten Extraktionsversuche veranschaulicht. Zur Erläuterung der Schaubilder sei das Schaubild Nr. I herausgegriffen. In rechteckigen Blocks ist die Zusammensetzung der Originalfraktion sowohl, als auch der von alkoholischen Bestandteilen durch Extraktion weitgehend befreiten Restöle nach Extraktionsstufe I und II, sowie eine angenäherte Zusammensetzung des Extraktes hinsichtlich seines Alkoholgehaltes, seiner in ihm enthaltenen Alkohole und nichtalkoholischer Bestandteile dargestellt. In den übrigen Schaubildern ist die Zusammensetzung des Extraktes nur hinsichtlich des Alkoholgehaltes berücksichtigt. Nicht berücksichtigt wurde die Zusammensetzung der nicht alkoholischen Bestandteile.

Als bemerkenswertes Ergebnis muß die Tatsache herausgestellt werden, daß das vorliegende Extraktionsverfahren geeignet ist, mindestens die untersuchten Fraktionen praktisch restlos von Alkoholen zu befreien, wobei letztere zwar nicht rein, jedoch in Gestalt von bis 92 %igen Konzentraten erhalten werden können. Ungünstigenfalls enthalten die Konzentrate nur 80 % Alkohole. Hierfür ist pro Raumteil Einsatzöl etwa 1,5 Raumteil Methanol erforderlich, ein Verhältnis, was für die bei der Verdampfung des Methanols erforderlichen Kosten sehr wichtig ist. Was die Verwertung der Alkoholkonzentrate anbelangt, so müßten im Einzelnen, je nach dem Siedebereich, noch Versuche angestellt werden. Bisher wurden lediglich die Extrakte der Fraktionen 100 - 154 hinsichtlich ihrer Eignung auf Verarbeitung zu Lacklösungsmitteln von Herrn Dr.Heidinger geprüft. Aus

diesem Extrakt kam seinerseits wieder ein Fraktionsbereich 106 - 126° entsprechend demjenigen des n-Butylalkohols (Versand-Nr.153) bei Herrn Dr. Heidinger zur Ausprüfung als Acetat. Das Prüfungsergebnis ist in seinem Bericht 89 niedergelegt, der besagte, daß das Produkt sich wie ein 98 %iges n-Butylacetat verhält. Weitere Probenmusterungen, insbesondere auch höher Siedende sind in Vorbereitung.

Weniger praktisch als theoretisch interessant ist die Tatsache, daß die von Alkoholen befreiten Restöle beträchtlich höher sieden, als die Originalöle, die die zu extrahierenden Alkohole noch enthalten. Schaubild VI z.B. veranschaulicht die Erhöhung des Siedebereiches des Restöles nach Verarmung an Alkohol nach jeder Extraktionsstufe. Diese Erscheinung ist bei allen Extraktionsversuchen mit Ölen unter 200°C beobachtet werden und gab Veranlassung zu Untersuchungen, die eine Klärung der Frage, ob nichtalkoholische Synolbestandteile, die im Gemisch mit gleichhoch siedenden Synolalkoholen eine nennenswerte Siedepunktsdepression hervorrufen, herbeiführen sollten.

Die Versuche zur Aufarbeitung von niedrigsiedenden Synolfraktionen durch Methanolextraktion wurden in eingehenderem Sinne von Herrn Dr.Meusel fortgesetzt und gleichzeitig in vorliegendem Bericht die ersten Ergebnisse niedergelegt.

Abtrennung der niederen Alkohole aus Rohsynolfraktionen (Dr.Meusel)

Die höheren Synolalkohole, die als Carbonsäureester (Schmieröle, Weichmacher) oder als Schwefelsäureester (Waschmittel) Verwendung finden, werden erst nach der Veresterung durch Abdestillieren vom Neutralöl befreit. Werden reine Alkohole als solche gebraucht, was vor allem bei den niederen Alkoholen der Fall ist, die als Lackbestandsmittel usw. Verwendung finden, so sind besondere Aufarbeitungsverfahren erforderlich.

Die Abtrennung über den Borsäureester wird bei den niederen Alkoholen wegen der verhältnismäßig großen Borsäureverluste abgelehnt werden. Die Möglichkeit einer Trennung durch Absorption der Alkohole an Kieselgel wird z. Zt. von Dr. Schneider untersucht. Bei den eigenen Versuchen wurde die verschiedene Löslichkeit von Alkoholen und Neutralöl in wäßrigem Methanol ausgenutzt.

Um alle Versuchsergebnisse vergleichen zu können, wurde stets die gleiche Synolfraktion verwandt.

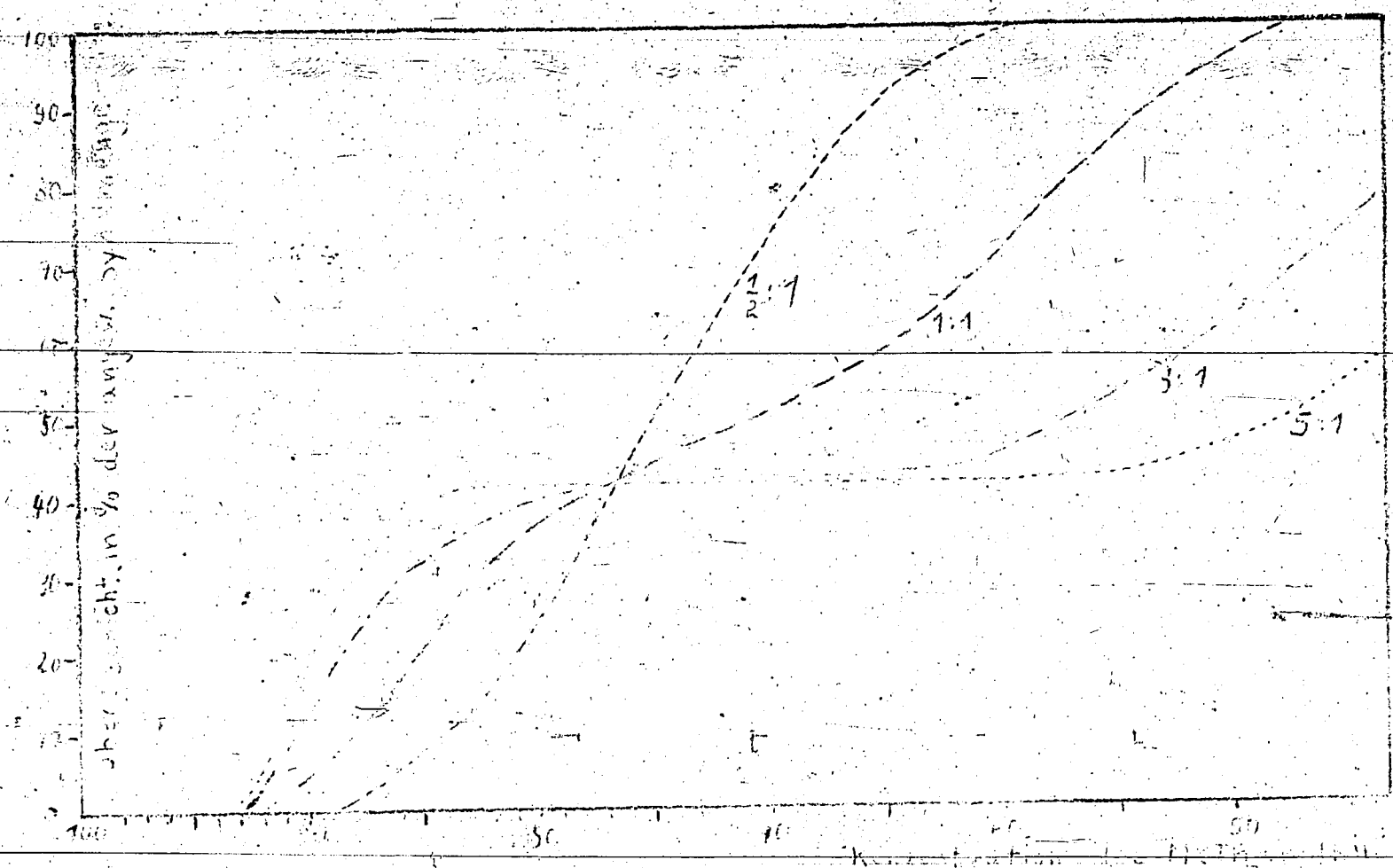
Diese ging zwischen 120 und 170° über und hatte einen Neutralölgehalt von 42 %, wie mittels der Borsäuremethode gefunden wurde.

Um beim anschließenden Trennen von Methanol, Wasser und Synolalkohol möglichst wenig Destillierbarkeit leisten zu müssen, wurde versucht, die Extraktion mit möglichst wenig Methanol vorzunehmen. Es wurde also 1 Teil Synolprodukt mit 1/2 Teil Methanol versetzt und nun portionsweise Wasser zugesetzt, bis sich 42 % des angewandten Synolproduktes als obere Schicht abgetrennt hatten. Es wurde dabei festgestellt, daß die Menge Ölschicht außerordentlich stark von der Konzentration des Methanols abhängt. Änderung der Konzentration um 1/2 % ergab im fraglichen Gebiet eine Änderung der Ölschichtmenge um 3 % und mehr. (Siehe hierzu die graphische Darstellung)

Es war bereits ein deutlicher Trenneffekt zu beobachten, insofern als die OH.-Zahl von 290 im Ausgangsprodukt auf 190 im abgeschiedenen Öl gesunkten war.

Aufgabe 820

Menge abgeschiedenes Öl in Abhängigkeit von Methanol-Konzentration und Verhältnis Methanol zu Öl.



Die Konzentration auf ½ % konstant halten zu müssen, ist natürlich technisch unmöglich, zumal sich das Synolprodukt in der Zusammensetzung immer etwas ändern wird, sodaß man immer eine andere Konzentration benötigt. Die Verhältnisse werden sofort günstiger, wenn man größere Mengen Methanol anwendet. Auf der graphischen Darstellung sind die abgeschiedenen Ölmengen in Abhängigkeit von der Konzentration des Methanols für die Mischungsverhältnisse Methanol zu Rohsynol ½ : 1; 1 : 1; 3 : 1 und 5 : 1 aufgetragen.

Man erkennet, daß die Abscheidung immer deutlicher in zwei Stufen erfolgt, je mehr Methanol angewandt wird. Bei großen Methanolmengen gibt es schließlich ein ziemlich breites Gebiet, innerhalb dessen sich die Ölmenge praktisch nicht verändert. Die hier ausgeschiedene Ölmenge beträgt etwa 42 % der Gesamtsynolmenge und enthält nur sehr wenig Alkohol.

Im Schnittpunkt der Kurven beträgt die OH.-Zahl des abgeschiedenen Öles bei dem Methanol-Synolverhältnis:

093

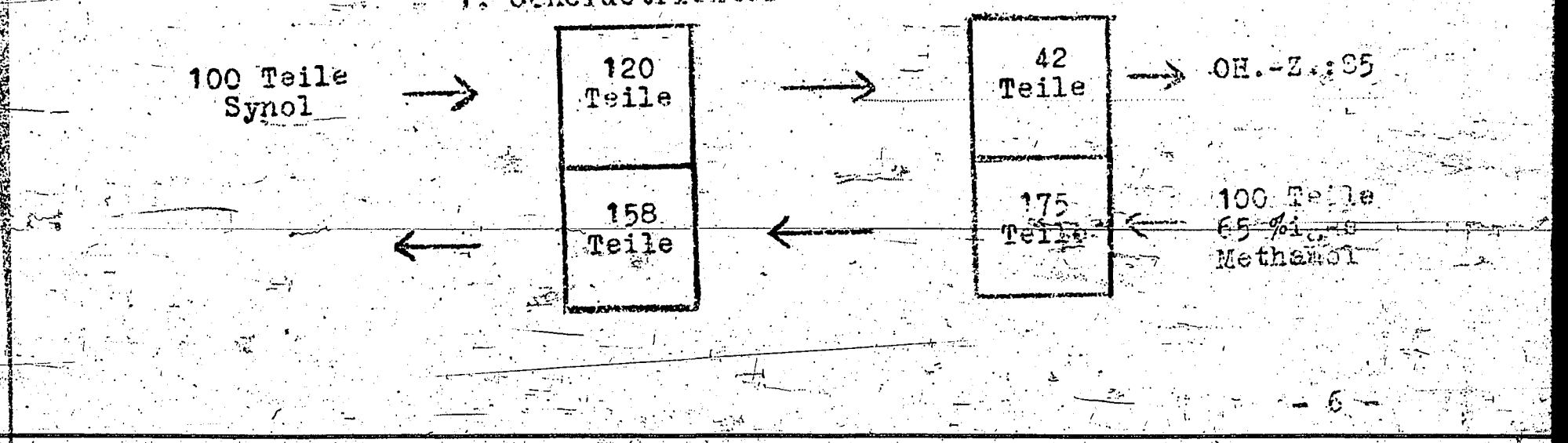
Aufgabe 820

½	: 1	: 190
1	: 1	: 118
3	: 1	: 32
5	: 1	: 13

Für die praktische Ausführung kommt noch hinzu, daß sich die Emulsion bei Anwendung einer größeren Methanolmenge viel rascher trennt.

Da man für eine Extraktion im Gleichstrom (z. B. Schütteltrichter) sehr große Mengen Methanol benötigt, um einen einigermaßen guten Trennefekt zu erzielen, wurde nunmehr versucht, die Extraktion im Gegenstrom durchzuführen. Hierzu diente zunächst ein 1,2 m langes und 8 cm weites mit Raschigringen gefülltes Rohr. Läßt man die Synolfraktion und 60 %iges Methanol im Verhältnis 1 : 1 durch dieses Rohr streichen, so werden die Flüssigkeitströpfchen, die anfänglich etwa 3 mm Durchmesser haben, bei der kleinen Belastung von 1 l je Std. im Laufe der Zeit immer kleiner, bis sie nach etwa 5 Stunden so klein werden, daß die ganze Säule von einer Emulsion erfüllt ist, die sich nicht mehr trennt, und man gezwungen ist, die Säule abzustellen. Läßt man die doppelte Menge 60 %iges Methanol zufließen, so trennen sich die Tröpfchen einigermaßen ordentlich ab, doch ist der Effekt nicht viel besser, als beim Extrahieren im Gleichstrom, Die OH.-Zahl ist noch ~~immer~~ 50. Nur bei der praktisch nicht in Frage kommenden ganz geringen Belastung von 200 cm^3/h erhält man wesentlich niedere OH.-Zahlen (20). Das liegt wahrscheinlich daran, daß bei stärkerer Belastung die Flüssigkeitströpfchen die andere Flüssigkeit zu sehr durcheinanderwirbeln, sodaß das Konzentrationsgefälle gestört wird. Da zunächst das prinzipielle studiert werden sollte, wurde die Kolonnenextraktion nunmehr zunächst aufgegeben.

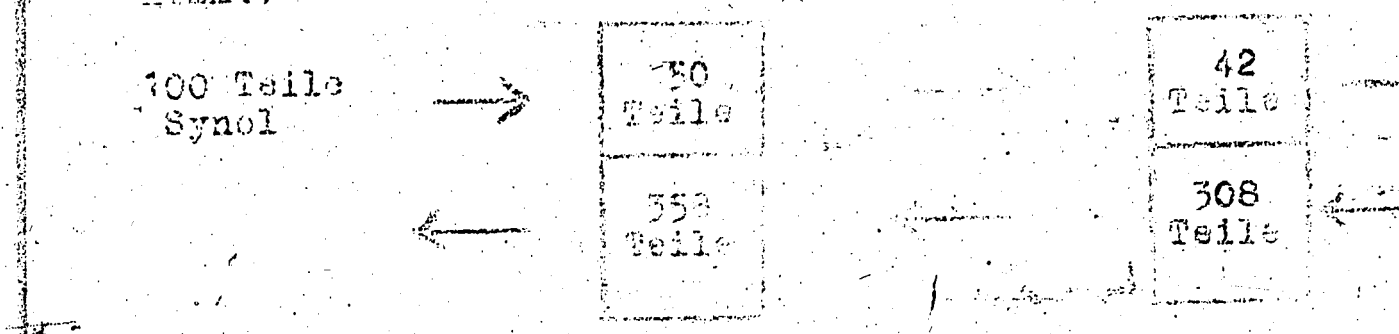
Es wurde nun versucht, durch stufenweise Extraktion im Gegenstrom zu besseren Ergebnissen zu gelangen. Zunächst wurde in zwei Stufen in zwei Scheidetrichtern gearbeitet, indem die obere Schicht immer vom 1. in den 2. und die untere Schicht vom 2. in den 1. Scheidetrichter gebracht wurde, und mit frischem Lösungsmittel, bzw. Synol zusammengebracht wurde. Nachdem man mehrere Male so verfahren ist, stellt sich ein Gleichgewixht ein. Nimmt man dazu 65 %iges Methanol und Synol in gleichen Mengen, so ergibt sich im Gleichgewicht folgendes Bild:



093

Beim, daß aus 100 Teilen Synol in der Gegenbeschichter sich eine [illegible] Menge obere Schicht abscheidet, als Frischsynol angewandt [illegible] vergrößert sich die obere Schicht auf 120 Teile. Man kann so natürlich nicht von einer wirklichen Extraktion sprechen. Die OH.-Zahl von 35 im "Neutralöl" [illegible], so daß man so nicht zum Ziel kommt.

Das Bild wird sofort anders, wenn man die dreifache Menge Methanol nimmt:



Jetzt zeigt das Neutralöl kaum noch eine OH.-Zahl von 1. Damit ist im Prinzip das Verfahren gefunden, nach dem die Extraktion zu betreiben wäre, wenn auch noch eine Menge ähnliche Versuche mit ähnlichen Bedingungen zur genauen Ermittlung angestellt werden.

Nunmehr wurde eine nach diesem Prinzip kontinuierlich arbeitende Apparatur gebaut, die in jeder Stufe aus einem Rührgefäß und einem Absitzbehälter bestand und bei der durch Pulsation die abgesetzten Flüssigkeiten in die nächste Stufe gepumpt wurden.

Die kleine Apparatur, die mit 2 l Synol/Methanol pro Stunde belastet werden konnte, arbeitete sehr gut und hatte nur den einen Nachteil, daß sie viel Wartung bedurfte. Deshalb soll jetzt eine neue Apparatur gebaut werden, die mit Zahnradpumpen arbeitet und deren Absitzbehälter nach dem Prinzip der Florentiner Flasche den Stand automatisch halten, sodaß dann [illegible] Wartung [illegible].

Die OH.-Zahl des Neutralöls bewegte sich zwischen 0 und 1. Bei der neuen Apparatur soll versucht werden, den gleichen Effekt durch Verwendung von 3 Stufen mit weniger [illegible] zu erreichen.

Das Methanol-Wasser-Synolalkohol-Gemisch wurde aufgearbeitet, indem das Methanol in einer guten Kolonne [illegible] wurde, worauf sich im Sumpf Wasser und [illegible] Alkohole abschieden. Nach dem Abtrennen des Wassers wurden die Alkohol destilliert. Da die Alkohole geradkettig sind, [illegible] beim Destillieren in einer großen Kolonne deutlich die Kp.-Sprünge von einem Alkohol zum anderen. Die gewonnenen Alkohole sind auf Grund der OH.-Zahl und des Siedepunktes, sowie auf Grund der Menge erhaltenen Neutralöls bei der Extraktion, sowie dessen OH.-Zahl mindestens [illegible] Mio. Wasser und Methanol können wieder vereinigt werden und nach Einstellung eines [illegible] von 65 % erneut eingesetzt werden.

[illegible] über die Temperatur- [illegible] der Extraktion sind noch [illegible].

Aufgabe B20

A) Herstellung von Fettalkoholsulfaten (Dr.Berg)

1. Kontinuierliche Sulfierung von Fettalkoholen

Es wurde mit Versuchen begonnen, die Sulfierung von Fettalkoholen kontinuierlich zu gestalten. Die Arbeitsweise war folgende:

Der Fettalkohol (Gemisch von Fettalkohol und Kohlenwasserstoff) wurde fortlaufend und gleichzeitig mit der stöchiometrischen Menge Chlorsulfonsäure in einen Rundkolben (1 l) eingeführt. Die gute Durchmischung erfolgte im Rundkolben durch einen schnell laufenden Rührer. Aus dem Kolben, der unten mit einem Schliffstutzen mit Kugelschliff versehen war, konnte das Reaktionsprodukt in dem Maße abgelassen werden, daß der Rundkolben stets zu etwa 1/3 mit Reaktionsprodukt gefüllt war. Die Entwicklung des Salzsäuregases fand im Rundkolben statt, der zur Absaugung der Salzsäure gekühlt wurde. Das entwickelte Salzsäuregas wurde aus dem Reaktionsgefäß abgeführt. Die Beendigung der Reaktion wurde durch Nachlassen der Entwicklung des Salzsäuregases erkannt. Die Salzsäure wurde durch eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne (1,20 m Höhe, 7 cm Durchmesser) geleitet. Das den Reaktionsraum verlassende Reaktionsprodukt wurde in einem Rundkolben gesammelt und zur vollständigen Entfernung der Salzsäure und des Schwefeltrioxyds mit Stickstoff in die Kolonne eingeleitet, der oben an der Kolonne mit Salzsäuregas beladen abgeführt wurde. Die Kolonne wurde mit Raschigringen gefüllt, damit [illegible] Salzsäure und eventuell mitgerissenes Schwefeltrioxyd [illegible] Natronlauge [illegible]

[illegible]

Versuchen begonnen, [illegible] kontinuierlich zu gestalten.
Als [illegible] wurde [illegible] der stöchiometrischen Menge
Die [illegible] wurde [illegible] einen Rundkolben (1 l) eingeführt. Diese
[illegible] (2 m Höhe, 7 cm Durchmesser) [illegible] Raschigringen
[illegible] Die Temperatur betrug [illegible]

2. [illegible]

[illegible]

die sich sehr gut reproduzieren ließen, sind als Unterlagen zur Abführung der Sulfierungswärme in größeren Anlagen hinreichend genau. Es wurde gefunden, daß mit einer Wärmeentwicklung von

15 - 20 Cal/Mol Alkohol

zu rechnen ist.

4. Ergebnisdiskussion

Die Versuche [illegible] wurden

Herstellung [illegible]

Die Ver[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
oxidier[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
S[illegible]
[illegible]

00941

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen.

Aufgabe : 920

Aufgabe : Weiterverarbeitung von Oxo- und Synol-Alkoholen

Bearbeiter: Reisinger, Berg, Mensel

2523-92
30/9.06

Stand vom 1. April 1943

Oberbaiern: Dr. Berg

1.) Sulfierung von Synol-Alkoholen und Herstellung von Waschmitteln

Aus Synol-Alkoholen wurden Waschpulver, die auf 40 % waschaktive Substanz eingestellt wurden, hergestellt. Es wurden Synol-Alkoholgemische C12 - C16, C17 - C18 und C14 - C18 sulfiert, die die Alkohole in solcher Verteilung enthielten, wie sie bei der Synthese anfallen. Die Alkohole wurden von Dr. Reisinger über den Toluolester isoliert. Die erhaltenen methanolisch-wäßrigen Alkoholsulfatlösungen mußten, da die Alkohole nicht vollständig frei von Kohlenwasserstoff waren, mit Benzin extrahiert werden. Durch Zusatz der entsprechenden Natriumsulfatmengen konnten die Alkoholsulfatlösungen auf dem Vakuumwalzentrockner zu Waschpulver verarbeitet werden. Die hergestellten Waschpulver wurden von Dr. Wolter ausgeprüft und wurden inzwischen innerhalb der I.G. bei der Firma als neues Waschmittel angemeldet.

2.) Herstellung von Cetylalkoholsulfaten aus reinen Oxo-Alkoholen

Versuche zur Darstellung von Cetylalkoholsulfat durch Verseifung von Cetylchlorsulfonat mit Natron- und Kalilauge führten dort- zu Produkten, die in großen Mengen Kalium- und Natriumsulfat enthielten. Die Verseifung von Cetylchlorsulfonat mit Chlorsulfonsäure erhaltenen Cetylalkohol mit Natron- und Kalilauge in Gegenwart von Äthylalkohol hergestellt. Die Produkte von Cetylalkohol und Alkalilauge enthielten wurden als hergestellt. Die Cetylalkoholsulfate wurden zu Waschmitteln verarbeitet. Trotz ihrer schwierigen Herstellung scheinen diese Alkoholsulfate für Waschzwecke gut geeignet zu sein. Die Verhältnisse sind noch nicht übersichtlich genug, um ein abschließendes Urteil über die reinen Natriumalkylsulfate abgeben zu können. Ein abschließendes Urteil läßt sich aber noch nicht geben.

3.) Herstellung von Isobutylalkoholsulfaten durch Verseifung (Dr. Reisinger)

Die Verseifung von Isobutylalkoholsulfatlösungen in isobutylalkoholischer Lösung mit Kalziumchlorid ergab nur geringe Ausbeuten an Kalziumsulfat. Diese sollten, da sie schwer auswaschbar sind, vermieden werden. Einwandfreies Isobutylalkoholsulfat wird demnächst in größerer Menge hergestellt werden.

4.) Herstellung von Fettalkoholsulfaten aus Oxo- und Synol-Alkoholen

Um größere Mengen an Oxo- und Synolalkoholen herstellen, wurden größere Ansätze von Oxo-Alkoholen und Synol-Alkoholen in Mengen von 494 kg in einem rotierenden Autoklaven mit Natronlauge verseift. Die Umsetzung erfolgte wesentlich schneller als bei den niedrigermolekularen Isobutylalkoholen. Die Ursache liegt wohl in der im Autoklaven nicht ausreichenden Durchmischung, die sich

bei den schwerer umsetzbaren höhermolekularen Alkoholen viel mehr auswirkt. Durch die lange Verweilzeit der Alkohole bei der hohen Umsetzungstemperatur waren die OH-Zahlen der durch Ausblasen mit Dampf erhaltenen Neutralöle infolge Zersetzung der Alkohole niedrig. Die in Me 494 vorhandene Anlage zur Entfernung des Neutralöles erwies sich völlig unzureichend, um die ebenfalls hochmolekularen Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Der Neutralölgehalt der anfallenden Fettsäuren betrug zum Teil noch 50 %.

Da die in Me 494 erhaltenen Seifenlösungen durch den hohen Gehalt an freiem Ätzalkali, der zum Teil auf den für die Verschmelzung notwendigen Überschuß an Ätznatron und auch auf den schlechten Umsatz zurückzuführen ist, nicht unmittelbar extrahiert werden konnten (Aussalzung der Seifen), wurden die Fettsäuren in Me 244 mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und nach Verseifung mit der entsprechenden Menge Ätznatron durch Extraktion der methanolisch-wäßrigen Seifenlösungen mit Benzin vom Neutralöl befreit. Die Versuche sind noch im Gange.

Bearbeiter: Dr.Reisinger

Am 30.3.1941 wurde von der Arbeitsgruppe "Synol-Versuche" eine Übersichtstabelle über die Zusammensetzung einer normalen Syntheseanfalles niedergelegt. Dieser Anfall entstammt einer dem damaligen Stand der Kenntnisse entsprechenden normal geleiteten Synthese.

Bevor nunmehr auch eine entsprechende Übersichtstabelle des Produktes aus dem "Kreislaufverfahren" gebracht und diskutiert werden soll, soll im Folgenden noch einmal kurz auf die Art der Abscheidung der beiden Verfahren eingegangen werden:

In beiden Fällen unterscheidet man folgende Anfälle:

1.) Hochsiedender Teil des Primäröles ("Kontakt-Träufelprodukt")	Abscheidung:	Unmittelbar hinter dem Ofen, in auf 120 - 130°C gehaltenem 1. Abscheider
2.) Tiefsiedender Teil des Primäröles ("Kaltabscheiderprodukt")	" :	In einem auf 20°C gehaltenem 2. Abscheider
3.) Reaktionswasser	" :	Wie bei 2.) in dem gleichen Abscheider
4.) Gasol + A-Kohleöl	" :	In einer A-Kohle-Adsorptionsanlage. Erfassung der Produkte durch per. Ausdämpfen.
5.) Abgas	" :	Keine Erfassung, nur gasanalytische Überwachung

Bei einer Fahrweise in "geradem Durchgang" war es aus technischen Gründen bisher kaum möglich, die Anfälle unter 1.) und 2.) für sich getrennt aus den Abscheidern zu entspannen. Vielmehr wurde das Abstreifen so gehandhabt, daß die öligen und wäßrigen Produkte aus den beiden Abscheidern 1 und 2 nacheinander in einen auf 60 - 70°C vorgeheizten 3. Abscheider auf Atmosphärendruck entspannt wurden, worin sie sich - (was die öligen Anfälle anbelangt) - mischten und in 2 Schichten - einer wäßrigen unteren und einer öligen oberen - daraus abgezogen werden konnten. Beim Kreislaufverfahren hingegen konnten normalerweise

die Anfälle 1 und 2 für sich getrennt abgeschieden werden.

Die erste eingehende Großuntersuchung eines Syntheseproduktes aus dem Kreislaufverfahren betraf den Anfall des Ofens 20/4 vom 24.2.1943 nach einer Laufzeit von 20 Tagen. Es gelangte ein Gemisch der Anfälle 1,2 und 4 im Verhältnis ihres mengenmäßigen Anfalles zur Aufarbeitung. Bevor auf diese selbst eingegangen wird, sollen zunächst einmal die beiden Versuche bilanzmäßig nebeneinandergestellt werden, von denen eingehende Gesamtuntersuchungen der Anfälle ausgeführt wurden (vgl. Tabelle 1). Hierbei ergibt sich zunächst, daß die Produktausbeuten je Ncbm umgesetztes Gas annähernd gleich sind. Man wird aber hervorheben müssen, daß beim Kreislaufverfahren die Anfälle: "Gasol und Überdach" im Verhältnis zu den flüssigen Anfällen geringer sind, d. h. günstiger liegen. Ebenso liegt der CO_2-Spiegel im Kreislaufgas niedriger, d. h. günstiger. Die Gegenüberstellung der beiden Versuche soll - weil diese nicht ganz vergleichbar - lediglich eine Kenntlichmachung der Unterschiede und nicht etwa ein Vergleich im strengen Sinne bedeuten.

Die Aufarbeitung des Primäröles aus dem Kreislaufversuche20/4 (Anfall vom 24.2.1943)

Die Aufarbeitung erfolgte nach der bereits früher ausgearbeiteten und bereits bekannten Arbeitsweise. Das Produkt wurde zunächst sorgfältig entsäuert, entestert (verseift), anschließend einer rektifizierenden Destillation unterworfen und hierbei in Siedebänder von ca. 20° Bandbreite zerlegt.

Die einzelnen Siedebänder wurden auf die übliche Weise einer genauen analytischen Untersuchung unterworfen, wobei sich ihre Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Gehalte an sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester, sowie hinsichtlich ihrer Gehalte an Kohlenwasserstoffen wie Olefine und Paraffine ergab. In Figur I ist diese Zusammensetzung anschaulich wiedergegeben.

Zu dieser Darstellung der Primärölzusammensetzung eines normalen Synolsyntheseversuches mit Gasumwälzung und Zwischen-Kaltabscheidung ist zunächst ganz allgemein zu bemerken, daß auch hierbei die Summe der sauerstoffhaltigen Verbindungen in allen Fraktionen ungefähr eine konstante Größe von etwa 70 - 80 % ausmacht. Auch hierbei ist - wie früher beim geraden Durchgang - eine leicht zunehmende Tendenz der Gehalte an Carbonylverbindungen mit steigendem Siedebereich zu beachten. Hinsichtlich der Alkoholgehalte ist eine unwesentliche Erhöhung im Vergleich zu dem in der Tabelle vom 20.3.1941 (Versuch 12/3) niedergelegten Synolsyntheseversuch mit geradem Gasdurchgang festzustellen. Sehr beachtlich ist allerdings, - was aus Figur I nicht hervorgeht, da sie mit einer Siedegrenze von 363°C abschließt - daß die hoher Alkoholgehalte oberhalb dieser Siedegrenze mit höherwerdenden Temperaturbereichen wesentlich langsamer abfallen, als dies bei dem gegenübergestellten Versuch 12/3 mit geradem Gasdurchgang der Fall war. Dies ist umso sicherer, als wir nunmehr in der Lage sind, auch in den höchstsiedenden Anteilen noch einwandfreie Hydroxylzahlen bestimmen zu können. Die Untersuchung der Siedebereiche oberhalb 363°C in diesem Sinne wird im nächsten Bericht referiert werden.

Hinsichtlich der Alkoholgehalte in den unter 107°C liegenden Siedebändern sei bemerkt, daß sie nicht die im Reaktionswasser enthaltenen Alkohole C_1 - C_4 umschließen. Was die über 100 % ansteigenden Summen der Gehalte an sauerstoffhaltigen Verbindungen und Olefinen in den

Siedebereichen oberhalb 328°C anbelangt, so sei auf bereits in früheren Berichten gemachte Ausführungen hingewiesen. Es ist nunmehr als sicher zu betrachten, daß kleine Mengen - weniger als 5 % - der Alkohole ungesättigt sind, die sowohl bei der Olefin- als auch bei der Alkoholbestimmung analytisch erfaßt werden und somit Stoffbilanzen verursachen, bei denen die Summen der Einzelkomponenten höher als 100 % liegen.

Zuletzt sei auf die nunmehr mit Sicherheit bei allen derartigen Untersuchungen immer von neuem zu beobachtende Senkung des Alkoholgehaltes in einem der Siedebänder zwischen 160 und 200°C (vgl. Figur II, Siedeband 166 - 187°!) hingewiesen. Diese Senkung ist eine durchaus reale Beobachtung und wird nicht etwa durch fehlerhafte Messungen vorgetäuscht. Sie wird durch eine beträchtliche Divergenz der Kurven, die die Dampfdrucke als Funktion der Temperatur in logerithmischer Darstellung bei Alkoholen und Kohlenwasserstoffen darstellen, verursacht und hat ihre letzte Ursache in der Assoziation der Alkohole. Beim Umstellen auf Vakuum ist zwischen den Kohlenwasserstoffen und den Alkoholen der nächsthöheren Fraktion, bezogen auf 760 mm Hg, die unter normalen Druckverhältnissen gleichhoch sieden würden, eine Siedelücke entstanden und zwar derart, daß nunmehr die Alkohole höher sieden. Diese Beobachtung hat ihren Niederschlag in eine Neuanmeldung gefunden. Diese Erscheinung sowie die Abhängigkeit der Alkoholgehalte von den Siedepunkten unendlich kleiner Siedeintervalle ist in Figur II für die Alkohole, in Figur III, wo sie sich in den Olefingehalten wiederspiegelt, verdeutlicht.

Siedeverhalten eines Anfalles Primäröl aus dem Kreislaufversuch 20/4 (Anfall vom 24.2.1943)

Das Siedeverhalten eines Primärölanfalles, wie er bei dem Kreislaufverfahren gewonnen wird, ist aus Figur IV ersichtlich. Die Kurve a.) (obere Kurve) weist eine ziemlich gleichmäßig abnehmende Steigungstendenz auf, und man erhält bei einer Siedegrenze von 363°C einen Rückstand von 21,7 %.

Stellt man diesen Verlauf demjenigen des Siedeverhaltens eines Primäröles aus dem Gegenversuch (Versuch 12/3) bei geradem Durchgang gegenüber, so stellt man fest, daß letzteres nicht unbeträchtlich höher siedend ist, Kurve b.). Dies kommt auch in folgenden Zahlen zum Ausdruck:

	Kreislauf-Verfahren Versuch 20/4	Gerader Durchgang Versuch 12/3
Fraktion -230°	61 %	47 %
" -350°	18 %	19 %
" 350°	21 %	34 %

Die Zahlen weisen ferner auf, daß der für den Waschmittelsektor interessierende Siedebereich von 230 - 350° bei beiden Gegenversuchen praktisch gleich geblieben ist.

Tabelle I

Gegenüberstellung der beiden Standartversuche deren Anfälle zur Großaufarbeitung gelangten

		Gerader Durchgang	Kreislauf
Ofen u. Versuchsnummer:		12/3 (Bilanz v.25.9.-5.10.40)	20/4 (Bilanz v.24.2.43)
Ofen-Konstruktion:		Röhrenofen	Außenkontakt-Röhrenofen
Anzahl der Rohre:		301 ϕ 14 mm	14 mm Rohrabstand
Kontakt:		W.K. 1V	W.K. 17
Korngröße:		1 - 2 mm	0,3 - 1,0 mm
Kontaktvolumen:		93,0 Ltr.	15,8 Ltr.
Red.-Bedingungen:		H_2/420°C/40 Tage 1 : 1000	H_2/430°C/1 : 2000/55 Std.
		nachr.m.H_2/900 Ltr./Std./350°C	
Schichthöhe:		2 mtr.	1 mtr.
Gasart:		O.W.Gas	O.W.Gas
Eing.-Belastung:		1 : 400	1 : 350
Ums.-Belastung:		1 : 259	1 : 160
Kontraktion:		ca. 40,0 %	ca. 53,0 %
CO_2-Spiegel und Endgas:		" 30,0 %	" 10,0 %
Druck:		24,0 atü	25,0 atü
Temp.:		203°C	183°C
von dem nicht in die org. Produkte eingebauten O_2 des CO werden ausgeschieden	CO_2	60,0 %	7,0 %
	H_2O	12,8 %	41,0 %
vom umges.Gas wird zu Methan umgesetzt		17,0 %	9,3 %

Ausbeuten (auf 66,6 Nobm. umges. Gas berechnet)

Heißabscheider:	-.-.-		0,690 kg	
Kaltabscheider:	1) 5,140 kg	Fl.Anfall=7,50 kg	1) 5,570 kg	Fl.Anfall=9,370 kg
A.-Kohleöl:	1) 1,400 kg	Gasol u. Überd. =2,682 "	1) 1,160 kg	Gasol u. Überd. =1,245 kg
Gasol:	2) 1,456 kg	=26,3% d.Ges.Anf.	2) 0,335 kg	= 11,7 % d.Ges.Anf.
Überdach:	2) 1,226 kg	=152,89 g/Nobm umges.Gas	2) 0,910 kg	=159,4 g/Nobm umges.Gas
A.-Kohlenwasserlöslicheres:	1) 0,103 kg		1) 0,210 kg	
Reaktionsw.	3,340 kg		12,620 kg	
org. Bestandteile				
org.Bestandteile darin:	1) 0,862 kg = 25,8 % des Reaktionswasseranfalles		1,140 kg = 13,8 % des Reaktionswasseranfalles	

Die mit 1) bezeichneten Zahlen summieren sich zum Flüssiganfall

Die mit 2) bezeichneten Zahlen summieren sich zum Gasol und Überdach

gez.Meusel Rimmer Mrz

0941

0941

Fig. I

Zusammensetzung eines Synolflüssig produktes aus einem Kreislaufversuch mit Zwischen Kaltabscheidung, Ofen 2014, Anfall vom 24.2.43

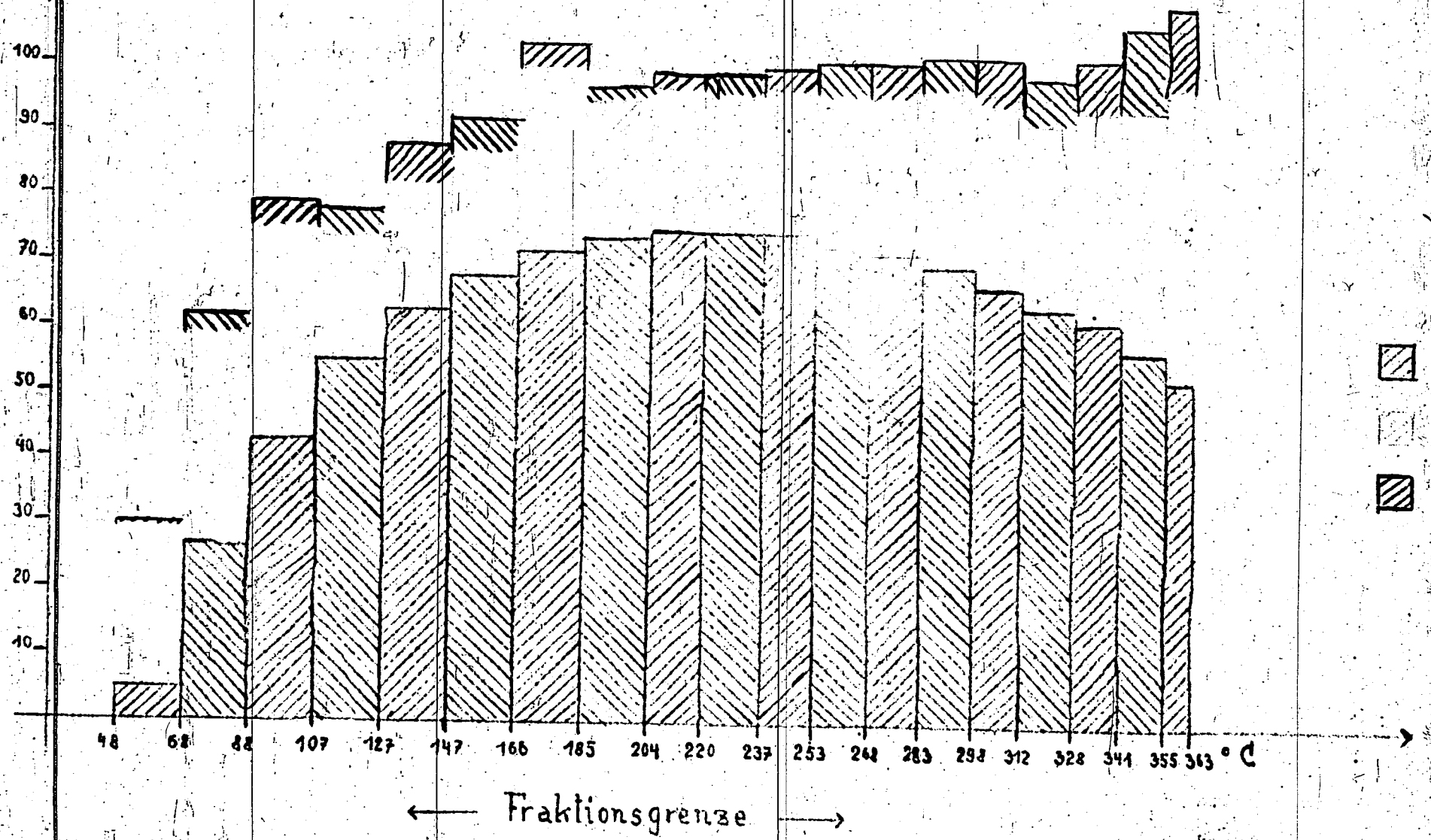
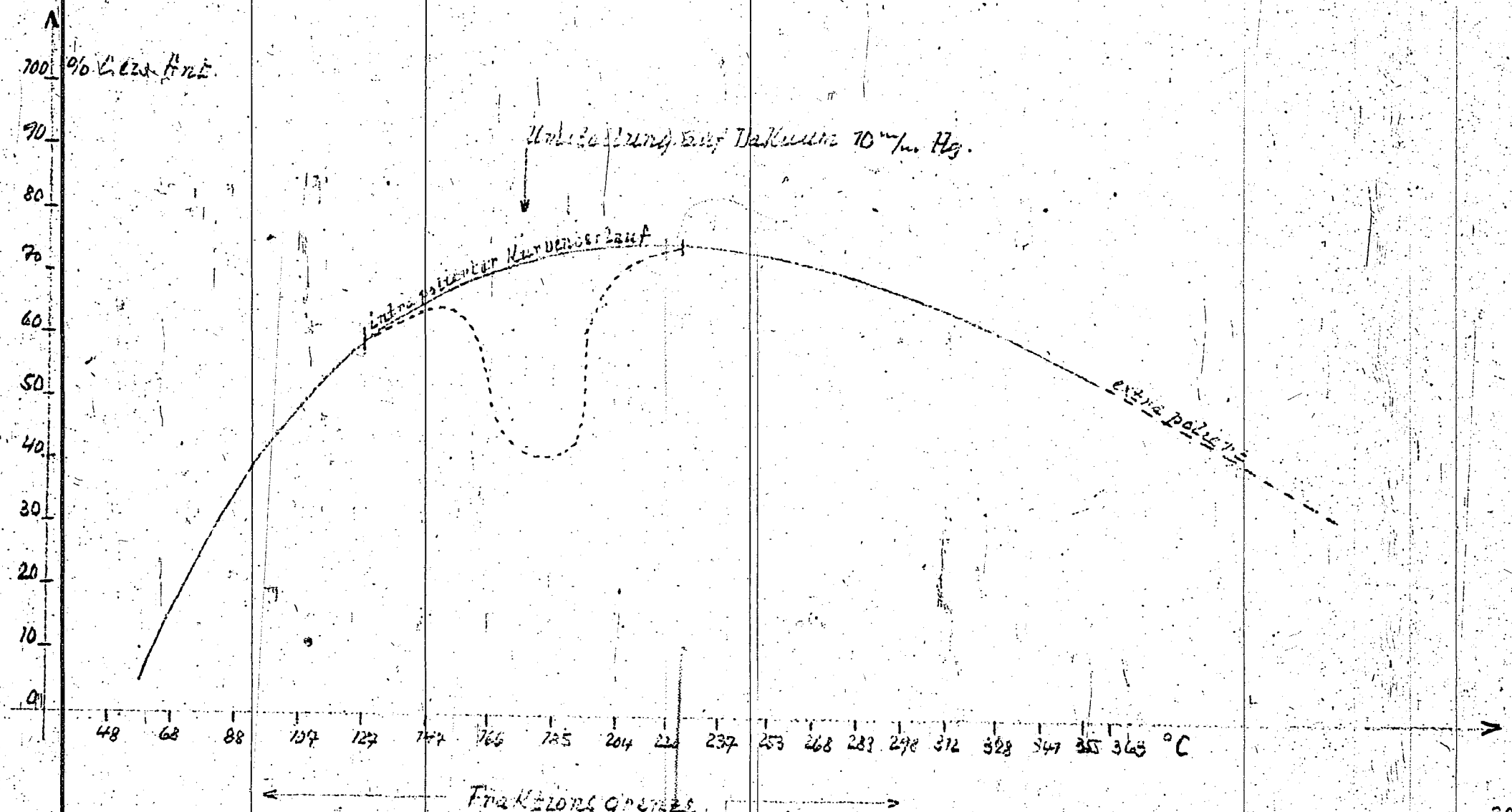


Fig. II.

Abhängigkeit der Alkoholgehalte von den Siedepunkten der Fraktionen

Sybol Kreislaufmaterial 20/4, Anfall vom 24.2.43



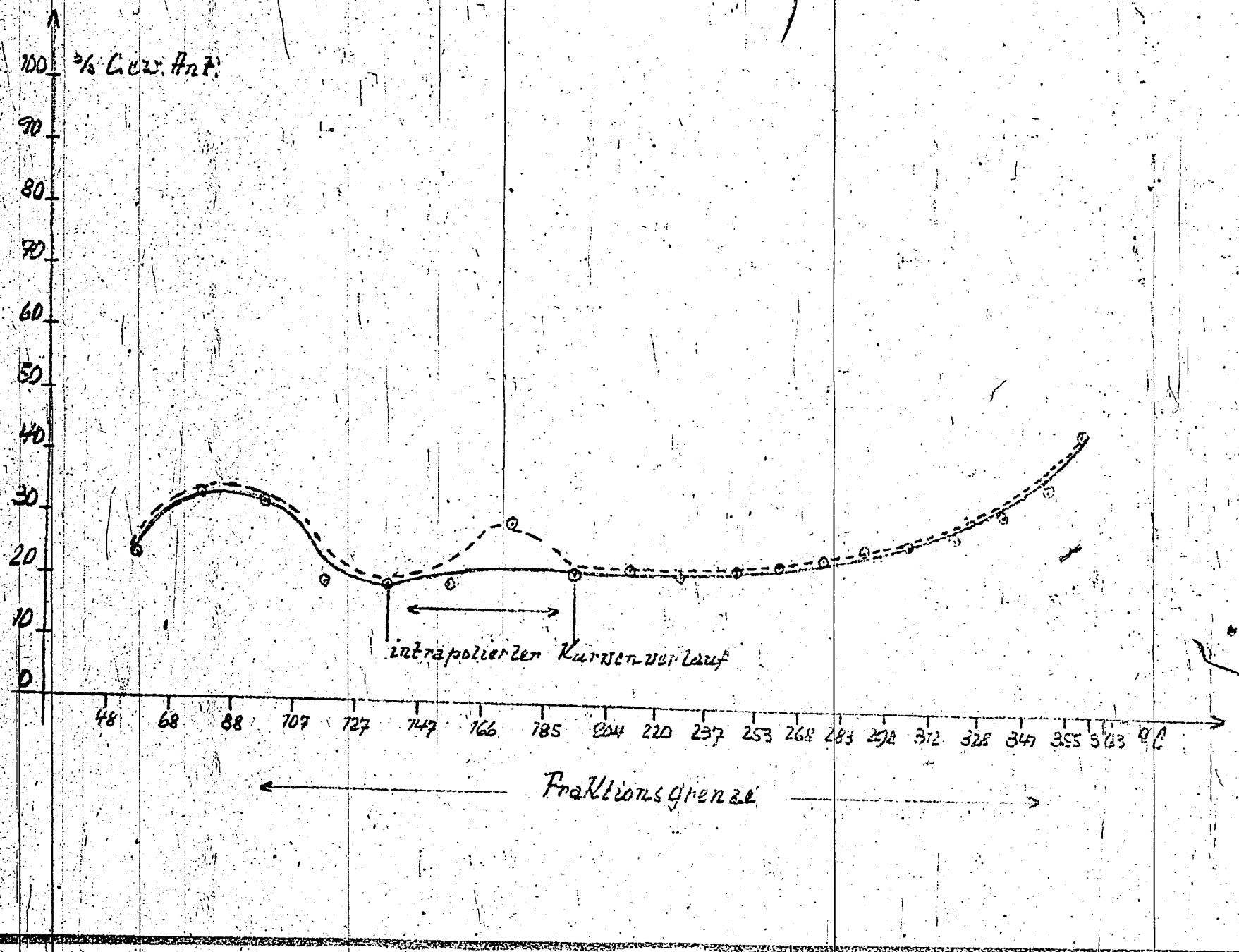
0094

Fig. III

Abhängigkeit der Olefingehalte von dem Siedepunkt der Fraktionen

Synol Kreislaufversuch 20/4, Anfall vom 24.2.43

⊙ = gefundene Werte



30.4.43

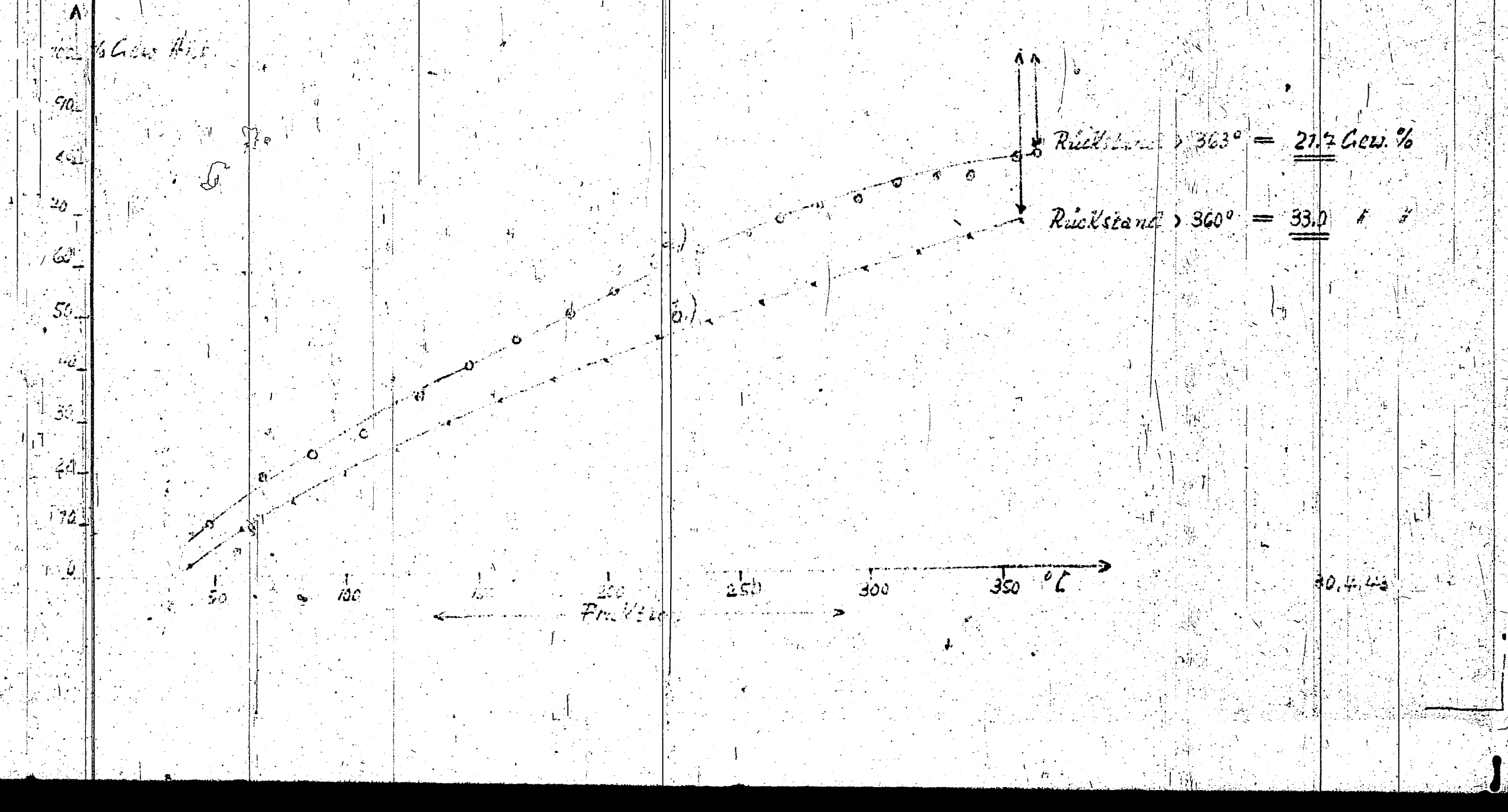
0941

Tab. IV

Vergleich der Lad. Kerosol. zweier synthetischer Produkte

a.) Synthesebenzin-Versuch 2014, Anfall vom 24.8. - 4.9.40

b.) Synthesebenzin-Versuch mit gemischtem Umlaufgang, Ofen 12/2, Anfall vom 25.9. - 5.10.40



Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf
nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen

Lo/Bch

Aufgabe : 820

Aufgabe : Weiterverarbeitung von Oxo- und Synolalkoholen

Bearbeiter: Reisinger, Berg, Meusel, Ballaus

2523-93
30/9.06

Stand am 1. Februar 1943

A. Sulfierung von Alkoholen (Dr. Berg)

1.) Versuche in Me 244

Die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe von der methanolischen wäßrigen Alkoholsulfatlösung und die Extraktion dieser Lösung mit Benzin wurde bei erhöhter Temperatur (40 - 50°C) durchgeführt. Es war dadurch möglich, die Konzentration der Alkoholsulfatlösung beträchtlich zu erhöhen. Bei einem C12 - C17-Oxoalkoholgemisch aus Krackolefin konnte der Gehalt an Alkoholsulfat von 10 auf 20 % erhöht werden. Die konzentrierteren Lösungen besitzen aber ein größeres Lösungsvermögen für Kohlenwasserstoffe. Die Extraktion wurde in der gleichen Weise, wie im Tätigkeitsbericht vom 1.10.42 beschrieben, durchgeführt jedoch bei 50°C und mit einem Verhältnis Benzin : Alkoholsulfatlösung = 1 : 1. Trotzdem erfolgte die Extraktion nicht so weitgehend wie bei 10 %igen Lösungen bei einem Verhältnis Benzin : Alkoholsulfatlösung = 1 : 2. Der Neutralölgehalt im getrockneten Alkoholsulfat betrug noch 3 - 4 %. Bei einer kontinuierlichen Gegenstromextraktion dürfte die Extraktion befriedigend verlaufen.

Die Eindampfversuche in der Schlange (Dr. Ebel) wurden nicht weitergeführt. Es wurde mit Versuchen begonnen, die Herstellung von Waschpulvern so zu gestalten, daß das Methanol aus der methanolisch-wäßrigen Alkoholsulfatlösung nur so weit abdestilliert wird, daß die Destillation ohne wesentliches Schäumen erfolgt. In den eingeengten Lösungen ist der Gehalt an Alkoholsulfat auf das 1,5 - 2-fache angestiegen. Die Bestimmung der eingeengten Lösungen auf Methanolgehalt wird von Herrn Dr. Eckhardt durchgeführt. Zur Herstellung von Waschpulver wurden die unkonzentrierten Lösungen mit Natriumsulfat versetzt und auf dem Walzentrockner getrocknet.

Die Sulfierungsversuche mit Oxoalkoholen aus rum. Krackgasöl wurden beendet. Es wurde ein mit Natriumsulfat gestrecktes aus ca. 40 % waschaktive Substanz bestehendes Waschpulver hergestellt.

Es wurden Cetylalkoholsulfate in größeren Ansätzen hergestellt. Auffallend war die schwerere Löslichkeit dieser Alkoholsulfate gegenüber den Oxoalkoholsulfaten aus Krackolefin. Letztere sind allgemein schwerer löslich als entsprechende Oxoalkoholsulfate aus rum. Krackgasöl. Diese Unterschiede sind auf die verschiedene Konstitution der Alkohole zurückzuführen. Für die Herstellung von Stückseife ist aber die Löslichkeit auch der Cetylalkoholsulfate noch zu groß.

2.) Versuche in Leuna

Nach D.R.P. 23 533 soll die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe vom Sulfierungsprodukt eines Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemisches mit Chlorsulfonsäure nach Überführung in die Salze mit organischen Basen in Abwesenheit von Wasser möglich sein (Tätigkeitsbericht vom 1.10.1942). Dabei entstehen flüssige abtrennbare Alkoholsulfate. Es sollte nun versucht werden, die Abtrennung der Kohlenwasserstoffe nach Überführung der Ammoniumalkoholsulfate durchzuführen. Eine unmittelbare Abtrennung

konnte jedoch infolge der dicken pastenförmigen Konsistenz der Ammonalkoholsulfate nicht durchgeführt werden. Es wurde daher versucht, die Ammonsalze in flüssigem Ammoniak zu lösen und von den Kohlenwasserstoffen abzutrennen. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Kohlenwasserstoffe in flüssigem Ammoniak auch etwas löslich sind. Die Versuche wurden deshalb abgebrochen.

b) Herstellung von Erdalkalialkoholsulfaten

Es wurden die Ca- und Mg-Salze von C8, C10- und C14-Oxoalkoholen hergestellt. Die Herstellung erfolgte durch Sulfierung von reinen Oxoalkoholen und durch anschließende Neutralisation in einer Aufschlämmung der Oxyde bzw. Carbonate der Erdalkalien in Wasser unter Rühren. Die Neutralisation erfolgt nicht so glatt wie mit Ätznatron. Die Erdalkalisulfate sind beträchtlich schwerer löslich als die Natriumalkoholsulfate. Dies ist besonders bei den Ca-Salzen der Fall. Eine Herstellung von Erdalkalialkoholsulfatlösungen, besonders der Alkohole mit größerer C-Zahl und eine Extraktion derselben, ist aus diesem Grunde nicht durchführbar und damit der Einsatz von kohlenwasserstoffhaltigen Alkoholen in die Sulfierung zur Herstellung von Erdalkalialkoholsulfaten nicht möglich. Es wurde daher mit Versuchen begonnen, durch Konvertierung der Natriumalkoholsulfate mit wasserfreiem Kalzium-chlorid in alkoholischen Lösungen in entsprechender Weise, wie dies mit den Mersolaten durchgeführt wird (Dr.Krajewski), zu Erdalkalialkoholsulfaten zu gelangen.

Spaltrückstandsbestimmung (Dr.Kessel)

Nachdem bei der Esterhydrierung mit Methanolabhydrierungskontakt gute Ergebnisse erhalten worden waren, mußten nun Spaltrückstände über diesen Kontakt in Kesselfallversuchen (Bergius-Pier Erdölchemie) hydriert werden. Weil die Ölverseifungen nicht bis auf den Schmelzpunkt des Stearinsäure (110°) erhitzt werden können, so sollte so gearbeitet werden, daß eine möglichst große Aufheizung erreicht wird, damit aber die Alkohole erhalten bleiben.

Bei der Bestimmung der OH-Zahl nach Verley und Bölsing (B 34/339) fällt der Spaltrückstand beim Zersetzen der Reaktionsmischung mit Wasser aus und schließt Stearinsäure ein. Darum wurde zunächst eine von Dr.Eckhardt ausgearbeitete Methode angewandt, bei der das Chromylchlorid mit Alkohol umgesetzt wird und das Chromylchlorid-Alkoholgemisch in Wasser gegossen wird.

Es wurde gefunden, daß man die Substanz bis zu einem gewissen Grade verseifen kann, ohne daß der Alkohol zersetzt wird. In gewissem Grade die OH-Zahl infolge Esterhydrierung noch erhöht.

Da wiederholt Verseifungen in der Aufheizung erfolgten, sollen zunächst die Ölverseifungszahlen auf Naphthensäureneutralisation festgestellt

werden, sodaß dann das Synolprodukt ohne Lösungsmittel gefahren werden kann.

Ätherherstellung

Glycerin und Trimethyloläthan ließen sich nicht mit Aluminiumalkoholaten verätherm. Es entstand vielmehr aus Glycerin Polyglycerine und aus Trimethyloläthan im wesentlichen nicht näher untersuchte gasförmige Produkte.

Es wurden weitere Versuche angestellt, nur durch Veränderung der Bedingungen die Ausbeute an Äthern zu erhöhen.

Bezogen auf den Umsatz konnten fast 70 % auf den Einsatz fast 50 % an Äther erhalten werden.

Esterhydrierung

Esterhaltige Michael- und Synolprodukte wurden in Rieselphase über Kontakt Nr. 1930 hydriert. Es konnte erreicht werden, daß dieser Kontakt 4 Wochen lang, ohne abzuklingen, bei 285°C und 2-facher Belastung mit 90 - 95 % Ausbeute die enthaltenen Ester in je 2 Alkohole überführt, die bereits vorhandenen Alkohole nicht angreift und nur 40 - 60 % der enthaltenen Olefine aufhydriert.

Geruchsverbesserung von Synolalkoholen

Unangehehm riechende Synolfraktionen wurden durch vorsichtige Nachhydrierung mit dem Methanolnachhydrierungskontakt im Geruch wesentlich verbessert, während die OH-Zahl erhalten blieb.

Reinste Synolalkohole

Einer Verwendung von Synolalkoholen in der photographischen Industrie steht entgegen, daß sie noch eine geringe Menge an reduzierenden ~~Stf~~ Stoffen enthalten, sodaß sie dem Silbertest nicht standhalten. Diese Alkohole konnten mit Fischerkontakt so nachhydriert werden, daß sie dem Silbertest standhalten, die OH-Zahl aber nicht sinkt.

Proben wurden an die Filmfabrik Wolfen gesandt.

Nachhydrierung von schwefelhaltigen oxierten rumänischen Krackolefinen

Schwefelhaltiges rumänisches Krackolefin wurde in Me 458a oxiert und mit Ruhrchemiekontakt hydriert.

Infolge Vergiftung des Kontaktes durch Schwefel besaß das Reaktionsprodukt neben einer OH-Zahl von 43 noch eine Carbonylzahl von 14 und eine Verseifungszahl von 14.

Dieses Produkt wurde in Kammer Ia Me 333a mit Kontakt Nr. 318 nachhydriert.

Bei 190° wurde der gesamte Aldehyd und etwa 1/3 des Esters in Alkohol verwandelt, während der restliche Ester als solcher erhalten blieb. Bei höherer Temperatur wurde zwar der Ester weitergehend gespalten, gleichzeitig aber sank die OH-Zahl, weil bereits ein Teil des Alkohols zum Kohlenwasserstoff hydriert wurde. Für die Esterhydrierung ist also Wolfram-nickelsulfid-Kontakt nicht geeignet, während andererseits der Methanolnachhydrierungskontakt wegen der Schwefelempfindlichkeit nicht herangezogen werden kann.

Herstellung von Olefinen

Eine Lösung von Schwefel in Menasin wurde in ein auf 300 - 500° erhitztes Rohr eingetropft, wobei sich in der Dampfphase H_2S abspaltet. Die Verweilzeit in der heißen Zone wurde sehr kurz gehalten. Das Reaktionsprodukt bestand jedoch im wesentlichen aus Merkaptanen oder gesättigten Alkylierungsprodukten von Olefinen und bei höherer Temperatur aus ungesättigten Krackprodukten. Durch Dehydrierung entstandene Olefine wurden nur sehr wenig gefunden. Auch Anwendung verschiedener Kontakte änderte das Bild nicht wesentlich. Die Versuche wurden abgebrochen, ohne daß es möglich ist, ein abschließendes Urteil zu fällen.

Produktstudien

Schwedisches Schieferöl wurde oxiert und die Alkohole über den Borsäureester abgetrennt.

Esterherstellung

Für Tischtschenko-Cannizzaro-Reaktion, die als Katalysator Aluminiumalkoholate braucht, wurde Ca-alkoholat und Zn-alkoholat als Polymerisator ausprobiert, die einen viel kleineren, aber doch merklichen Effekt geben.

Saure Veresterung in Gegenwart von A-Kohle (Dr. Ballaus)

Aus Oxalylchlorid und C12-Oxoalkohol wurde das Halbesterchlorid erhalten, ebenso aus Thionylchlorid und C12-Oxoalkohol. Hierbei Veresterung verläuft ähnlich wie die mit Phosgen, es wurden beide Fällen 100 % des angewandten Alkohols (bei -20-40°) verestert. Die weitere Veresterung mit Phenol erfordert höhere Temperaturen, so konnte z.B. das C14-Oxalsäurehalbesterchlorid erst bei +30° mit Phenol umgesetzt werden und mußte zur Beendigung auf 90 - 140° erhitzt werden. Brenzcatechin reagiert mit C10-Chlorameisensäureester mit merklicher Geschwindigkeit erst bei 80 - 90°, während Phthalylchlorid mit C12-Oxoalkohol bereits bei 20 - 30° reagiert, sind zur Umsetzung des gebildeten Halbesterchlorides mit Phenol 90 - 110° nötig. Es ergab sich also, daß aus Säurechloriden und aliphatischen Alkoholen die Halbesterchloride bei tiefer Temperatur fast quantitativ gebildet werden, während die weitere Veresterung des schwach sauren Phenols höhere Temperaturen und Entfernung des gebildeten HCl durch einen Stickstoffstrom erfordert. Als Kontakt wurde sowohl A-Kohle, als auch eine mit ca. 5 % AgCl beladene und bei 150° getrocknete A-Kohle verwendet. Diese ist weit aktiver, und es konnte damit aus Mersol H und Phenol bereits bei 50° HCl abgespalten werden, doch aktiviert die A-Kohle auch bei diesen Temperaturen die Abspaltung von SO2.

Alkoholate

Alkoholate von Na, Ca und Al wurden hergestellt. Die Geschwindigkeit der Alkoholatbildung nimmt mit der Kettenlänge ab, es ist wegen der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit fast unmöglich, aus einem C18-Alkohol ein reines Alkoholat herzustellen. Die Herstellung der Alkoholate NaOH und höheren Alkoholen wurde versucht, doch konnten auch bei kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers durch Schleppmittel nur 20 % des angewandten Alkohols umgesetzt werden. Durch Behandeln von Alkoholaten aus C8 - C12-Alkoholen (Oxo und Synol) mit CO2 bei 50 Atmosphären wurden die Alkylcarbonate R-O-C(=O)-ONa

erhalten und nach dem Extrahieren des überschüssigen Alkohols mit Pentan ein C12-Alkylcarbonat Dr.Richter zur Erprobung der Waschseigenschaften übergeben. Die rasche Zersetzung der wäßrigen Lösung wurde auch bei (in mehreren Ansätzen) aus C16-Oxoalkohol hergestelltem Xanthogenat beobachtet. Das Zn-Alkoholat von C8-Synolalkohol, hergestellt durch Umsetzung von Na-Alkoholat und $ZnCl_2$ in trockenem Isopropylalkohol, wurde zusammen mit Ca-Alkoholat aus C8-Synolalkohol Dr.Meusel zur Ausprüfung in der Tischtschenko-Reaktion übergeben. Das Ca-Metall läßt sich nur mit im Alkohol gelösten $HgCl_2$ aktivieren, die Umsetzung mit dem Alkohol verläuft erst bei 130° mit merklicher Geschwindigkeit, das Alkoholat C8 ist bei 20° flüssig und läßt sich durch Filtration gut reinigen, durch Luftfeuchtigkeit und Wasser wird es zersetzt.

Die Oxydation von Al-C9-Alkoholat wurde mit Na und Cu als Katalysator im Temperaturbereich 50 - 120° versucht, doch wurde von den Alkoholaten kein Sauerstoff aufgenommen.

Oxo-Versuche

Butadien wurde in einem Autoklaven bei 100- 140° oxiert. Bei 100 wurde die Hälfte der berechneten Menge CO/H_2 aufgenommen, während die weitere Reaktion bei 130° begann und bei 140° zu Ende ging. Aus dem Produkt ließ sich eine -70° bei 12 mm Hg übergehende Fraktion isolieren, deren CO-Zahl (300) und OH-Zahl (40) weit unter denen des Hexandiols bzw. Hexantiols liegen.

Produkt-Studien:

Das Michael-Syntheseprodukt 100-200°, 200-300° wurde entestert und oxiert. Aus der Entesterung des Benzins wurden nur geringfügige Mengen an höheren Carbonsäuren, jedoch Alkohole bis C_{10} erhalten. Ebenso enthält das Mittel-Öl nur wenig langkettige Carbonsäuren (bis C_{15}), jedoch mehr an Alkoholen bis C_{16}. Ein abschließender Bericht darüber wird noch vorgelegt.

Dimere Alkohole (Dr. Reisinger)

Es wurde bereits berichtet, daß die Alkylierungsreaktion sehr komplex verläuft und daß es bisher noch nicht gelungen ist, sie im Sinne einer ausschließlichen Dimerisierungsreaktion zu lenken. Von den gleichzeitig nebeneinander ablaufenden Reaktionen können die wichtigsten wie folgt formuliert werden:

I $2\ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}\underset{H}{CH}\text{-}CH_2OH + H_2O$

II $3\ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{+Na} R\text{-}\underset{R'}{CH}\text{-}CH_2OH + R\text{-}CH_2\text{-}COONa + 2{,}5\ H_2$

Gleichung III ist der von "Guerbet" beschriebene Vorgang.

III $R\text{-}\underset{R'}{CH}\text{-}CH_2OH + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}\underset{R'}{\overset{R'}{C}}\text{-}CH_2OH + H_2O$

IV $2\ R\text{-}\underset{R'}{CH}\text{-}CH_2OH + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{+Na} R\text{-}\underset{R'}{\overset{R'}{C}}\text{-}CH_2OH + R\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2{,}5H_2$

V $3\ R\text{-}\underset{R'}{CH}\text{-}CH_2OH \longrightarrow R\text{-}\underset{R'}{\overset{R'}{C}}\text{-}CH_2OH + R\text{-}\underset{R'}{CH}\text{-}COONa + 2{,}5\ H_2$

Aufgabe 820

VI $2\ R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R + H_2O$

VII $R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}CH = CH_2 + H_2O$

VIII $R\text{-}\underset{R'}{CH}\text{-}CH_2OH \longrightarrow R\text{-}\underset{R'}{C} = CH_2 + H_2O$

Hierbei stellt R ein beliebiges Alkylradikal C_nH_{2n+1} und R' ein solches um eine CH_2-Gruppe vermehrt dar:
$R' = C_{n+1}H_{2n+3}$

Allen bisher durchgeführten Dimerisierungsreaktionen gemeinsam ist ein beträchtlicher Substanzverlust, der bis zu 15% der angewandten Substanz, bei höheren Alkoholen etwa mit 6 und mehr C-Atomen, sogar mehr als 20% betragen kann. Dieser Verlust erklärt sich nur zum Teil durch Dehydratisierung eines beträchtlichen Teiles der Alkohole zu Olefinen. Bei der Verwendung von Calziumcarbid und Calziumoxyd bei Temp. von 250° u. höheren Temperaturen beobachtet man in allen Fällen das Auftraten von Calziumcarbonat, demzufolge als Nebenreaktion auch die Decarboxylierung zu berücksichtigen ist, wobei auch Ketone aus je 2 Carbonsäuren gebildet werden. Darüberhinaus wird der Substanzverlust durch die sehr schwierige (besonders bei den höheren Alkoholen) Aufarbeitung bedingt, die zunächst mit der häufig schwierigen Entleerung des Autoklaven, in dem das Reaktionsprodukt als steifer an den Wänden festgebackener Brei vorliegt, beginnt und die in mehreren weiteren leicht verlustreichen Arbeitsgängen besteht. Die Konsistenz des Reaktionsproduktes wird durch eine Durchsetzung der flüssigen Produkte mit Carbonsauren Natrium-, Aluminium- oder Calziumsalzen bzw. mit CaO = Calziumcarbonat oder $Al(OH)_3$-Schlamm, je nach der Art des angewandten Kondensationsmittels, bedingt.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmassen im Einzelnen zu schildern, erübrigt sich an dieser Stelle, da sie nur beim Butanol als einheitliche Maßnahme ausgeführt werden konnte. Sie bestand im Prinzip darin, daß der Brei der Reaktionsprodukte mit Äther digeriert und der hinterbleibende Schlamm abfiltriert und in einer Soxhletapparatur nochmals erschöpfend extrahiert wurde. Die vereinigten Ätherauszüge werden nach Verjagen des Äthers fraktioniert. Verwendet man höhere Alkohole, so erwies es sich als zweckmäßig, die Trennung der Kondensationsprodukte von den carbonsauren Natriumsalzen durch eine Isooktanextraktion der in 50%igem wäßrigem Methanol aufgelösten Reaktionsmasse zu erwirken. Sehr schwierig und von Fall zu Fall verschiedenartig gestaltet sich diese Maßnahme, wenn man als Kondensationsmittel Calziumcarbid, Aluminiumalkoholat oder Calziumoxyd verwendet, da hierbei nicht nur lästige Emulsionen, sondern auch Suspensionen auftreten und außerdem die Calziumsalze, der den dimeren Alkoholen entsprechenden Carbonsäuren sehr leicht kohlenwasserstofflöslich sind. Die zweckmäßigste Aufarbeitung mußte häufig von Versuch zu Versuch erst durch Tastversuch ermittelt werden, da sich die Reaktionsprodukte jedesmal anders verhielten.

Im Folgenden werden 3 Serien ausgewählter Versuche beschrieben, die einen vorläufig orientierenden Überblick über die für die Reaktion als wichtig erkannten Faktoren geben sollen und keinen Anspruch auf Systematik erhaben.

0951

Diese Faktoren sind:

1.) Einfluß der Reaktionstemperatur
2.) " " Reaktionsdauer
3.) " " Herstellungsart der als Dimerisierungsmittel verwendeten Na-Alkoholate
4.) " des noch in metallischem Zustande anwesenden Natriums
5.) " verschiedener Dimerisierungsmittel
6.) " der Alkoholkettenlänge

auf den Verlauf der interessierenden Reaktion.

Die Versuchsfolge I, umfassend die Versuche 2,3,4,5,6,7,10,11, hatte den Zweck, den Einfluß der Reaktionstemperatur, der Reaktionsdauer, der Herstellungsart des Alkoholats und den Einfluß des bei der Alkylierungsreaktion noch anwesenden metallischen Natriums wenigstens orientierend festzulegen. Bei allen diesen Versuchen wurde das Verhältnis Na-Metall : Alkohol bei 1 : 2 konstant gehalten, d.h. das Molverhältnis Na-Alkoholat : Alkohol war gleich 1:1. Die Versuche wurden mit einem Synol-Hexylalkohol ausgeführt. Gleichgültig, wie hoch die Reaktionstemperatur lag, in allen Fällen wurde eine konstante Anheizdauer des Autoklaven von 3 Stunden eingehalten. Die Versuche ergaben im wesentlichen folgenden Befund: (vergleiche Tabelle).

1.) Die Reaktion verläuft ziemlich komplex und unter erheblichen Verlusten, die nicht ganz geklärt werden konnten. Es werden nicht nur dimere, sondern auch trimere und noch höher kondensierte Alkohole gebildet. Nebenbei entstehen auch die entsprechenden Olefine z.T. in beträchtlichem Ausmaß bis zu 20%. Ferner entstehen die den Alkoholen entsprechenden Säuren und kleine Mengen Äther und Aldehydkondensate.

2.) In allen Fällen setzt die Reaktion etwa bei 185°C ein. Aus den Ergebnissen von Versuch 4 und 7 geht hervor, daß eine Steigerung der Reaktionstemperatur von 200 auf 250° keinen eindeutigen Einfluß auf Umsatz und Ausbeute äußert.

3.) Ein Vergleich der Ergebnisse von Versuch 3 und 4 zeigt, daß auch die Verlängerung der Reaktionsdauer von 0 auf 10 Std. in beiden Fällen nach vorherigem Verlauf einer Anheizperiode von 3 Std. auf Umsatz und Ausbeute keinen Einfluß ausüben.

4.) Bei allen Versuchen, außer Versuch 10 und 11, wurde das Natriumalkoholat durch Eintragen von Metallschnitzel in den in einem Glaskolben befindlichen und durch freie Flamme zum Sieden erhitzten Alkohol (Überhitzung !) eingetragen. Bei Versuch 10 und 11 erfolgte das Erhitzen des Alkohols im Ölbad. Diese beiden Versuche zeigten einen tiefen Umsatz und niedrige Ausbeuten an dimerem Alkohol. Hieraus ist zu schließen, daß die thermische Vorgeschichte des Natriumalkylats von Bedeutung für den Fortgang der Alkylierungsreaktion ist, und daß eine Überhitzung des Alkoholats von Vorteil ist.

5.) Auch die chemische Vorgeschichte des Alkoholats ist für den Ablauf der Reaktion wesentlich. In Versuch 2 wurde beispielsweise das Natriumhexylat dadurch hergestellt, daß man das Natriummetall in wasserfreiem Methanol auflöste, anschließend den Hexylalkohol zusetzte und das Methanol destillativ, am Schluß im Vakuum, entfernte. Ein derartig hergestelltes Alkoholat war für die Dimerisierung ungeeignet.

6.) Kleine Mengen noch anwesenden metallischen Natriums äußerten auf den Verlauf der Reaktion keinen Einfluß. (Vers. 11)

7.) Das beste Ergebnis der Versuchsserie I zeitigte Versuch 3. Bei einem Umsatz von 95% wurden rund 70% des Alkohols in seine dimere Form überführt. Natriumhexylat und Hexylalkohol lagen vor der Kondensation im Molverhältnis 1 : 1 vor. Das Gemisch wurde in Gleichen Portionen Einwirkungszeit des Natriums in den mittels Trute-Fraktionierkolben Siedegebrauchten Alkohol dargestellt. Die Reaktionsdauer betrug 10 Stdn. bei 192° C.

Die Versuchsfolge II, umfassend die Versuche Nr. 42,44, 45/47,48, 49,50,51 verfolgte das Ziel der Einflußnahme verschiedener Kondensations- bzw. Alkylierungsmittel auf die Reaktion zu studieren. Es lag diesen Versuchen die Arbeitshypothese zugrunde, daß die Reaktion in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels im Sinne der Gleichung:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2CH + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH - H_2O \longrightarrow R\text{-}CH(CH_2\text{-}CH_2\text{-}R)\text{-}CH_2OH$$

verläuft. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt. Sie können zusammen mit den bereits vorgenommenen Beobachtungen folgendermaßen gedeutet werden:

1.) Außer der Natriumalkoholat sind auch andere Substanzen [illegible] Alkylierungsmittel [illegible]. Als solche wurden [illegible] Dimethylsulfat, Tetraäthylsilikat und [illegible] Hexylchlorid [illegible].

2.) [illegible] Dimethylsulfat [illegible] Natriumsulfat [illegible] Dimethylsulfat in [illegible] Natriumhexylat [illegible] Hexylalkohol [illegible] Versuch [illegible] Natrium [illegible] Dimethylsulfat [illegible] Hexylalkohol [illegible] Die [illegible] Hexylalkohol [illegible] a-) [illegible] sind vermieden sind. (Vergl. Vers. 47/48 mit 49 bis Vers. 45 und 51 !) Bei der Verwendung des Alkylchlorids [illegible] len entweder die niedrigen Umsätze oder [illegible] [illegible] nachgewiesen wird. (vergl. Vers. 44 mit 50 !) Als Nebenprodukten treten [illegible] in [illegible] Hexylchlorid und Äther auf. Die schlechte Übereinstimmung der beiden Versuchen [illegible] sollten gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen [illegible] Reaktion zurückzuführen sein, [illegible] Natrium [illegible] Verunreinigungen [illegible] Natrium [illegible] Dimethylsulfat [illegible] Hexylchlorid [illegible] Gehalt [illegible] Hexylalkohol [illegible] Hexylchlorid [illegible] Hexylalkohol [illegible] Gehalt [illegible] Hexylchlorid

beobachtet werden, doch entsprachen die entwickelten Mengen nie der Theorie. Auch bei der Aufarbeitung in Gegenwart von Wasser konnten nie die entsprechenden Mengen an Acetylen aufgefunden werden. Dagegen enthielt das Reaktionsprodukt neben dem $Ca(OH)_2$-Schlamm stets eine undefinierbare grauschwarze Masse, die zu einem erheblichen Teil organischer Natur war, und die in einigen Fällen nach der Extraktion mit Äther in noch warmem Zustand sich selbst weiter erhitzte und unter Aufglühen verkohlte.

5.) Die Arbeitshypothese, daß für die Alkoholdimerisierungsreaktion die Anwesenheit einer das gebildete Wasser aufnehmenden Substanz im Sinne der Lenkung der Reaktion in Richtung von Alkoholdimeren und unter Zurückdrängung der Fettsäurebildung notwendig ist, hat sich bestätigt.

Bei der Versuchsfolge III, umfassend die Versuche Nr. 35, 37, 40, 41, 46 und 53, dargestellt in der Tabelle III, wurde ausschließlich n-Butanol als Versuchsmaterial verwendet. Dies hatte seinen Grund in der Erwartung einer besseren Überschaubarkeit der Reaktionsprodukte, da diese infolge der geringeren Kettenlänge in geringerer Vielfalt und infolge niedrigerer Siedepunkte auch leichter trennbar auftreten mußten. Demzufolge wurde bei diesen Versuchen versucht, eine möglichst weitgehende Erfassung sämtlicher Reaktionsprodukte vorzunehmen und an Hand der gefundenen Zahlen einen bilanzmäßigen Einblick in die Reaktion zu gewinnen. Zwar mußte auch hierbei mit vielen Annahmen gerechnet werden, da die ermittelten Olefingehalte, die Alkohol-, Äther-, und Aldehydgehalte an Genauigkeit noch viel zu wünschen übrig lassen, doch konnte wenigstens in groben Zügen ein Bild vom quantitativen Verlauf der Reaktion gewonnen und der größte Teil der scheinbaren Reaktionsverluste aufgeklärt werden. Sämtliche Versuche sind Autoklaven- bzw. Druckversuche. Als Dimerisierungsmittel wurden CaO, CaC_2 und Na-Butylat verwendet. Die aus Tabelle III ersichtlichen Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

1.) Die vergleichbaren Dimerisierungsversuche Nr. 35, 40 und 41, sowie 37 und 46, die mit CaC_2 und CaO als Dimerisierungsmittel unter vergleichbaren Bedingungen bei 250° und 300° C ausgeführt wurden, ergaben die Überlegenheit des Calziumcarbids gegenüber dem Calziumoxyd insofern, als sowohl Umsatz als auch die Ausbeute an dimerem Alkohol beträchtlich höher liegen. In dieser Hinsicht liegt die Wirkung des Natriumalkoholats etwa zwischen derjenigen des CaO und des CaC_2, bringt jedoch den Nachteil, daß eine um ein Vielfaches höhere Menge des eingesetzten Butanols in Buttersäure übergeht, was bei der Verwendung von CaO und CaC_2 praktisch zu vernachlässigen ist.

2.) Vergleicht man die jeweils mit den gleichen Dimerisierungsmitteln, jedoch bei 250° und 300° C, sonst aber unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche Nr. 35 und 41 (CaC_2 bei 250°) und Vers. Nr. 37 (CaC_2 bei 300° C) sowie den Versuch Nr 40 (CaO bei 250° C) mit dem Versuch Nr. 46 (CaO bei 300°C), so findet man bezüglich des Temperatureinflusses beim Calziumcarbid keinen deutlichen Effekt; wohl aber für das Calziumoxyd insofern einen solchen, als bei 300°C der Umsatz höher und die Ausbeute an dimerem Alkohol niedriger als der entsprechende Wert bei 250°C liegt. Auch die Säurebildung steigt beim CaO mit einem Temperatursprung von 250° auf 300° rascher an als beim CaC_2.

3.) Die Tabelle III zeigt überdies, daß nicht unbeträchtliche Teile des dimeren, sowohl als auch des trimeren Alkohols in die entsprechenden Olefine zerfallen, und daß gleichfalls nicht unbeträchtliche Teile des angewandten Butanols in Kondensate übergehen, die im Bereich von Verbindungen C_{12} und C_{16} liegen.

4.) Eine Gasanalyse des Entspannungsgases aus Versuch 37 ergab fast kein Acetylen, wohl aber Butylen, Propylen, Äthylen und überraschenderweise noch größere Mengen an den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen, über deren Entstehung man sich kein Bild machen kann.

5.) Der am günstigsten verlaufene Versuch Nr. 37 ergab folgende Verhältnisse:

Von 6,0 Molen Butanol wurden ca. 85% umgesetzt. Hiervon gingen ca. 60% in den dimeren Alkohol C_8 über und 25% gingen Nebenreaktionen ein.

Ein Vergleich der wesentlichen Ergebnisse der 3 Versuchsfolgen führt zu der Feststellung, daß offenbar die erwünschte Dimerisierungsreaktion mit kurzkettigen Alkoholen eindeutiger, d.h. mit besseren Ausbeuten verläuft, als mit langkettigen Alkoholen, beispielsweise mit Hexanol. Im letzteren Fall verläuft die Reaktion komplexer.

Tabelle II

Vers. Nr.	42	44	45/47	48	49	50	51	Spalte
Einsatz von n-Butanol in Molen: A =	4,0	4,2	4,2	4,0	4,0	4,2	4,0	2
Von A dimerisierten B Mole zum C_{12}-Alkohol B =	0,516	0,490	0,944	1,424	0,876	0,072	1,468	3
Von A gehen C Mole in Carbonsäuren über 1/ C =	0,030	n.b.	0,078	1,38	n.b.	0,120	1,330	4
Höhere Kondensate in Gew.% vom Einsatz M C_{12}	4,16	4,20	7,8	12,2	8,80	3,27	9,35	5
Wiedergefundenes Butanol (Nichtumgesetzt. Molzahl)	1,88	2,58	2,34	0,25	1,36	1,35	0,27	6
Umgesetztes Hexanol (Molzahl) Ep.2-6	2,12	1,62	1,86	3,75	2,64	2,55	3,73	7
Mol % Umsatz	53%	38,6%	44,3%	93,8%	66%	51,0%	93,3%	8
Mol % Ausbeute an dim-Alk. bez. auf umges. Molzahl. Butanol	24,3	30,2	50,7	38,0	33,2	2,83	30,3	9
Dimerisierungsmittel D =	CH$_3$(CH$_2$)$_3$COONa	Alkoholat d.Al	CaC_2	Alkoholat d.Na	CaC_2	Alkoholat d.Al	Alkoholat d.Na	10
Verhältnis D : Alkohol in Molen ca.	1:4	1:1	1:4	1:3	1:4	1:1	1:3	11
Zusatz Zusatz v. Natriummetall in g-Atomen	0,087	0,087	0,087	--	0,087	0,087	--	12
Anheizzeit in Std.	10	10	10	10	10	10	10	13
Umsatztemp. °C	250	250	250	250	250	250	250	14
Reaktionsdauer in Std.	24	24	24	24	24	24	24	15

1/ Die erhaltenen Carbonsäuren waren mengenmäßig in allen Fällen so gering, daß eine Analyse nicht möglich war. Es wurde daher der gesamte Anfall als C_6-Carbonsäure in Rechnung gesetzt.

Tabelle I

Spalte		Versuch Nr.	3a + 3b	2	4	5	6	7	10	11
2	Ausgangsmaterial C_6-Synolalk.	Alkoholeinsatz in g:	540	540	324	324	324	324	324	324
		in Molen: A =	5,30	5,30	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18
3	Anfälle:	Anfälle an Fraktionen in g: 70-120°	33,0 89,3[1]	3,73,0 95,5	13,0 84,5	108,0 90,0	85,0 82,0	76,5 83,7	202,0 95 5	150,0 95,5
		C_6-Alk.nicht umgesetzt:								
4		120 - 180° C_{12}-Alkohol(C_6-Dimeres)	149,0 80,0[2]	13,0 80,0	85,0 80,0	62,0 80,0	67,0 80,0	63,0 80,0	12,0 80,0	19,0 80,0
5		180° Rückstand	69,0	2,4	14,0	18,0	18,0	31,0	5,0	5,0
6		Rohsäure	88,0	n.b. 88[4]	28,0	57,0	22,0	73,0	34,0	69,0
7		Summe der Anfälle (" in % d.Einsatzes	339,0 (62,7)	388,4 (71,8)	237,0 (732)	245,0 (75,6)	192,0 (59,3)	243,5 (75,2)	253,0 (78,2)	243,0 (75,7)
8[3]		Von A Molen dimerisierten u.verblieben als dim. Alkohol:	1,4240	0,1240	0,7940	0,5920	0,6400	0,6020	0,1148	0,1820
9[3]		Von A Molen trimerisierten u.verblieben als trimerer Alkohol	0,4260	0,0138	0,0864	0,1110	0,1110	0,1920	0,0309	0,0309
10[3]		Von A Molen trimerisierten u.dehydratisierten	0,5340[5]	0,0186[5]	0,1080[5]	0,1392[5]	0,1392[5]	0,2400[5]	0,0387[5]	0,0387[5]
11[3]		Von A Molen gingen in Säure C_6 über:	0,7600 0,9500[6]	n.b. 0,9500[6]	1,1000 1,3800[6]	0,4900 0,6150[6]	0,1900 0,2370[6]	0,630 0,7900[6]	0,2940 0,3660[6]	0,5950 0,7430[6]
12[3]		Von A Molen dimerisierten u.dehydratisierten	0,3940	0,0344	0,2200	0,1640	0,1780	0,1670	0,0318	0,0504
13		Von A Molen wurden nicht umgesetzt:	0,2880	3,4900	0,1000	0,9530	0,6830	0,6270	1,8900	1,4050
14		Wiedergefundene Molsumme	4,0160	4,6308	2,6884	2,5742	1,9882	2,6180	2,4722	2,4500
15		Wiedergef.Subst.in Mol %	76	87,4	84,5	81,0	62,5	82,3	77,7	77,1
16		Umsatz an C_6-Alkohol in Mol %	94,5%	34,2%	96,8%	70,2%	78 %	80,3%	40,6%	55,8%
17		Von d.umges. C_6-Alk.-Mol-Anzahl wurd.in dimer. C_6-Alkohol überführt.	28,5%	6,85%	25,8%	26,6%	25,7%	23,6%	8,9%	10,3%
18	Versuchsbedingungen	Verhältnis: Alkohol :Na-Metall= in Äquivalenten	2:1 Na als Hexylat	2:1 Na als Methylat	2:1 Na als Hexylat	2:1 Na als Hexylat	2:1 Na als Hexylat	2:1 Na als Hexylat	2:1 Na als Hexylat	2:1 dito
19		Höchste Reaktionstemp.u. Verweilzeit b.dies.Temp.	192° 1oh	199° 10h	200° 0h	200° 3h	200° 3h	250° 0h	200° 0h	200° 0h
20		Anheizdauer auf Maximalt.	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h	3h
21		Sonderzusatz an Na-Metall	-	--	--	--	--		-	0,22g-Atom
22		Herstellung des Alkoholatgemisches	über freier Flamme	dito	dito	dito	dito	dito	im Ölbad	im Ölbad

[1] 95,5 = Alkoholgehalte in Gew.% durch Bestimmung gefunden; [2] 95,5 = Alkoholgehalte in Gew.% durch Schätzung an Hand von Bestimmungen in den Teilfraktionen angenommen.

[3] Die Werte in Spalte 8-12 wurden aus den entsprechenden Anfällen in Spalte 4-6 unter Zuschlag von 10% angenommenen Verlust errechnet. [4] Der Wert ist geschätzt.

[5] Im Rückstand wurden 50% Alkohol angenommen und zwar Alkohol des Molgewichts 270(C_{18}). Der Rest von 50% wurde für die Bilanz als Olefin C_{18} eingesetzt. In der C_{12}-Fraktion wurde als Nebenprodukt nur C_{12}-Olefin verrechnet.

[6] Die oberen Werte dieser Spalte enthalten die tatsächlich gefundenen Werte an C_6 Säure, wobei die Annahme gemacht wurde, daß keine C_6-Säure entstanden ist. Die unteren Werte sind die den oberen Werten entsprechenden, jedoch 20% Verlust unter Annahme eingerechnet.

Versuch Nr.	37	35	40	41	46	53	
Einsatz an N-Butanol in Molen: = A Mol	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000	2
Von A Molen dehydratisierten u.wurd.gespalten: [1]	0,3493	0,3493	0,3493	0,3493	0,3493	0,3493	3
Von A Molen dimerisierten u.verblieben als Alk.	3,0200	2,6800	0,6600	2,5000	0,6300	1,9840	4
Von A Molen dimerisierten u.dehydratisierten zu C_8-C_{12}-Verb.	0,2530	0,6470	0,4480	0,1420	0,5860	0,3110	5
Von A Molen trimerisierten u.verbleiben als trimere Alkohole	0,1080	0,1650	0,0180	0,1380	0,0660	0,0672	6
Von A Molen tetramer.u. verbleiben als tetramere Alkohole	0,1120	0,1720	0,0200	0,1440	0,1080	0,0688	7
Von A Molen trimeris. u. dehydratisieren	0,3930	0,3390	0,0860	0,3210	0,0804	0,2550	8
Von A Molen tetramer. u. dehydratisieren	0,2368	0,3680	0,0400	0,3072	0,1488	0,1488	9
Von A Molen gehen in Buttersäure über	0,1980	0,0960	0,0960	0,3070	0,4100	1,3300	10
Von A Molen gehen in Säure C_8 über	0,3140	0,1520	0,1520	0,4860	0,6480	0,0000	11
Insges. umgesetzte Molzahl Butanol(Sp.3-11)	4,9841	4,9683	1,8693	4,6945	3,0265	4,5141	12
Wiedergefundenes Butanol (nicht umgesetzt.Anteil)	0,7860	1,7800	3,7200	1,5300	2,7700	1,1470	13
	5,7701	6,7483 [2]	5,5893	6,2245 [2]	5,7965	5,6611	14
Umgesetztes Butanol Sp.2-Sp.13	5,2140	4,2200	2,2800	4,4700	3,2300	4,8530	15
Umsatz(Sp.15 auf Sp.2 bez.)	86,9	70,3	38,0	74,5	53,8	80,8	16
Umsatz(Sp.12 auf Sp.2 ")	83,2	82,6	31,2	78,3	50,4	75,2	17
Ausbeute an dim. Alkohol bez.auf d. Umsatz Sp.16	58,2	63,6	29.0	56,0	19,5	40.8	18
Ausbeute an dim. Alkohol bez.auf d.Umsatz Sp.17	60,6	54,0	35,3	53,2	20,8	44,0	19
%Ausbeute an verwertb. Substanz(Sp.13+4 bez. auf 2)	63,4	74,3	73,1	67,2	56,7	52,2	20
Dimerisierungsmittel D = Einsatz in Molen D:Alkkoh,	CaC_2 1 : 4	CaC_2 1 : 4	CaO_2 1 : 4	CaC_2 1 : 4	CaO 1 : 4	Na 1 : 4	21
Zusatz Zusatz in g-Atomen	Na 0,087	Na 0,087	Na 0,087	Na 0,087	Na 0,087		22
Umsatztemp. (°C) Reaktionsdauer	300° 24h	250° 24h	250° 24h	250° 24h	300° 24h	250° 24h	23
Anheizzeit (in Std.)	10	10	10	10	10	10	

[1] Diese Werte wurden an Hand einer Gasanalyse des Entspannungsgases von Vers.37 ermittelt und annahmegemäß auf die anderen Versuche übertragen.

[2] Werte wahrscheinlich durch Analysenfehler zu hoch.

Wiesel Reimer

2523-94

2523

30/9.06

(E). Hydrocarbon Synthesis

from CO + H_2

2523 - 94
30/9.06

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen.

Nt.

Aufgabe : 628

Aufgabe : Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Bearbeiter : Breywisch, Geiseler

Stand am 1. Dezember 1943

1. Halbtechnische Versuche (Breywisch)

Die Synol-Versuchsanlagen Ne 458 und Ne 776 wurden in der Berichtszeit stillgelegt. In Ne 458 soll der 2½ m³-Plattenofen, der als halbtechnischer Ofen mit Gaskreislauf nahezu fertiggestellt war, angefahren werden, wenn Bedienungspersonal und Schlosser dafür freigemacht werden können. Noch vorhandenes Produkt wurde aufgearbeitet. Die Gewinnung von Alkoholen mit der Borsäureapparatur soll in Abständen weitergeführt werden. Die Reduktionsapp. soll zur Reduktion von Kontakten der SH 200-Anlage verwendet werden. Außerdem wird die Apparatur oder auch der noch vorhandene Kontakt W.K.17 (= 1,5 m³) für die Hydrierung von Sebacinsäuredinitril eingesetzt.

Ne 776

Der Gaskreislaufofen 21/3 wurde nach einer Laufzeit von 7 Monaten abgestellt. Während frühere Normalversuche ohne Gaskreislauf höchstens 4 - 5 Monate laufen konnten bis der Kontakt gewechselt werden mußte, wobei die Reaktionstemperatur um 10 - 15° im Laufe der Zeit anstieg, blieben bei diesem Versuch trotz der etwas höheren Belastung (1 : 150 gegenüber 1 : 120 - 130 bei früheren entsprechenden Versuchen) die Fahrtemperatur und die Ausbeuten konstant. Es kann aus diesem Versuch geschlossen werden, daß die Kontaktlebensdauer bei der Kreislauffahrweise wahrscheinlich mehr als ein Jahr beträgt. (Der Versuche mußte wegen eines undichten Heizmantels abgestellt werden.)

Mit dem Gaskreislaufversuch 20/6 sollte die Abhängigkeit der CO_2-Bildung von der Umsatzgeschwindigkeit des Synthesegases bestimmt werden. Mit zunehmender Umsatzmenge erhöht sich der Energieverbrauch des Gebläses und der Wärme- und Kühlwasserverbrauch von Vorheizer und Kühler. Außerdem sind größere Aggregate erforderlich. Dafür steigt die Lebensdauer der Kontakte, die Qualität der Produkte, und das Gas kann, da sich mehr H_2O und weniger CO_2 bildet, ohne Wäsche weitgehender ausgenutzt werden. Es wurden zunächst die Umsatzmengen von 1 : 1000 und 1 : 3400 bei gleichbleibendem Umsatz (1 : 120) verglichen. Die entsprechenden berechneten mittleren Wasserdampfpartialdrucke im Ofen betrugen 0,5 und 0,15 ata. Im ersten Falle wurden 41 %, im zweiten 22 % des Synthesegases zu CO_2 umgesetzt. Nimmt man an, daß das Gas bis zu einem Inertspiegel von 50% aufgebraucht werden kann, so würde man bei 10 % CH_4-Bildung im ersten Falle 81 %, im zweiten dagegen 86,5 % des $CO + H_2$ ausnutzen können. Der Versuch wurde abgebrochen.

Der Sumpfphaseofen mit Gaskreislauf (s.vor.Bericht) wurde fertiggestellt. Ein Leerversuch ohne Kontakt ergab, daß Schaum- und Produktnebelbildung trotz der relativ hohen Gasumsetzung (es wurde mit 1 : 3500 belastet) sich in erträglichen Grenzen hält. Auswertbare Versuche wurden noch nicht gefahren, da in Staubphase reduzierte Kontakte noch nicht die erforderliche Aktivität besaßen.

Es wurden verschiedene Kontakte für die Hydrierung von Adipinsäuredinitril hergestellt.

2. Kohlenoxydhydrierung mit Mischkontakt unter Normaldruck (Geiseler)

Es sollte untersucht werden, wie die Fischer-Synthese verläuft, wenn unter sonst gleichen Bedingungen, ein Teil des Kobaltkontaktes durch reinen Eisenkontakt ersetzt wird.

Es wurde der ... in 3-l-Ofen mit einem Mischkontakt, be... d aus
gleichen Vol... llen W.K.17 0,3 - 0,5 mm und R.Ch 1 - ... gefüllt
und unter D... gen angefahren, die der Ruhrchemie-Fab... ent-
spricht: (... Synthesetemperatur 180 - 200°, Fris... stung
1 : 150). ... esetemperatur wurde zunächst auf 18... n
und dann ... auf 190° gebracht. Bei dieser Tem... gt
der Umsatz ... 1 : 25. Den Bilanzergebnissen ist ... en,
daß bei 190 ... schließlich nur der Kobaltkontakt ... r hohe
Olefingehal... (Tabelle 1) geht nicht auf ... auf den R.Ch ... ntakt zurück. (Olefinsynthese ... druck und ho... Raumgeschwindigkeit). Wenn der W.K., ... ligt an der ... these selbst bleibt, so macht sich doch ... tierende Ei... schaft stark bemerkbar, denn das Verhältni... konver-
liegt hier ... 60 : 40. : CO_2

Tabelle 1

...ion	Gew.% Frakt. Anteil	Gew.% Olefin	Gew.% Alkohol
	31,3	68,3	3,3
	3,1	44,5	6...
	41,7	46,5	...
	12,0	64,8	...

RETAKE

Es wurde deshalb ein 3-l-Ofen mit einem Mischkontakt, bestehend aus gleichen Volumenteilen W.K.17 0,3 - 0,5 mm und R.Ch 1 - 4 mm, gefüllt und unter Bedingungen angefahren, die der Ruhrchemie-Fahrweise entspricht: (Drucklos, Synthesetemperatur 180 - 200°, Frischgasbelastung 1 : 150). Die Synthesetemperatur wurde zunächst auf 180° gehalten und dann vorsichtig auf 190° gebracht. Bei dieser Temperatur liegt der Umsatz bei etwa 1 : 25. Den Bilanzergebnissen ist zu entnehmen, daß bei 190° ausschließlich nur der Kobaltkontakt arbeitet. Der hohe Olefingehalt (s.Tabelle 1) geht nicht auf den W.K.17, sondern allein auf den R.Ch.-Kontakt zurück. (Olefinsynthese mit großem CO-Partialdruck und hoher Raumgeschwindigkeit). Wenn der W.K.17 auch unbeteiligt an der Synthese selbst bleibt, so macht sich doch seine konvertierende Eigenschaft stark bemerkbar, denn das Verhältnis H_2O : CO_2 liegt hier bei 60 : 40.

Tabelle 1

Fraktion	Gew.% Frakt. Anteil	Gew.% Olefin	Gew.% Alkohol
-200°	31,3	68,3	3,3
-230°	3,1	44,5	6,1
-350°	41,7	46,5	5,8
-400°	12,0	64,8	2,6
>400°	10,9	-	

096

2523 - 95

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf 30/906
Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

Aufgabe : 628

Ra.

Aufgabe : Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H_2

Bearbeiter: Breywisch, Geiseler

Stand am 1. August 1943

1. Syntheseöfen (Dr. Breywisch)

Die drei 700 l-Röhrenöfen (458/1, 2 und 4) wurden in drei Stufen ohne Entfernung der Kohlensäure gefahren. Der Umsatz betrug 1 : 100. Die Alkohol- und Olefingehalte in den Produkten aller drei Öfen waren normal und entsprachen den Ergebnissen, die mit 3 l-Öfen in Me 776 erhalten wurden.

2. Kontaktreduktion

Für einen 2½ m^3-Plattenofen, der für die Kreislaufverfahrweise umgebaut wird (s. Monatsber. vom 1. Juni 1943), wurden 1,2 m^3 Kontakt in drei Chargen reduziert. Der Wasserstoffkreislauf der Reduktionsanlage wird mit Kieselgel getrocknet. Es sind zu diesem Zweck zwei Türme je 800 l Inhalt parallel geschaltet, die abwechselnd in den Kreislauf eingeschaltet bezw. getrocknet werden. Um ein eventuelles Nachlassen der Aufnahmefähigkeit des Kieselgels genau studieren zu können, wurde einer der beiden Türme mit frischem Kieselgel gefüllt. Die alte Füllung bestand aus Kieselgel A und B zu etwa gleichen Anteilen. Das Kieselgel A (feinporig) erwies sich als nahezu verbraucht, während der B-Anteil noch voll aktiv war. Genaue Ergebnisse können erst geliefert werden, wenn bei der nächsten Reduktionscharge beide Füllungen verglichen werden können.

3. Eine Destillationskolonne (½ m^3 Inhalt), die zur Alkoholaufarbeitungsanlage gehört, wurde nach Vergrößerung der Heizfläche in Betrieb genommen.

4. Es wurde mit der Gewinnung von Alkoholen durch Veresterung mit Borsäure begonnen, nachdem die Anlage nach einigen Änderungen fertiggestellt worden war. Bisher wurden 3 Chargen durchgesetzt. Die Ergebnisse entsprachen denen, die mit der kleinen Apparatur in Me 225 erhalten wurden. Zum Trocknen der Borsäure wurde eine mit Hochdruckdampf beheizte Apparatur zusätzlich aufgestellt.

Kleintechnische Versuche in Me 776 (Dr. Geiseler)

1. Der Ofen 21 (Benzin-Synthese mit Wälzgas; siehe Monatsbericht vom 1. Juni 1943) zeigt nach nunmehriger Laufzeit von über drei Monaten noch kein feststellbares Absinken der Aktivität. Lediglich nach einer Reparatur (der Ofen war einige Tage dampf- und gasseitig entspannt und stand unter H_2-Durchgang), änderte sich das Siedespektrum des anfallenden Produktes zugunsten des hochsiedenden Anteils. Die Methan-Bildung ging von etwa 12 - 13 % auf ungefähr 8 - 9 % zurück. Das Siedeverhalten der Produkte vor und nach der Reparatur ist aus der Tabelle 1 zu ersehen.

Tabelle 1

Fraktion	vor der Reparatur Gew.% Frakt.-Anteil	nach d. Reparatur Gew.% Frakt.-Anteil
-200°	57,0	32,5
-230°	0,5	2,5
-350°	18,0	17,8
-400°	4,5	4,2
>400°	20,0	43,0

0961

2. Nach einer Laufzeit von etwa 50 Tagen wurde der Ofen 20 (Ofenversuch mit 30 cm Rohrbündel) abgestellt; in dieser Versuchszeit ist die Aktivität des Kontaktes unverändert konstant geblieben. Daraus ist zu entnehmen, daß offenbar die Abführung der Reaktionswärme durch das Wälzgas und durch das siedende Druckwasser so weitgehend erfolgt, daß die Temperatur im Kontaktkorn nicht über einen bestimmten Höchstwert ansteigt, oberhalb dessen die Aktivität sehr schnell abklingt. Um zu sehen, wie der Kontakt sich verhält, wenn die Wärmeabfuhr durch das Wälzgas vermindert wird, wurde der Ofen bei sonst unveränderten Bedingungen also gleichem Umsatz ohne Umwälzung gefahren. Der Kontakt ging zwar nicht durch, seine Aktivität nahm aber sehr bald ab und nach wenigen Tagen war sie bereits bis auf die Hälfte abgesunken.

3. Der 180 l-Außenkontaktröhrenofen (Nr.22), der im Verlauf der vergangenen Berichtszeit für die Wälzgasfahrweise umgebaut worden ist, wurde mit WK17 der Korngröße 0,3 - 1,0 mm gefüllt und unter Benzinbedingungen angefahren. Bei einer Temperatur von 186° und einer Frischgasbelastung von 1 : 280 wird ein Umsatz von 1 : 160 erreicht. 63 % des $CO + H_2$ im Synthesegas werden umgesetzt. Die Umsatzausbeute liegt zwischen 150 und 160 g/m^3. 58 % des Sauerstoffs aus dem CO werden durch das Reaktionswasser und nur etwa 12 % durch das gebildete CO_2 ausgeschieden, während der Rest vorwiegend in die organischen Verbindungen eingebaut wird; 5 - 9 % des Synthesegases werden zu Methan gemacht.

Die Kreislaufversuche haben gezeigt, daß die Gebläse (Lager, Zahnräder) durch Korrosion stark angegriffen werden. Zum Schutz des Gebläses wurde unmittelbar hinter dem Kühler eine Laugewäsche eingeschaltet. Einzelheiten gehen aus der Abb.1 hervor. In ihr bedeuten: K ein Kühler, LW die Laugewäsche, KW ein Kaltabscheider und LV das Laugevorratsgefäß. Nach einer Laufzeit von mehr als drei Wochen mit eingebauter Wäsche konnte praktisch keine Korrosion festgestellt werden.

096

Aufgabe: 628

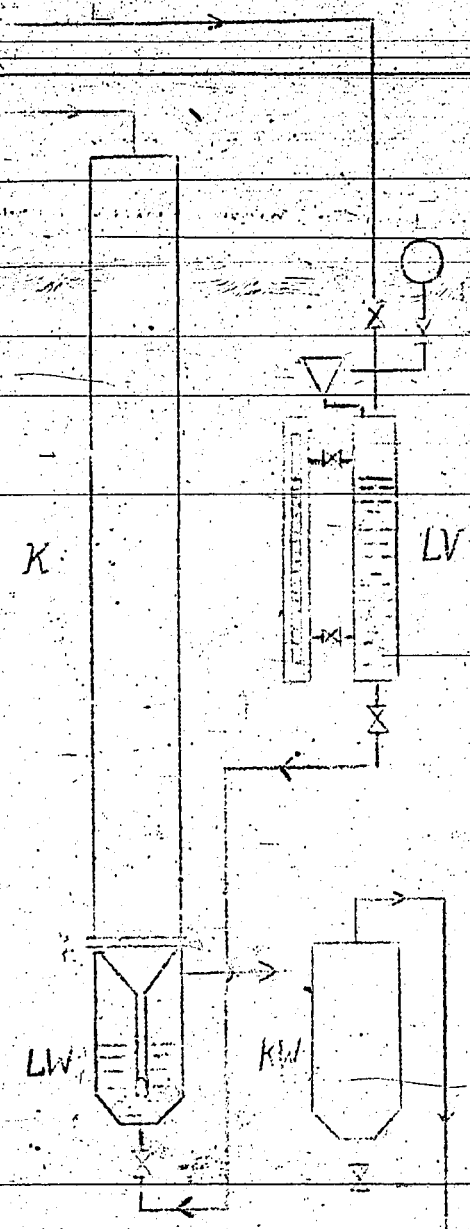
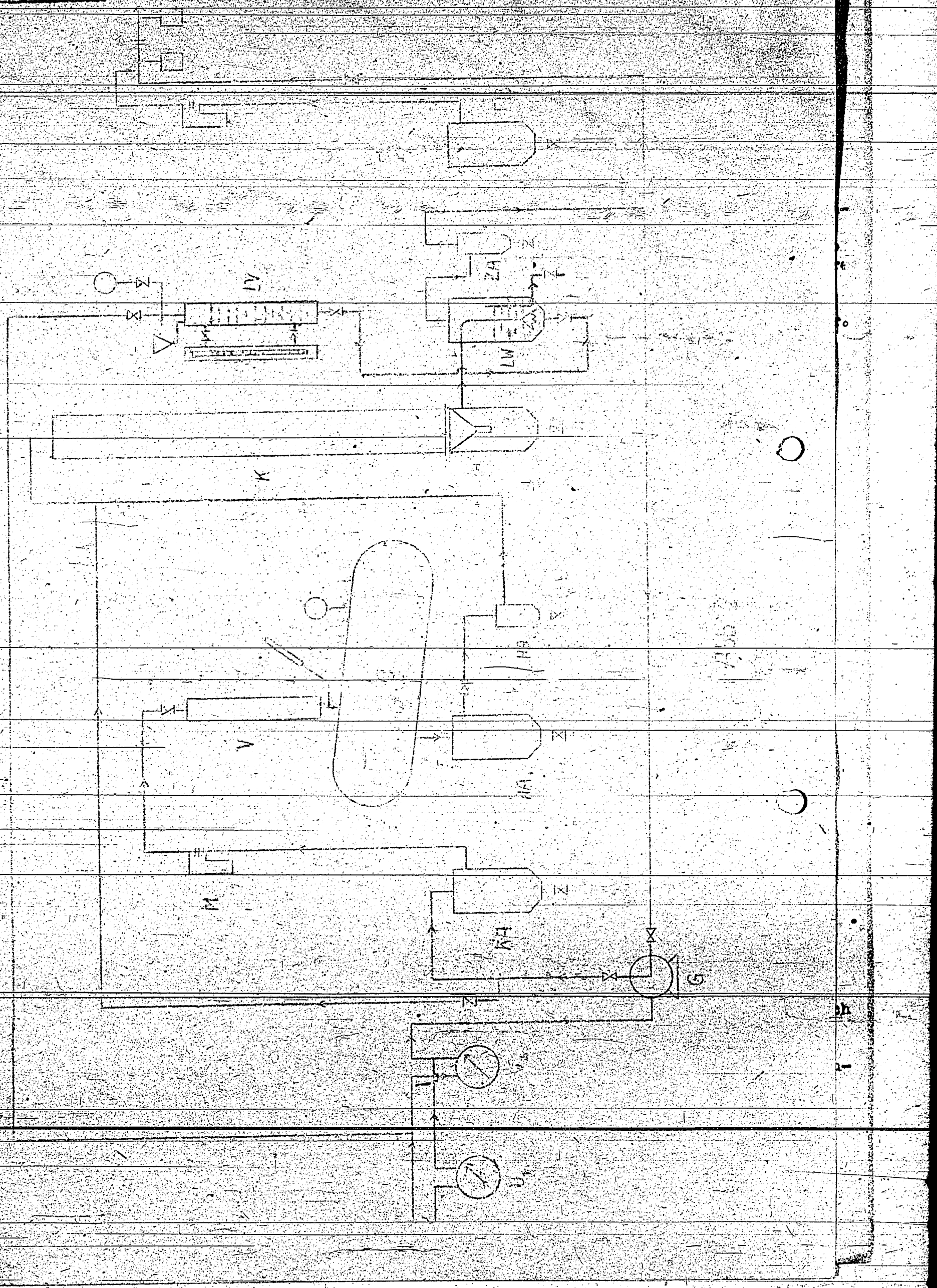


Abb. 2

Diese Art der Entsäuerung führte aber bald zu Betriebsstörungen. Da durch den verhältnismäßig hohen CO_2-Gehalt des Wälzgases ziemlich viel Lauge eingesetzt wird (in 4 Stdn. etwa 3-4 Ltr. 15 % NaOH), versetzen mitgerissene Bikarbonatnebel sehr bald den Vorheizer (um die Temperatur des Vorheizers zu halten, mußte der Dampfdruck laufend erhöht werden). Die Analyse solch eines aus dem Vorheizer entfernten Produktes ergab: 52 % Bikarbonat, 5 % Fe_2O_3, 4 % Russ und als Rest Wasser und organische Produkte. Um zu verhindern, daß weiterhin Bikarbonat als Nebel in den Vorheizer getragen wird, wurde die Versuchsanordnung so gewählt, daß das Wälzgas nur allein gewaschen wird, Reaktionswasser und Kaltabscheiderprodukt also vorher abgezogen werden und das gewaschene Wälzgas darauf einen Zentrifugalabscheider passiert. Die Abb.2 gibt den augenblicklichen Stand der Versuchsanordnung des Ofens 22. In der Abb. sind: O der Ofen, HA_1 und HA_2 Heißabscheider, K Kühler, LW Laugewäsche, ZA Zentrifugalabscheider, KA Kaltabscheider, G Gebläse, U_1 und U_2 Gasuhren, LV Laugevorratsbehälter, V Vorheizer, M Meßscheibe und TB Trennbehälter.

096



0961

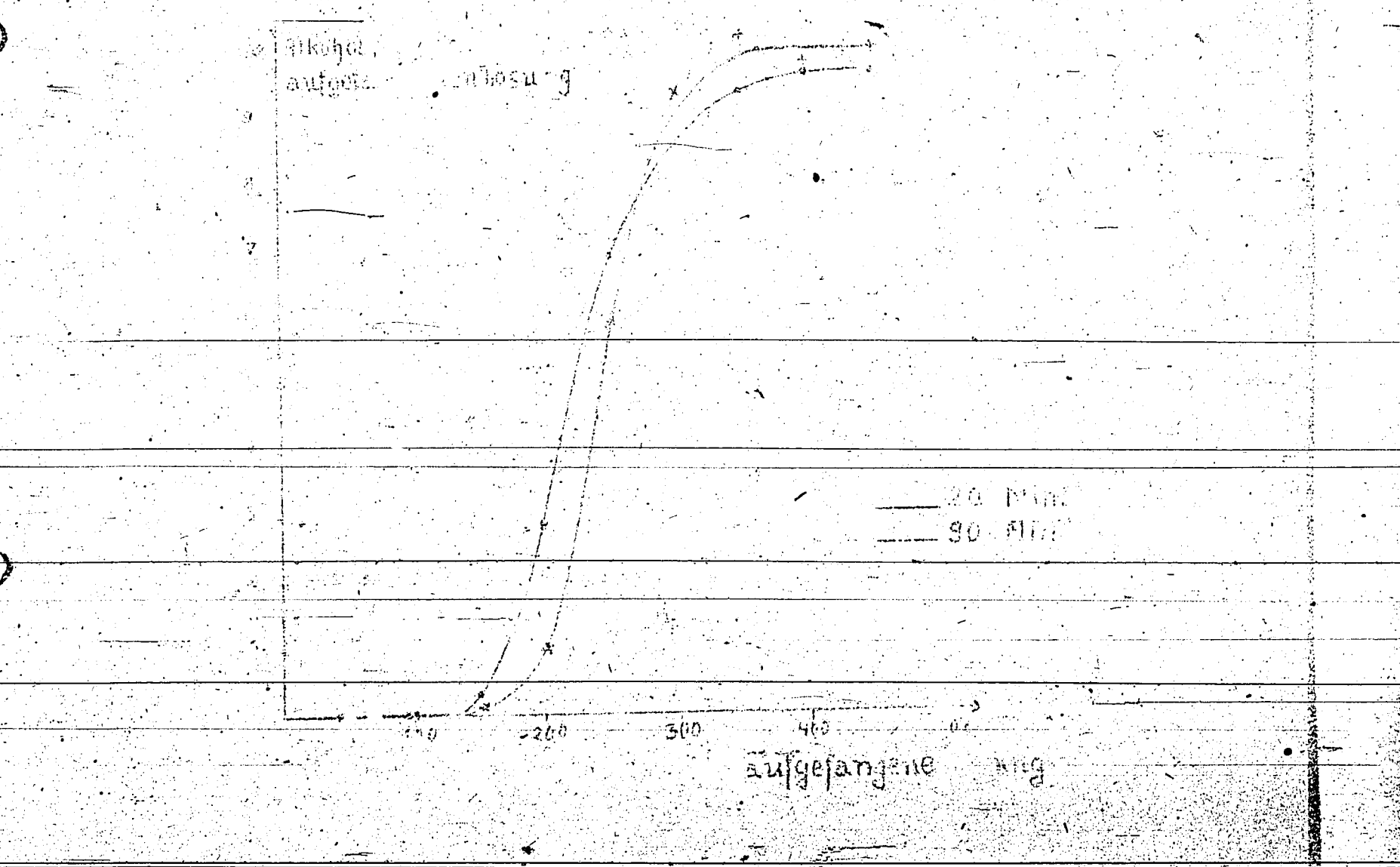
Aufgabe: 628

Laboratoriumsarbeiten in Me 245 - Abtrennung von Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an Kieselgel

1. Über die Verweilzeit bei der Gelbeladung

Zur Beantwortung der Frage, wie groß die Verweilzeit gewählt werden muß, damit bei möglichst kleinem Produktdurchsatz weitgehendste Sättigung erreicht wird, wurde folgender Versuch gemacht. Durch eine Säule von 1,0m Länge und 1½ cm lichter Weite entsprechend einer Menge von 140 g frisch getrocknetem Gel wurden in drei Versuchen jeweils 400 cm^3 einer Synolfraktion von 168-173° mit 10 % Alkohol in drei verschieden langen Zeiten hindurchgesetzt. Das am unteren Ende des Rohres ablaufende bezw. abtropfende Produkt wurde in Mengen von je 50 cm³ aufgefangen und auf seinen Alkoholgehalt untersucht. Die Tropfzeiten betrugen in drei Versuchen 20, 90 und 360 Minuten. Das Versuchsergebnis gibt die Abbildung 3 wieder.

Abb. 3



Wie man sieht, ist die Charakteristik der drei Kurven nur wenig unterschiedlich trotz der extrem verschieden gewählten Verweilzeiten, d.h.also,die Adsorption aus der Flüssigkeit an das Gel verläuft außerordentlich schnell und die vollständige Beladung ist schon nach kurzer Zeit erreicht. Technisch gesehen bedeutet diese Feststellung, daß die Verweilzeit in Bezug auf die übrigen Arbeitszeiten, die aufgebracht werden müssen für das Waschen, Verdrängen vom Gel und Trocknen, zu vernachlässigen ist.

Aufgabe: 628

2. Versuch zur Verdrängung der an Kieselgel adsorbierten Alkohole durch Wasser.

a) 214 g frisch getrocknetes Gel wurde mit 600 g Synol-C8-Alkohol 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt, die überstehende Lösung abgegossen und das Gel durch Extraktion im Soxhlet 2 Stdn. mit Petroläther gewaschen. Das so behandelte Gel wurde anschließend dreimal mit je 1 l Wasser ausgeschüttelt, die wäßrigen Auszüge vereint und die obige Schicht abgetrennt. Nach dem Trocknen des Öls blieben 26 g Alkohol zurück, entsprechend einer Ausbeute von 12,1 g/100 g Gel.

b) 200 g frisch getrocknetes Gel wurden mit einem Synol-Produkt der Fraktion von 170-180° mit einem Alkoholgehalt von 45 % ganz entsprechend wie unter a) behandelt. Durch Ausschütteln mit Wasser wurden 27 g Petroläther haltiges Öl gewonnen mit 85 % Alkohol, das entspricht einer Ausbeute von 11,5 g/100 g Gel.

Ob das gebrauchte Gel laufend regeneriert und erneut benutzt werden kann, müssen Serien- und Dauerversuche erbringen. Bei den bisher ausgeführten Versuchen konnte immer wieder festgestellt werden, daß immer dann, wenn das Gel schon zwei- oder mehrmals regeneriert worden war, beim Behandeln mit Wasser Emulsionen auftreten (Alkohol-Wasser-Petroläther); bei Benutzung von frischem Gel blieb die Emulsionsbildung aus. Sie kann aber leicht verhindert werden, wenn statt kaltem Wassers angewärmtes von etwa 60-70° verwendet wird. Die Versuche werden fortgesetzt.

gez. Dr. Breyfogle

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-96

30/906 Ra

Aufgabe : 628

Aufgabe : Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H_2

Bearbeiter: Breywisch, Geiseler

Stand am 1. Juni 1943

Syntheseöfen: (Dr. Breywisch)

In der Berichtszeit wurde der Ofen 2 (14 mm-Röhrenofen mit 700 l Kontakt) angefahren. Es wurde erstmalig ein feinkörniger Kontakt (0,3 - 1 mm gegenüber 1 - 2 mm Korngröße bei bisherigen Versuchen) verwendet. Die Schichthöhe betrug 4 m. Entsprechend den Kleinversuchen in Me 776 ergab sich bei gleichem Umsatz eine um etwa 10° tiefer liegende Fahrtemperatur. Der Ofen wurde dann als zweite Stufe hinter Ofen 4 (700 l Inhalt 1-2 mm-Kontaktkorn) geschaltet mit Zwischenabscheidung der Produkte aber ohne Herausnahme der Kohlensäure. In Übereinstimmung mit Kleinversuchen, die mit Kreislaufgas gefahren wurden, ergab sich, daß die Kohlensäure nur als Inertgas wirkt und keinerlei Schädigung des Kontaktes oder merkbare Erhöhung der Fahrtemperatur mit sich bringt.

Der in der vorigen Berichtszeit erstmalig in Betrieb genommene Plattenofen (2,5 m^3 Inhalt) wurde durch Extraktion vom Paraffin befreit. Mit dem Ausbau des Kontaktes wurde begonnen. Nach den bisherigen Ergebnissen würden für den Ausbau des Kontaktes etwa 250 Arbeitsstunden benötigt werden. Von diesem Gesichtspunkt aus ist demnach die Verwendung von Plattenöfen, wie sie in den Fischer-Anlagen üblich sind, für die Synthese mit Schmelzkontakten sehr nachteilig gegenüber dem im Laufe des letzten Jahres in Leuna entwickelten Ofen, der aus einem System von Kühlrohren ohne Verwendung von Platten besteht.

Korrosion

Es wurden nunmehr alle Öfen an der Stelle, wo das heiße Gas-Produkt-Gemisch in den Heißabscheider eintritt, mit einer Tauchung versehen, die mit Natronlauge oder einer Sodalösung gespeist wird. Da sich die Soda infolge des CO_2-Gehalts im Gas (15 - 25 %) zu Bikarbonat umsetzt, werden die Säuren nicht quantitativ herausgenommen. In den Produkten der zweiten Kühlstufe wird stets eine Säurezahl von 0,2 - 0,8 (gegenüber 10 - 20 ohne Alkalizusatz) gefunden. Korrosionen wurden jedoch in keinem Falle beobachtet. Die Wäsche wurde bei einer Temperatur von 110 - 130° vorgenommen.

I. Kleintechnische Versuche in Me 776: (Dr. Geiseler)

1. Benzin-Synthese-Umwälzfahrweise

Der in der vergangenen Berichtszeit unter Synolbedingungen angefahrene Ofen 20 (Wälzgasversuch) wurde nach einer Laufzeit von etwa 2 Monaten auf Benzinbedingungen umgestellt. Zunächst sollte festgestellt werden, wie bei extremen Synthese-Bedingungen (weitgehende Umsetzung des eingeführten Frischgases bei möglichst hohem Umsatz) die Ausbeute im Hinblick auf den Flüssiganfall und auf die Vergasung aussieht, wie das Produkt zusammengesetzt ist und wie sich die Aktivität des Kontaktes mit der Laufzeit ändert.

097

Aufgabe: 628

Bei einer Eingangsbelastung von 1:500 und einem Umsatz von 1:350 (69 % des Frischgases bezogen auf CO + H_2 werden umgesetzt) arbeitet der Kontakt bei 200°. Der nicht in das Reaktionsprodukt eingebaute Sauerstoff des Kohlenoxyds wird zu 30 % durch Kohlensäure und zu 47 % durch das Reaktionswasser ausgeschieden. 30 % des umgesetzten Gases werden in Methan übergeführt. Die Flüssigausbeute beträgt etwa 135 g/m³ umgesetztes Gas. Die Produktzusammensetzung veranschaulicht die nachstehende Tabelle 1.

Tabelle 1

Fraktion	Gew.-% Frakt.-Anteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
28-200	73,5	44,7	40,7
-230	0,8	22,7	33,2
-350	12,4	32,3	45,5
-400	3,0	27,8	26,0
400	10,3	-	-

2. Benzin-Synthese mit Umwälzung - Einstufige Fahrweise

Der Ofen 21 wurde als zweiter für die Wälzgasfahrweise umgebaut. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen so geblieben wie sie für den Ofen 20 beschrieben wurde, nur befindet sich zwischen Gebläse und Kaltabscheider ein Zentrifugalabscheider, um das durch Nebelbildung mitgerissene Flüssigprodukt niederzuschlagen. Der Heißabscheider wird jetzt mit Höchstdruckdampf beheizt; die in ihm anfallenden hochsiedenden Anteile haben einen Tropfpunkt von etwa 114°. Der Ofen wurde unter Benzinbedingungen angefahren und zwar soll studiert werden, wie die Synthesebedingungen gewählt werden müssen, wenn der größte Teil des Frischgases (etwa 85-90 % des CO + H_2-Gemisches) umgesetzt werden soll und ein möglichst hoher Umsatz erstrebt wird (Fahrweise in 1 Stufe). Der Ofen fährt zur Zeit bei einer Temperatur von 196°. Bei einer Eingangsbelastung von 1:200 und einem Umsatz von 1:160 setzt er etwa 85 % des CO + H_2-Gemisches um. Etwa 35 % des nicht in die organischen Produkte eingehenden Sauerstoffs des Kohlenoxyds wird in Form von Kohlensäure und 50 % in Form von Wasser ausgeschieden. Die Flüssigausbeute beträgt im Mittel 140 g/m³ umgesetztes Gas, das Abgas enthält etwa 40 % CO_2 und 10 - 12 % des umgesetzten Gases werden in Methan übergeführt. Als Synthese-Gas dient ein Gemisch aus Ö-Wassergas und Methanol-Frischgas, das so zusammengesetzt ist, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff bei den gegebenen Bedingungen im Abgas im Verhältnis 1:1 vorliegen. Das Gemisch wurde aus dem Grunde so gewählt, weil verhindert werden soll, daß eine von den beiden Komponenten angereichert wird und einer weitgehenden Umsetzung des Gases Einhalt geboten wird. Das Kaltabscheiderprodukt hat nachfolgende Zusammensetzung (Tab.2):

Tabelle 2

Fraktion	Gew.-% Frakt.-Anteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
30-200	55,3	31,9	40,3
-230	2,0	40,6	30,8
-350	18,2	33,6	46,8
-400	4,0	31,2	31,0
>400	20,5	-	-

3. Ofenversuch

Zu der Frage, ob die Kühlrohre in den 12 m^3-Öfen der Siedeanlage einen Abstand von 11 oder 15 mm haben sollen, wurde der Ofen 20 mit einem Kühlaggregat aus 20/25 mm Rohren versehen, die einen Abstand von 30 mm besitzen, mit Wk17 der Korngröße 1 - 2 mm gefüllt, vorsichtig angefahren und langsam auf Normalbedingungen gebracht. Der Ofen setzt bei einer Temperatur von 197° und einer Eingangsbelastung von 1:350 etwa 180 m^3 Gas/m^3 Kontakt/Std. um. Durch diesen Versuch ist zunächst einmal gezeigt, daß mit vorliegenden Kühleinbauten die Reaktionswärme doch so weit abgeführt wird, daß ein Durchgehen des Ofens nicht eintritt. Inwieweit unter den gegebenen Bedingungen der Kontakt beansprucht bezw. angegriffen wird, kann noch nicht gesagt werden; den Entscheid müssen Dauerversuche bringen. Jedenfalls zeigt der Versuch, daß die Kühlrohre ohne Gefahr für die Synthese bei der Kreislauffahrweise einen Abstand von 15 mm haben können, einen Abstand, der für das Ausbauen des Kontaktes wesentliche Vorteile bringt.

4. Synthesedruck-Versuch

Auf Grund der Kreislauffahrweise und der dadurch erreichten etwa 10 - 15° niedrigeren Synthesetemperatur erschien es von Interesse, festzustellen, ob das Optimum des Synthesedruckes noch immer bei etwa 25 atü liegt oder ob es unter den jetzt gewählten Fahrbedingungen zu Gunsten höherer Drucke verschoben ist. Es wurden aus diesem Grunde Versuche angestellt, bei denen der Synthesedruck von 25 atü über 40 auf 80 atü heraufgesetzt wurde. Das anfallende Produkt ist wesentlich dunkler gefärbt und sein Geruch deutet auf eine gewisse Verkrackung hin. Die Zusammensetzung des Produktes ist zwar zugunsten der Alkohole verschoben (weil infolge der Druckerhöhung die Synthesetemperatur niedriger gehalten werden kann), erbrachte aber insgesamt keine besonderen Vorteile (siehe Tab.3).

Tabelle 3

Ofen	Belastung	Synthese-Temp.	Druck atü	Gew.-% Alkohol in den Fraktionen -200	-230	-350	-400	Bemerkungen
20/4	1: 7000	183	24	43,7	47,6	71,8	81,7	Kreislauf (Umwälzbelastung)
19/6	1:10000	165	80	66,5	68,9	79,6	53,4	im geraden Durchgang Frischgasbelastung

5. Darstellung von Aminen

Mischt man dem Synthesegas ($CO + H_2$) Ammoniak bei, so ist zu erwarten, daß die am Kontakt gebildeten Alkohole weiter zu Aminen umgesetzt werden. Um den Einfluß des Ammoniaks auf die Syntheseprodukte darzulegen, wurde eine Versuchsanordnung gewählt wie sie die Abb.1 zeigt. In ihr bedeuten: L einen Laugeturm, durch den das Synthesegas zwecks Entfernung der Kohlensäure hindurchperlt und A einen Ammoniakbehälter, der mit einem 10 %igen

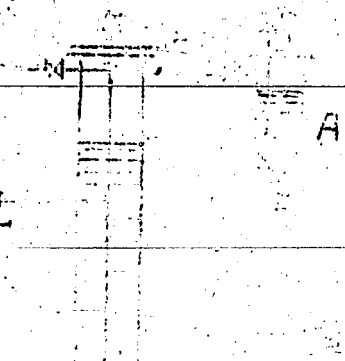


Abb. 1

Ammoniakwasser gefüllt ist. Das Synthesegas trägt bei einer festgelegten Geschwindigkeit das Ammoniak mit einem bestimmten Partialdruck in den Ofen. Die Synthesetemperatur lag bei 175°, umgesetzt wurden etwa 50 m3 Ges/m^3 Kontakt/Stde. bei einer Frischgasbelastung von 1:350. Das anfallende Produkt zeichnet sich durch einen intensiven Amingeruch aus, der aber nach längerem Stehen an der Luft sehr bald zurückgeht (niedrig siedende Amine!). Der Anteil des Amins am Gesamtflüssigprodukt lag bei diesem Versuch bei etwa 10 %, ohne die Amine, die schon vor der Aufarbeitung durch Verdunsten verloren gegangen sind und nicht erfaßt wurden. Den Gehalt an Alkohol und Olefin gibt die Tabelle 4 wieder.

Tabelle 4

Fraktion	Gew.-% Frakt.-Anteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
-200	40,4	36,0	31,6
-230	1,0	31,5	31,1
-350	23,1	40,1	33,0
-400	8,4	20,0	42,0
>400	27,1	-	-

II. Laboratoriumsarbeiten in Me 245 (Dr.Geiseler)

1. Abtrennung von Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Adsorptionsdestillation

In Anlehnung an die Arbeiten von G.Hesse und B.Tschachatin (Naturw. 30, 387 (1942)), werden seit Januar Versuche gemacht, Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemische durch Adsorptionsdestillation zu trennen. Es wurde deshalb eine Apparatur zusammengestellt, wie sie die Abb. 2 zeigt.

Abb. 2

0971

Aufgabe: 628

Im Rundkolben R befindet sich das Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemisch, im Kolonnenrohr K (lichte Weite 2,5 cm, Schichthöhe 1 m) befindet sich weitporiges Kieselgel B der Korngröße 1 - 2 mm, das mit trockenem heißen Stickstoff bei etwa 180° über ungefähr 6 Stdn. getrocknet worden ist. Das Kolonnenrohr wird mit Wasserdampf auf 100° gehalten. Durch die in den Rundkolben hineinreichende Kapillare geht ein Stickstoffstrom von etwa 3 - 4 ltr./Stde. hindurch, dessen Konstanz durch einen Strömungsmesser kontrolliert wird. Temperaturmeßstellen befinden sich im Kolben und in der obersten Schicht des Gels. Zu Anfang des Versuchs liegt die Temperatur stets über gegen Ende des Versuchs jedoch immer wenige Grade unter 100°. Das Destillat wird in kleinen Anteilen aufgefangen und auf seine Produktzusammensetzung untersucht.

Es wurden Versuche ausgeführt:

1. mit Gemischen, die aus gleichsiedenden Anteilen von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen zusammengestellt wurden (Abb.3, Kurve I)
2. mit Gemischen, die durch Vakuumdestillation von Primärprodukt in der halbtechnischen Anlage Me 458 erhalten worden waren (Kurve II) und
3. mit Gemischen, die durch Destillation von Primärprodukt unter Normaldruck gewonnen wurden (Kurve III).

Versuch: 43/4 (Kurve I in Abb.3)

Einsatz: 300 cm^3 Gel, 75 cm Synol-Gemisch (192-200°)
65,0 % Alkohol, 18,5 % Olefine.

Tabelle 5

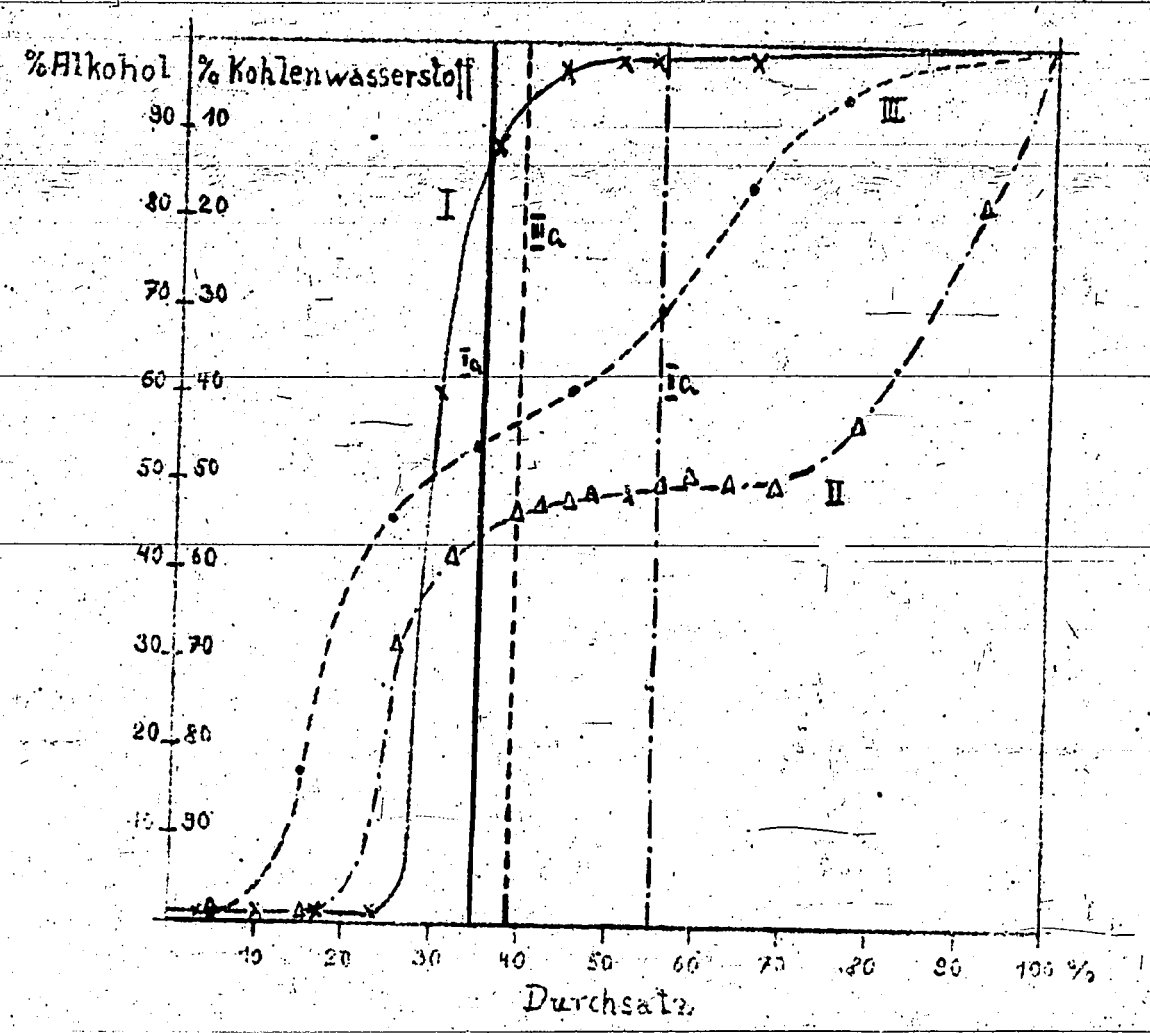
Frakt.	Temp. Ölbad	Temp. Kolben	Temp. Kolonne	Vakuum mm	CO_2-Strom mm	Destillat cm^3	%-Alk.	% Olefin
1	102	82	101	5	2	5	1,4	40,8
2	102	87	101,5	5	2	5	1,4	51,4
3	112	93	105	5	2	5	0,8	51,3
4	119	99	107	5	2	5	0,85	54,5
5	123	100,4	103	5	2	5	60,4	22,5
6	133	100,5	100	5	2	5	87,9	8,2
7	140	105,5	99	5	80	5	97,1	5,5
8	144	100,5	99	5	80	4,5	97,1	4,5

Extraktion des Gels: 24,5 cm^3

Eiskühlung: 3,5 cm^3

Aufgabe: 628

Abb.3.



Die Trennwirkung dieser Methode beruht:

1. darauf, daß die Temperatur-Dampfdruck-Kurven der Alkohole und Kohlenwasserstoffe nicht parallel verlaufen sondern mit abnehmenden Dampfdrucken stark divergieren, somit also die Differenz der Siedepunkte wächst,(Näheres bringen die Arbeiten des Herrn Dr.Reisinger.)
2. darauf, daß der Trägerstoff (N_2, CO_2, H_2O usw.) die zu trennenden Moleküle durch die Säule treibt und die Partialdrucke herabsetzt,
3. darauf, daß die Adsorbierbarkeit der Komponenten verschieden groß ist.

In den vorliegenden Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemischen ist der Unterschied der Adsorption beider Komponenten so groß, daß es nicht gelingt, am Ende des Versuches den am Gel haftenden Alkohol mit dem Trägergas herauszutragen, auch nicht bei Anwendung einer vielfach erhöhten Gasbelastung. Die Versuche haben erbracht, daß die unter 1. genannten Gemische am besten und die unter 2. aufgeführten am schlechtesten getrennt werden können. Der Trenneffekt der letzteren geht allein nur auf den Adsorptionsunterschied zwischen Alkohol und Kohlenwasserstoff zurück, da ja die Trennwirkung infolge der Destillation unter vermindertem Druck nicht mehr in Erscheinung treten kann, weil das eingesetzte Produkt unter entsprechenden Bedingungen fraktioniert wurde (Vakuumkolonne in Me 458).

Werden die eingesetzten Fraktionen zu breit gewählt, so nimmt die Trennwirkung ab und man erhält flache verschmierte Trennkur-

ven. Die Steigung der Trennkurve ist allerdings noch von verschiedenen anderen Faktoren abhängig, z.B. von der Temperatur auf die der Gelturm gebracht wird - sie soll nur wenig über dem Siedepunkt des verdampfenden Gemisches liegen - und von dem Trägergas, das als Eluierungsmittel dient. Die den Kurven in Abb.3 zugeordneten Senkrechten Ia, IIa und IIIa würden sich bei idealer Trennung ergeben.

2. Versuch zur Isolierung hochmolekularer Alkohole aus hochsiedendem Primärprodukt durch Adsorption an Kieselgel

Für die Isolierung von Alkoholen aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an Kieselgel muß vorausgesetzt werden, daß die Produkte möglichst wenig viskos und im Falle hoher Viskosität doch zumindestens gut löslich in den Lösungsmitteln sind, die sich für diese Arbeitsweise gut eignen. - Da der hochsiedende Rückstand im geschmolzenen Zustand sehr viskos ist und sich außerdem in allen Lösungsmitteln nur sehr schwer löst, stieß die Trennung auf ziemliche Schwierigkeiten. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren:

100 g Heißabscheiderprodukt (Tropfpunkt: 95°, OH-Zahl: ~ 14,0) wurden in 1,5 ltr. Xylol unter Erwärmen gelöst, 200 g frisch getrocknetes Gel hinzugegeben und diese Mischung 90 Min. unter guter Rührung auf etwa 90° gehalten. Die noch warme Xylol-Lösung wurde abgegossen, das Gel 2 Stdn. im Soxhlet mit Petroläther gewaschen und anschließend 10 Stdn. mit Aceton extrahiert. Der Versuch ergab folgende Daten:

	g	OH-Zahl
Xylolextrakt	88,5	11,0
Petrolätherextrakt	4,5	6,9
Acetonextrakt	4,0	92,0

Der gewonnene Acetonextrakt hat eine dunkelbraune Farbe und ist wesentlich weicher als das Ausgangsprodukt. Sein Tropfpunkt liegt bei 72°.

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums
darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen.

2523-97

Aufgabe : 628

Aufgabe : Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Bearbeiter: Breywisch, Geiseler

30/9.06

Stand vom 1. April 1943

Bericht Me 458 (Dr.Breywisch)

Kontaktreduktion

Ein von Herrn Dr. Gross durchgefuhrter Kleinversuch hatte ergeben, daß sich ein in Me 458 reduzierter Ammoniakkontakt für die Methanisierung der letzten CO-Reste vor der Ammoniaksynthese gut eignet. In der Berichtszeit wurden 2 m³ Ammoniakkontakt in 2 Chargen in 1 m³ reduziert. Für das großere Korn (4 - 9 mm gegenüber 1 - 2 mm beim Synol-kontakt) werden 110 Stunden gegenüber 60 Stunden bei normalem W.K. 17 benötigt. Außerdem wurden 2 Chargen zu je 600 l, Korngröße 0,3 - 1 mm für eine Füllung vom Ofen 2/458 und für Me 776 reduziert. Eine solche Korngröße ergibt auch bei einer Schichthöhe von von nur 40 cm bei einer Belastung von 1 : 2000, auf Kaltgas berechnet, schon einen erheblichen Widerstand. Der Gesamtwiderstand der Apparatur betrug bei

1 - 2 mm	Korn	und	40 cm	Schichthöhe	:	1,25	m	Wasser
4 - 9 mm	"	"	"	"	:	1,00	"	"
0,3-1 mm	"	"	"	"	:	1,60	"	"

Syntheseöfen

In der Berichtszeit wurde ein Plattenofen von 2,5cm³ Kontaktinhalt angefahren. Die Skizze (1) gibt die Anordnung der Konstruktionselemente wieder. Das Frischgas tritt bei FG ein, wird in dem Warmeaustauscher WA im Gegenstrom zum Abgas geführt und geht durch den Vorheizer V in den Ofen O. Der Weg des Abgases und der erzeugten Flussigprodukte entspricht dem bisher bei den übrigen Syntheseöfen üblichem. HA und KA sind Heiß- und Kaltabscheider, WK und AK Wasser- und Ammoniakkühler, HT und KT sind Heiß- und Kalttrennbehälter. Bei AG geht das Abgas über ein Reduzierventil zur A-kohle. Die nahezu isotherme Wärmeabführung wird durch einen in der Skizze rot eingezeichneten Druckwasserkreislauf erzielt. Regulierung der Temperatur erfolgt durch Zugabe von Höchstdruckdampf bei D und Kühlung in dem Ausdampfgefeß AD.

Ein durch einen im Kreislauf angebrachten Thermokühler gesteuertes Regulierventil von Siemens RV bewirkt die Regulierung der Kühlwassermenge. Der Ofen ließ sich 14 Tage lang einwandfrei fahren. Mit dem automatischen Regulierventil RV wurde eine Temperaturkonstanz von + 1°C erreicht. Nach dieser Zeit mußte der Versuch wegen einer Undichtigkeit im Kühlrohrsystem des Ofens abgebrochen werden. Der Ofen soll ausgebaut und für einen Kreislaufversuch umgebaut werden.
Der Ofen 1 wurde ausgebaut. Mit dem ausgebauten Kontakt wurden Regenerationsversuche angestellt. Es stellte sich dabei heraus, daß der Kontakt beim Inaktivieren mit Stickstoff nicht über 30°C erhitzt werden darf. Außerdem ist es wichtig, die organischen Ablagerungen möglichst vollstandig zu entfernen, da diese beim Versuch, den Kontakt im O2-Strom zu schmelzen, wahrscheinlich durch Abgabe von großen Gasmengen keinen homogenen Schmelzfluß zustande kommen lassen und die Temperatur nicht genügend hohe Werte erreicht. Es wird zweckmäßig sein, auf die Extraktion des Kontaktes noch eine Wasserstoffbehandlung bei 200 - 250° folgen zu lassen, damit die Reste organi-

scher Substanz möglichst weitgehend aufhydriert und herausgetragen werden können. Erst nach dieser Behandlung müßte dann die Inertisierung durch technischen Stickstoff erfolgen. Diese Methode wird beim Ausbau des Ofens 3 (etwa Anfang Mai) ausgeprüft werden.

Die Anlage zur Aufarbeitung der Produkte wurde nahezu fertiggestellt. Die Wasserdampfdestillation von hochsiedenden Paraffingemischen wird in der folgenden Berichtszeit in Betrieb genommen werden können. Ebenso wurde das Tanklager von 4 2,5 m³-Tanks fertiggestellt. Mit der Abtrennung der Alkohole durch Veresterung mit Borsaure kann etwa Ende Mai begonnen werden.

Kleintechnische Versuche in Me 776 (Dr.Geisseler).

1.) Kreislaufversuche

Die in der vergangenen Berichtszeit begonnenen Kreislaufversuche wurden fortgesetzt und erweitert. Vor allem sollte dargelegt werden, wie die Synthese verläuft, wenn die Eingangsgasbelastung geändert wird und wie weit der Kontakt unter den Umwälzbedingungen beansprucht werden kann. Da die ersten Bilanzergebnisse gezeigt haben, daß bei der Kreislauffahrweise der Wasserstoffverbrauch wesentlich höher liegt als bei der bisherigen Fahrweise im geraden Durchgang, wurden die Versuche unter Verwendung von O-Wassergas und Methanol-Frischgas ausgeführt. Die zusammengefaßten Versuchsergebnisse in Tabelle 1 und 2

Tab. 1

Tab. 2

Me 452 384.43 Pos-

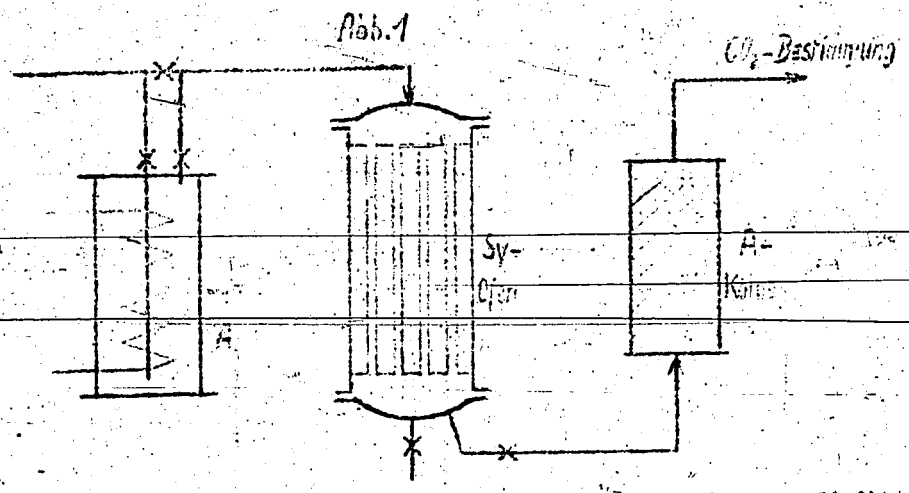
lassen folgendes erkennen. Das Umsetzungsverhältnis von Kohlenoxyd und Wasserstoff liegt bei etwa 1 : 2 gegenüber der bisherigen Fahrweise im geraden Durchgang, bei der das Verbrauchsverhältnis sich im Mittel um 1 : 1 bewegt. Das Verhältnis des bei der Reaktion entstehenden Wassers zum gebildeten Kohlendioxyd ist extrem stark zugunsten des Wassers verschoben. Verwendet man für die Synthese Methanol-Frischgas, so verschiebt sich das Siedespektrum zum niedrigsiedenden Anteil hin, und es kommt zu einer erhöhten Methan-Bildung, besonders bei kleiner Eingangsgasbelastung und gleichbleibendem Umsatz. Über das Siedeverhalten und die Produktzusammensetzung berichtet Herr Dr.Reisinger.

Um Einblick zu gewinnen, inwieweit Wasser und Kohlendioxyd den Verlauf der Synthese und die Aktivität des Kontaktes beeinflussen, wurden dem Synthesegas Wasserdampf bzw. Kohlendioxyd zugesetzt.

1.) <u>Einfluß des Wasserdampfes auf die Synthese und auf die Aktivität des Kontaktes</u>

Die Versuchsanordnung veranschaulicht die Abb. 1. Durch die Tauchung des beheizbaren Druckgefäßes A, in dem sich Wasser befindet und das

Abb.1



auf eine gewünschte Temperatur gebracht ist, geht das Gas mit einem entsprechenden Wasserdampfpartialdruck in den Ofen und wird hinter der A-Kohle laufend auf seinen Kohlendioxyd-Gehalt untersucht. Die Versuche haben gezeigt, daß eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes im Synthesegas ein Ansteigen des CO2-Spiegels im Ausgangsgas hervorruft, was so zu deuten ist, daß der Wasserdampf am Kontakt auf das Kohlenoxyd im Sinne einer Konvertierung wirkt. Nimmt man den Wasserdampf wieder weg, so geht die Kohlendioxyd-Konzentration auf den alten Wert zurück. Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei der Synthese die Kohlendioxyd-Bildung gar nicht der Primärreaktion, d.h. der Ursynthese zuzuordnen ist, sondern daß sie erst sekundär durch Einwirkung des bei der Reaktion entstehenden Wasserdampfes auf das Kohlenoxyd gebildet wird. Man hätte demnach die Möglichkeit, den CO2-Spiegel im Endgas, d.h. die Neubildung von Kohlendioxyd im Ofen beliebig herabzudrücken, wenn man den entstehenden Wasserdampf sofort aus dem Reaktionsraum entfernt. Den Beweis erbringen die Kreislaufversuche. Bei einer 10- bis 20-fachen Umwälzung des Synthesegases

das nach dem Austritt aus dem Ofen unter den Kondensationspunkt des Wasserdampfes abgekühlt und vor der Wiedereinführung in den Ofen durch einen Vorheizer auf Synthese-Temperatur gebracht wird, fällt hauptsächlich Wasser an, während nur sehr wenig Kohlendioxyd gebildet wird. Übersteigt der Wasserdampfpartialdruck im Reaktionsraum einen bestimmten Schwellenwert, so büßt der Kontakt an Aktivität ein und wird allmählich unwirksam. Bei extrem hoher Wasserdampfkonzentration verliert er seine Wirksamkeit sofort.

2.) Einfluß des Kohlendioxyds auf die Aktivität des Kontaktes

Abgase, in denen Kohlendioxyd bis zu 25 % angereichert war, übten keine schädigende Wirkung auf den Kontakt aus, auch nach einer mehrtägigen Behandlung mit reinem Kohlendioxyd aus der Bombe bei einer Temperatur von 193° nahm die Aktivität nicht ab.

3.) Der 200 Ltr. Außenkontaktröhrenofen wurde über längere Zeit ohne Einsteckrohre im Heiz- bzw. Kühlaggregat gefahren. Es konnte bestätigt werden, daß durch die Neigung des Ofens gegen die Horizontale (10°) der Kühl- bzw. Heizkreislauf aufrecht erhalten bleibt.

4.) Ein 2,5 Ltr. Kontaktofen fährt seit Februar unter Benzinbedingungen. Bei einem Gasumsatz von 1 : 275, einer Eingangsgasbelastung von 1 : 500 arbeitet der Kontakt bei einer Temperatur von 216°. 60,4 % des umgesetzten Gases werden in CO2 und etwa 3,7 % in Methan überführt. Die Unterlaugenbenzinausbeute an Flüssigprodukt beträgt im Mittel 155 g/m³ umgesetztes Gas. Das Siedeverhalten und die Zusammensetzung des Öls einschließlich A-Kohle-Produkt geht aus nachfolgender Übersicht hervor.

Tabelle 3

Fraktion	Gew.-% Fraktionsanteil	Gew.-% Olefine	Gew.-% Alkohole
30 - 200	57,0	38,7	33,3
-250	2,1	37,7	23,8
-320	14,7	34,1	38,3
-450	4,4	31,0	25,5
400	11,3		

Laboratoriumsarbeiten in Me 245 (Dr.Geiseler)

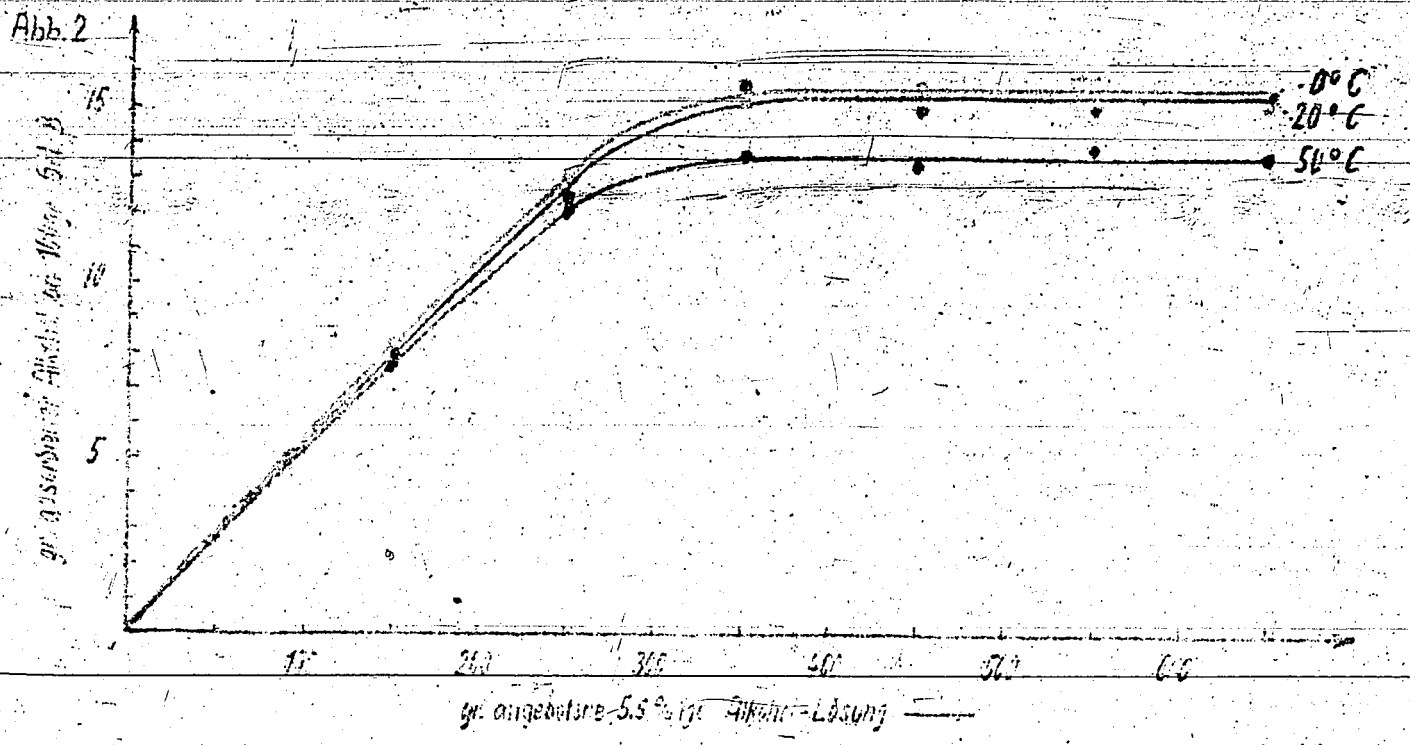
1.) Die Beladbarkeit des Kieselgels in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der die Absorption vorgenommen wird.

Benässelt man größere Mengen Gel mit Alkoholen, so können infolge der freiwerdenden Benetzungswärme lokale Temperaturerhöhungen auftreten, die bis 50°, 60° und noch höher reichen und die Beladbarkeit, d.h. die Absorptionsfähigkeit ungünstig beeinflussen. Aus diesem Grunde wurde die Beladbarkeit in Abhängigkeit von der angebotenen Flüssigkeitsmenge mit festgelegtem Alkoholgehalt bei drei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Abb. 2 zeigt, daß die Beladbarkeit zwischen 0° und Zimmertemperatur kaum differiert, aber bei 50° schon deutlich abfällt.

Abb. 2 siehe nächste Seite

098

Abb. 2



2.) Messung von Benetzungswärmen

Die in der vergangenen Berichtszeit begonnenen Messungen zur Bestimmung von Benetzungswärmen flüssiger organischer Substanzen von Kieselgel wurden fortgesetzt und abgeschlossen. Die Versuchsergebnisse lassen nunmehr deutlich erkennen, daß die einzelnen Substanzen offenbar in drei Hauptklassen eingeteilt werden können, die wie folgt abzugrenzen wären.

Tabelle 4

Benetzungswärmen in cal/g (weitporiges Gel, 1 - 2 mm)

Vers. Nr.	Substanz	Kieselgel g	Kalorimeter Kapazität cal	ΔT°	Benetzungswärme cal/g	
43/30	Diäthyl-äther	18,651	573	0,4067	12,5	12,6±0,10
43/37		18,485	579	0,4005	12,5	
43/42		18,062	589	0,3901	12,7	
43/34	Dipropyl-äther	17,999	584	0,3715	12,0	12,1±0,23
43/35		18,406	584	0,3905	12,4	
43/43		18,268	577	0,3716	11,8	
43/67	Essig-säure	15,588	598	0,3484	13,3	13,3±0,18
43/68		18,741	585	0,4184	13,0	
43/98		15,584	590	0,3628	13,7	
43/99		18,528	596	0,4125	13,3	
43/69	Propion-säure	18,165	586	0,4120	13,3	13,2±0,15
43/97		18,172	605	0,3576	13,0	

Aufgabe: 628

43/2	Methyl-acetat	17,457	595	0,4390	15,0	15,0±0,20
43/3		17,650	589	0,4558	15,4	
43/4		17,048	595	0,4330	15,1	
43/88		17,280	596	0,4215	14,5	
43/93		15,219	593	0,3855	15,0	
41	Äthyl-acetat	17,903	578	0,4490	14,4	14,4±0,03
43/90		15,672	600	0,3801	14,5	
43/91		15,926	594	0,3860	14,4	
43/10	Hexyl-acetat	18,141	584	0,4059	13,0	13,2±0,15
43/11		17,638	588	0,3985	13,3	
43/8	Benzyl-acetat	17,482	585	0,4076	13,6	13,7±0,05
43/9		15,699	598	0,3582	13,7	
43/23	techn. Hexan	19,168	574	0,1790	5,3	
43/49	Syn.Neutr. Öl C11	18,034	581	0,1905	6,13	6,14±0,01
43/50		19,059	570	0,2063	6,15	
43/53	Xylol	18,362	572	0,2583	8,35	8,40±0,05
43/54		18,146	576	0,2668	8,45	
43/51	Benzol	18,732	582	0,2492	7,8	7,85±0,05
43/52		17,361	585	0,2364	7,9	
43/61	Thiophen	15,755	564	0,2214	7,9	7,93±0,03
43/70		16,361	591	0,2472	7,95	
43/60	Nitro-methan	19,382	592	0,3521	10,8	10,9±0,17
43/102		15,685	608	0,2762	10,7	
43/103		17,055	600	0,3148	11,1	
43/61	Nitro-Äthan	19,762	584	0,3946	10,6	10,55±0,05
43/62		19,252	587	0,3440	10,5	

1.) Alle Körper, die ein aktives H-Atom besitzen und vorwiegend Assoziationseigenschaften aufweisen (Säuren, Alkohole, Merkaptane, Amine, Hydroxylamine usw.).

2.) Solche Substanzen, die zwar auch noch polare Eigenschaften aufweisen, aber viel weniger reaktionsfähig sind (Ketone, Äther, Ester und dgl.)

3.) und schließlich alle die, welche nur wenig reaktionsfähig sind und vorwiegend Eigenschaften zeigen, die für Kohlenwasserstoffe charakteristisch sind (Paraffine, Olefine, Benzol, Toluol, Xylol, Furan, Thiophen usw.).

3.) Einfluß der Trocknung auf die Aktivität des Kieselgels

Um die Abhängigkeit der Aktivität des Kieselgels von der Art der Trocknung darzulegen, wurden verschiedene Versuche mit variierter Trockentemperatur und variierter Trockendauer ausgeführt. Es hat sich gezeigt, daß das Gel bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und in recht kurzer Zeitdauer getrocknet werden kann, wenn man die

Trocknung mit heißen Gasen vornimmt. In allen Fällen wurde im Stickstoffstrom bei einer immer gleichbleibenden Belastung von 1 : 100 gearbeitet; die Schichthöhe betrug 400 mm entsprechend einer Gelmenge von 400 cm^3 = 203 g. Die während der Trocknung anfallende Wassermenge wurde in einer tiefgekühlten Vorlage aufgefangen, nach jedem Versuch der Gewichtsverluft des Gels bestimmt und anschließend die Benetzungswärme gemessen.

Tabelle 5

Vers. Nr.	Versuchsbedingungen: Temp.	Trockens.Std.	N_2-Belast.	Kieselgel-verl. in g	Wasser-anf. in g	Benetzg.-wärme cal/g
8	250	1/2	1 : 100	21,0	21,5	15,8
11 u.12	250	1	1 : 100	22,4	22,5	16,5
4,7 u.8	250	1 1/2	1 : 100	22,6	22,5	16,7
9	250	2	1 : 100	22,9	23,2	16,9
10	250	5	1 : 100	22,6	22,8	16,8
13	150	1/2	1 : 100	21,0	21,1	15,1
17	150	1	1 : 100	22,6	22,5	15,8
15	150	1 1/2	1 : 100	22,5	22,7	16,2
16	150	2	1 : 100	22,6	22,7	16,7
18	150	5	1 : 100	23,2	23,3	16,6

Aus den Daten ersieht man, daß die Trocknung bei einer Stickstoffbelastung von 1 : 100 und einer Temperatur von 150° nur etwa 2 Stunden erfordert.

Entsprechend verläuft die Trocknung von gebrauchtem Gel.

Tabelle 6

Vers. Nr.	Versuchsbedingungen: Temp.	Trockenz.Std.	N_2-Belast.	Kieselgel-verl. in g	Fl.anf. in g	Benetzg.-wärme cal/g
24	150	1/2	1 : 100	15,3	15,2	14,1
22	150	1	1 : 100	15,3	15,2	14,3
23	150	1 1/2	1 : 100	15,9	15,5	14,3
26	150	2	1 : 100	16,4	15,8	14,6
25	150	5	1 : 100	16,0	15,5	14,5

4.) Über die Verdrängung der Alkohole vom Kieselgel

Im Verlauf der Untersuchungen über die Adsorption an Gel konnte immer wieder beobachtet werden, daß die Alkohole von Fall zu Fall verschieden festhaften und oft nur unvollständig abzulösen sind. Es wurden deshalb Versuche ausgeführt, die eine Klärung dieser Erscheinungen bringen sollten und zu folgendem Ergebnis führten. Nimmt man die Verdrängung unmittelbar nach der Beladung vor, so lassen sich die Alkohole leicht und mühelos vom Gel ablösen; läßt man aber zwischen Beladung und Verdrängung längere Zeit beispielsweise 2 oder 3 Tage vergehen, so gelingt es nicht oder nur sehr schwer, durch eine einfache Extraktion den gesamten Alkohol zu isolieren. Diesen Effekt kann man auch sofort erringen, wenn man das frisch mit Alkohol beladene Gel etwa

Aufgabe: 620

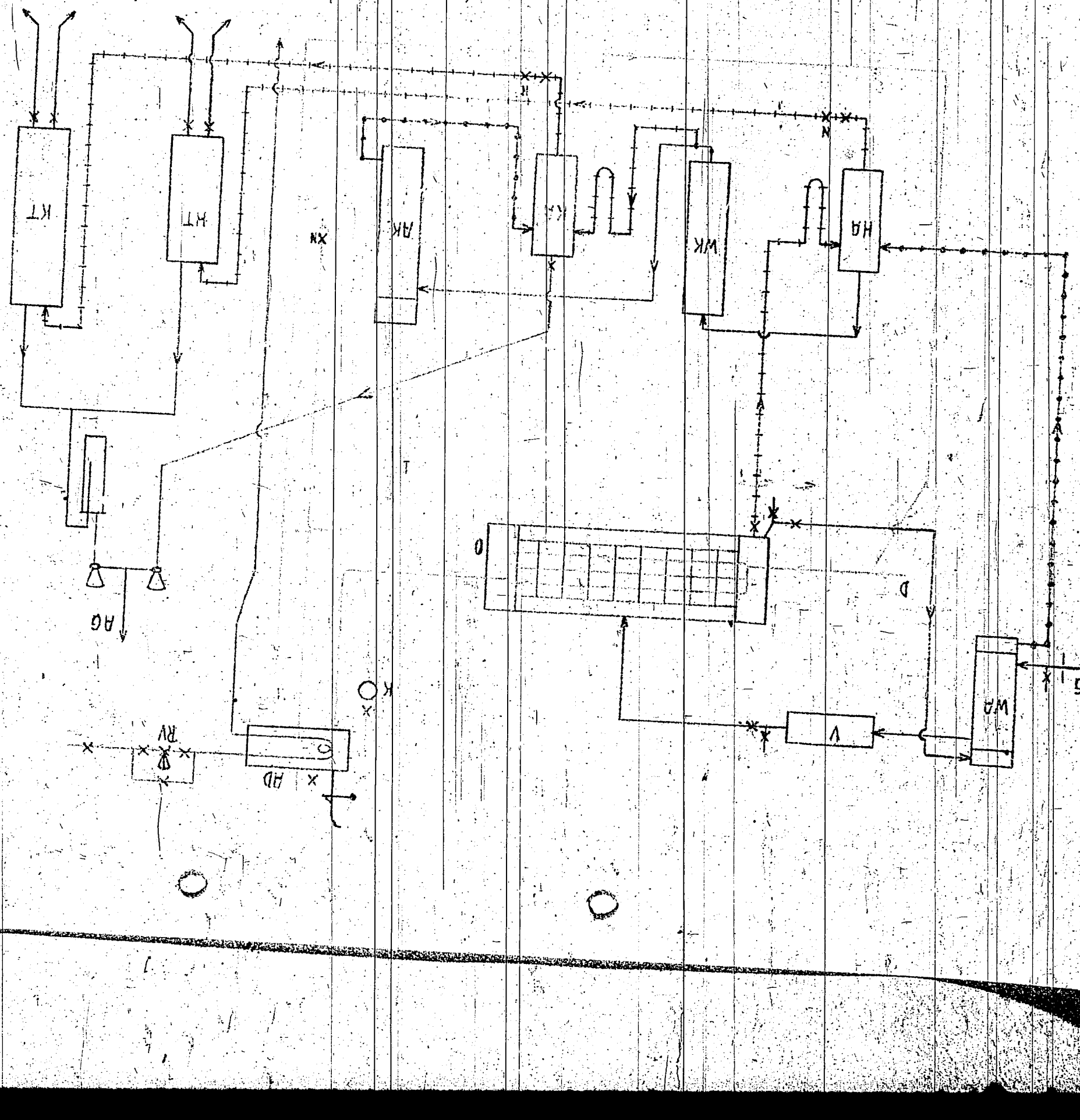
Zunahme [illegible] erwartet. Diese Erscheinungen [illegible] zu deuten, [illegible] die Alkoholgifte Hemmung, Lähmung und [illegible] nach der Reizung [illegible] Zustand darstellt, der dem langsamen und [illegible] Ablauf schneller in einen stabilen Ruhezustand. Ferner kann [illegible] durch die Tatsache erklären, daß die Alkoholnarkose [illegible] nur in der Gehirnrinde beginnt, dagegen in die [illegible] Stammganglien, wenn eine gewisse Grenze überschritten [illegible]

Tabelle 1

Versuchstier-Nr.	Gewicht	Alkohol	Zeit	Gewichtsabnahme	Gewicht	Alkohol	Zeit	Bemerkungen
1	80,0	23,3	7	11,0	69,0	23,3	7	[illegible]
2	75,0	21,6	7	17,0	58,0	21,6	7	[illegible]
3	70,5	20,7	7	13,7	56,8	20,7	7	[illegible]
4	75,5	70,3	7	15,0	60,5	33,8	7	[illegible]

[illegible] wird [illegible] Tabelle [illegible] Gewichtsabnahme [illegible] Gewicht [illegible] Alkohol [illegible] Tiere [illegible] Gewicht [illegible] Alkohol [illegible] Tiere [illegible] Gewicht [illegible] Alkohol [illegible] Tiere

Me 458 5.43 Mat.



Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

2523-98 Mu
30/9.06

Aufgabe : 628
Aufgabe : KW-Synthese aus CO und H_2
Bearbeiter: Breywisch, Reisinger, Geiseler

Stand am 1.Oktober 1942

Versuchsanlage Me 458 (Dr.Breywisch)

Die in der vorigen Berichtszeit erwähnten drei Syntheseöfen waren weiterhin ohne nennenswerte Störungen in Betrieb. Die Öfen 1 und 2 haben ihre vorgesehene Laufzeit bereits überschritten, (Ofen 1 160 Tage in Betrieb, Ofen 2 140 Tage in Betrieb) wurden aber weitergefahren, damit die Druckwasserwäsche zwischen zwei Öfen mit schon altem Kontakt ausgeprüft werden kann.

An verschiedenen Stellen der Produktabscheidung und an Produkt- und Reaktionswasserleitungen wurden Korrosionserscheinungen beobachtet. Korrosion tritt nach bisher vorliegenden Beobachtungen zwischen 50 und 150° auf. Zu ihrer genauen Verfolgung laufen seit einiger Zeit in Me 776 einige Versuchsreihen. Diese Versuche werden im nächsten Bericht ausführlich behandelt werden können. Die bisher stärkste Korrosion betrug an gewöhnlichen Kesselblech (die Probe hing 73 Tage bei ~ 100° im Gasstrom, (V=40 cm/se.) wobei das Produkt kondensierte) 0,5 mm//Jahr

Der 2½ m^3-Plattenofen ist nahezu vollständig montiert und wird in etwa einem Monat angefahren werden können.

Am Ofen 2 wurde ein Siemensregler eingebaut, der durch Steuerung der Kühlwassermenge die Ofentemperatur regelt. Mit diesem Regler wurde eine Temperaturkonstanz von ±1° erzielt.

In einen CO_2-Waschturm wurde anstelle des Schwimmreglers ein Membranregler eingebaut. Der Regler arbeitet bisher gut und ermöglicht ein befriedigendes Konstanthalten des Wasserspiegels. Außerdem wurde der im vorigen Bericht erwähnte Kreislaufwasserkühler eingebaut, der es ermöglicht bei einer Kühlwassertemperatur von 15° 19 - 20° im Kreislauf zu halten. Die Wäsche wurde bisher hinter 2 parallel geschaltete ½ m^3-Öfen geschaltet. Beim Auswaschen von 10 auf 4 % CO_2 liegt bei zu großer Wassermenge der Gasverlust mit 5 % CO + H_2 bezogen auf das Eingangsgas noch zu hoch. Die Versuche werden weitergeführt.

Versuche mit der A-Kohleanlage, in der das Restgas vom Gasol befreit wird, ergaben, daß die adsorbierten Alkohole zu Beginn der Ausdampfperiode in verhältnismäßig konzentrierter wässriger Lösung anfallen, so daß sich ein 20 - 30 %iges Konzentrat erhalten läßt, das fast die gesamte Alkoholmenge enthält. Das später anfallende Wasser ist nahezu frei von organischen Bestandteilen.

Beim Ausdampfen der Kohle fallen etwa 40 - 50 m^3 Gasol an, dessen Zusammensetzung und Menge sich nach der Zeit ändert. Da zur genauen Bilanz ein entsprechender Gasometer nicht aufgestellt werden kann, soll ein Gasprobenehmer eingebaut werden, der es gestattet eine jederzeit proportionale Menge Gasol beim Ausdampfen zu entnehmen.

Die Destillationsanlage wurde (bisher ohne Vakuum) in Betrieb genommen und arbeitete ohne wesentliche Störungen. Es wurden Produktwasser und bis 200° siedende Produktanteile destilliert. Neben der Vorlage für die Rücklaufpumpe wurde ein zweiter Behälter kombiniert mit einer Florentinerflasche aufgestellt, der es ermöglicht bei den immer auftretenden azeotropen Gemischen von Öl und Wasser im Falle der Öl-

098

des illation das Wasser und im Falle der Wasserdestillation das Öl laufend abzuscheiden, so daß im ersten Fall nur Öl und im zweiten nur Wasser wieder als Rücklauf aufgegeben werden kann.

Kleintechnische Versuche in 776

Es wurde der Einfluß der Kontakt-Korngröße auf die Synthese verfolgt. Zu diesem Zweck wurden zwei 3 ltr.-Öfen bei gleicher Temperatur und gleicher Belastung mit gewichtmäßig gleichen Kontaktmengen gefahren, die in verschiedene Korngrößen aufgeteilt waren. Der Kontakt in Ofen 7/13 hatte 1 - 2 mm-Korn im Ofen 10/13 5 - 6 mm-Korn. Um die Kontakte in beiden Fällen ausreichend zu reduzieren wurde die doppelte Reduktionszeit angewandt. Der Versuch sollte ungefähren Aufschluß darüber geben, bis zu welcher Tiefe sich die Reaktion im Innern des Kontaktkorns abspielt. In dem einen Extremfall, wo das ganze Korn arbeitet, müßte der Umsatz in beiden Fällen gleich sein. Im anderen Extremfall, wo nur die Oberfläche wirksam ist, müßte das Verhältnis der Umsätze gleich dem Verhältnis der wirksamen Oberflächenschichten sein, in diesem Falle, wenn für das Korn Kugelform angenommen wird, umgekehrt proportional den Radien. Das Umsatzverhältnis wurde zu 1 : 2,3 bestimmt; es müßte bei 1 : 3,5 liegen wenn nur die Oberflächen arbeiten würden. Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß man im Falle der 1 - 2 mm Körnung in den unteren Kontaktteilen verdünnteres Gas vorliegen hat. Aus dem Versuch geht qualitativ deutlich hervor, daß nur eine verhältnismäßig dünne Schicht des Kontaktes wirksam ist. Aus diesem Grunde wurde in einer Reihe weiterer Versuche die Körnung weiter herabgesetzt. Im Einzelnen wurden ausgeprüft: 0,5 - 2 mm, 0,5 - 1 mm, 0,3 - 1 mm und 0,3 - 0,5 mm. Eine untere Grenze war da zu erwarten, wo die Paraffinschicht, die die Körner bedeckt, mehrere Körner zusammenhängend umschließt oder verbackt, so daß die Oberfläche wiederum teilweise ausfällt. Es hat sich bisher gezeigt, daß das Optimum bei 0,5 - 1 mm liegt. Mit einem Kontakt dieser Körnung läßt sich bei 5° tieferer Temperatur der gleiche Umsatz erzielen wie mit der bisher üblichen 1 - 2 mm-Körnung. Im Augenblick laufen einige Dauerversuche.

Versuche betreffend Änderung der Gasführung

Es wurde versucht das Gas von unten her dem Kontakt zuzuführen. Dabei können folgende Vorteile erwartet werden: Das frische, unverdünnte Gas kommt zunächst mit Kontaktschichten in Berührung, die am meisten mit Paraffin getränkt sind, während mit den Reaktionsprodukten, CO und H_2O verdünntes Gas an dem oberen, trockenen Kontakt reagiert. Bisher hatte sich gezeigt, daß die oberen Kontaktschichten, wenn auch nicht mehr verrußt so doch stärker angegriffen waren. Dies könnte vielleicht durch die erwähnte Maßnahme verhindert werden. Zweitens tropft jetzt von dem Kontakt das hochsiedende Paraffin entgegen dem Gasstrom ab. Dadurch kann unter Umständen eine Vorzerlegung des sonst bei gewöhnlicher Temperatur halbstarren, unhandlichen Primärproduktes erzielt werden. Stauungen im Kontakt waren nicht zu erwarten, da der Gasstrom eine Geschwindigkeit von nur 3 mm/sec.hat. Über den ersten Punkt läßt sich bisher noch nichts sagen, da der Versuch erst 20 Tage läuft. Zu dem zweiten Punkt kann gesagt werden, daß sich eine befriedigende Abtrennung des Paraffins wahrscheinlich erzielen läßt, wenn man das vorerhitzte Gas noch über eine eventuell mit Raschigringen gefüllte Strecke dem heißen Gasstrom entgegenführt. Ohne die letztere Maßnahme wurde ein Paraffin erhalten, das nur noch 6 % unter 350° siedende Anteile enthält (C_{18}-Alkohol siedet bei 355°).

Aufgabe: 628

Arbeiten im Labor Me 245 (Dr.Heisinger)

I. Produktstudien. Beiträge zur Zersetzlichkeit von Cyclalkoholen

In Ergänzung der im letzten Bericht - Stand vom 1.August 1942 beschriebenen Dehydratisierungsversuche kamen noch zwei Parallelversuche zum Abschluß, die den Zweck hatten die Dehydratisierungsgeschwindigkeit eines weitmöglichst reinen Cyclalkohols mit 12 C-Atomen bei einer Temperatur von 180°C, d.h. jener tiefsten Temperaturschwelle, bei der nach früheren Erfahrungen Dehydratisierung gerade merklich wird, an ak 17-Kontakt- und Glasoberflächen festzustellen. Es ergab sich im Laufe eines 10 tägigen Dauerversuchs bei 180°C folgenden Bild:

Dehydratisierung an Glasoberflächen

Hydroxylzahl:	Nach	0	Tagen:	310,3	Nach	10	Tagen: 296,6
Jodzahl :	"	0	"	4,8	"	10	" 6,3

Man kann demnach den Dehydratisierungsgrad bei 180°C an Glas nach 10 Tagen mit 6,3 % angeben.

Dehydratisierung an red. ak 17-Kontakt-Oberflächen

Hydroxylzahl:	Nach	0	Tagen:	310,3	Nach	10	Tagen: 272,0
Jodzahl :	"	0	"	4,8	"	10	" 9,4

Man kann demnach den Dehydratisierungsgrad bei 180°C an red. ak 17-Kontakt-Oberflächen nach 10 Tagen mit 12,3 % angeben.

Die Versuche zeigten im wesentlichen, daß die Dehydratisierungsgeschwindigkeit bei 180°C nicht mehr nennenswert ist, obschon sie an red. ak 17-Kontakt-Oberflächen noch etwa den doppelten Wert im Vergleich zu Glasoberflächen erreicht.

II. Cyclolverwertungsversuche

1.) Studien zur Verwertung und über die Eigenschaften von Isopren-Produkt-Destillationsrückständen. (I.R.)

Versuche zur Aufhellung der " R.-R. "

Um die hochsiedenden Cyclol-Primärprodukt-Destillationsrückstände aufzuhellen, wurde die Behandlung der Produkte mit adsorptionsaktiven Materialien weiterbearbeitet.

Als Ausgangsmaterial standen 2 Standardrückstände, HRI: Rückstand 400°C aus Dest. 712, Laboreisenkol. Me 240,1[illegible] prod.verarb.Vers. und HRII: Rückstand 400°C aus einer Dest. in Le 776, Anfall verschied. Versuche, zur Verfügung.

Zunächst ergaben die Vorversuche, daß es zweckmäßiger ist, die Behandlung H.R. mit adsorpt.akt.Materialien in Lösung, beispielsweise in Decalin vorzunehmen, als deren lösungsmittelfreie Schmelzen mit adsorptionsaktiven Materialien zu behandeln, da sich das Adsorptionsmaterial in den dünnflüssigen Lösungen besser bewegen und abfiltrieren läßt, als in den viskoseren Schmelzen. Es kamen daher, bei sämtlichen Versuchen Standardlösungen zur Anwendung, die aus jeweils 50 g HRI oder HRII und 100 g Dekalin (später auch Triäthylbutan) in der Hitze hergestellt wurden und nach Erhalten gelartig erstarrten.

Prüfung der Aktivitäten verschiedener Adsorbentien

Zur Prüfung auf ihre spezifische Bleichwirkung auf die Standardlösung gelangten zunächst 16 Agenzien, die teils von der Kontakt-

fabrik, teils von der anorgan.Gruppe des Versuchslabors zur Verfügung gestellt wurden. Es handelte sich im Wesentlichen um bekannte Bleicherdesorten, beispielsweise: Frankonit , Bentonit, Tonsil usw., sowie um Aktivkohlesorten, Silicagel, Aluminiumoxyd, Wofatit P usw.

Die Bleichversuche mit den Standardlösungen I und II (H.R.I und H.R.II) wurden unter vergleichbaren Bedingungen in Dekalin (165°C) mit 17 Gew.% Adsorbens in Pulverform bezogen auf das Gewicht des angew.Adsorbens +Menge an H.R. bei einstündiger Erhitzungsdauer ausgeführt. Hierbei konnten als wirksamste Agenzien Tierkohle, Tonsil und eine Bleicherde " AT Ludwigshafen ", festgestellt werden.

Die folgenden Versuche beschränkten sich auf die Verwendung von Tonsil und Tierkohle. Beide stets in 16,7 Gew.%ig.Suspension.

Einfluß der Konzentration an suppendiertem Adsorbens auf den Bleicheffekt.

Es wurde gefunden, daß mit linear zunehmender Adsorbenskonzentration der Bleicheffekt einer exponentiellen Funktion in dem Sinne gehorcht daß mit steigender Adsorbenskonzentration der Bleicheffekt zuerst schnell, dann immer langsamer sich einem Grenzwert nähert, der bei Anwendung noch so hoher Adsorbenskonzentrationen nicht mehr übertroffen werden kann. Dieser Grenzwert beträgt z.B.
47,3 ccm Tonsil (gemahlen) auf 100 ccm HRI oder
20 g " " " 100 g HRI bei Tonsil
47,7 ccm Tierkohle (gemahlen) auf 100 ccm HRI oder
15 g " " " 100 g HRI bei Tierkohle

Da der Tonsilpreis erheblich unter denjenigen der Tierkohle liegt, stellt ersterer das billigste Material dar.

Einfluß der Temperatur auf den Bleicheffekt

An dem Beispiel: Standardlösung I und Tonsil (16,7 Gew%ige Suspension) konnte eine ganz minimale Steigerung des Bleicheffektes mit von 100 auf 165°C beobachtet werden. Doch ist der Effekt so gering, daß man technisch am zweckmäßigsten bei 100 - 120°C unter Verwendung von Niederdruckdampf arbeitet.

Einfluß der Einwirkungsdauer von Bleicherde Tonsil in 16,7 Gew.%iger Suspension auf die Standardlösung I

Es konnte festgestellt werden, daß das Maximum des Bleicheffektes bei 165°C nach 1 Stunde Einwirkungszeit erreicht wird. Längere Einwirkungszeiten bringen keine weitere Helligkeitsteigerung. Dasselbe gilt für Temperaturen von 100 - 120°C.

Die Frage, ob die Einwirkung eines Adsorbens durch Rühren begünstigt wird, konnte in bejahendem Sinne beantwortet werden. Überraschenderweise ist jedoch die Steigerung des Bleicheffektes nur sehr gering.

Einfluß des Lösungsmittels auf den Bleicheffekt

In den Standardlösungen I und II wurde das Dekalin durch Triisobutan (hydriertes Triisobutylen) ersetzt. Sämtliche entsprechenden Versuche mit diesen neuen Standardlösungen III und IV zeigten überraschenderweise eine wesentliche Steigerung des Bleicheffektes im Vergleich zu denjenigen mit Dekalin.

Einfluß der Entstehungsgeschichte höherer Rückstände

Die bei den Bleichversuchen verwendeten hochsiedenden Rückstände HRI und HRII sind Anfälle verschiedener Versuche, deren Bedingungen nicht mehr ganz einwandfrei festgestellt werden können. Auch die Aufarbeitung war verschieden, insbesondere wurde HRII bei höheren Blasentemperaturen erhalten. Es ließ sich auch mit größeren Adsorbens-

mengen nicht soweit aufhellen wie HRI. Ein Vergleich der bei den unter gleichen Bedingungen mittels Tonsil erreichbaren Bleichgrade ergibt bedeutende Unterschiede, die nur auf die verschiedenen Vorgeschichten der Produkte zurückgeführt werden können.

Zusammenfassung

Die Versuche zur Aufhellung von hochsiedenden Synolrückständen durch Behandlung mit adsorptionsaktiven Agenzien unter verschiedenen Bedingungen führten zur Erkenntnis folgender optimaler Arbeitsweise:

1 Gewichtsteil H.R. wird zusammen mit 0,2 Gew.Teilen Tonsil und 2 Gew.Teilen Triisobutan 1 Stunde lang unter Rühren auf 110°C erhitzt. Die Suspension läßt sich sehr gut heiß filtrieren oder abschleudern. Das klare Filtrat weist einen beachtlichen Helligkeitsgrad auf. (weißlich-gelb)

Einige Angaben zur Beurteilung der Helligkeitsgrade

Es wurde eine Skala von Helligkeitsgraden aufgestellt, die in folgender Zahlenreihe zum Ausdruck kommt:

Helligkeitsgrad	0	=	tiefschwarze Färbung
"	5	=	Schokoladebraun
"	14	=	hellbeige
"	16	=	elfenbeinweiß

Anwendung: 1 Gew.T. HR mit 0,2 Gew.T. Bleicherde + 2 Gew.T.Lösungsmittel.

Ausgangsmaterial	Helligkeitsgrade vor der Behdlg.	Helligkeitsgrade nach der Behdlg.	Behandlung
HRI	5	14,0	Stand.Lös.I 1 Std. bei 165°C in Dekalin
HRI	5	14,0	
HRI	5	14,0	Stand.Lös.I 1 Std. bei 120° in Dekalin
HRI	5	14,5	Stand.Lös.III 1 Std.bei 120° in Triisobutan
HRII	3,5	11,3	Stand.Lös.II 1 Std.bei 165° in Dekalin
HRII	3,5	9,5	Stand.Lös.II 1 Std.bei 120° in Dekalin
			Stand.Lös.IV 1 Std.bei 120° in Triisobutan
			sämtliche Versuche unter Rühren. Zu Stand.-Lösungen, vgl. Seite 3 u. 4

099

2.) Extraktion niedrigsiedender Alkohole

Während der Berichtszeit liefen schließlich noch Versuche zur Herstellung von Konzentraten an unter 200°C siedenden Alkoholen aus entsprechenden Synolfraktionen durch Methanolextraktion, die zur Verarbeitung zu Lacklösungsmitteln und dgl. gelangen sollen. Über diese Versuche, die einen recht günstigen Verlauf nehmen, wird im nächsten Bericht referiert werden.

Kontaktuntersuchungen in Me 245 (Dr.Geiseler)

Eisenschmelzkontakte mit variiertem Kaliumgehalt

Die jüngsten Kontaktuntersuchungen (Dr.Breywisch: Berichte vom 1.April und 1.Juni 1942) haben gezeigt, daß für die Synolsynthese der Kaliumgehalt eine wesentliche Rolle spielt und daß er die Kontaktwirksamkeit maßgeblich beeinflußt. Als besonders günstig haben sich solche Kontakte erwiesen (es handelt sich ausschließlich um Fällungskontakte), deren K-Gehalt sich in den Grenzen von 0,1 bis etwa 1 % bewegt, von denen allerdings diejenigen um 0,5 % Kalium die weitaus besten sind.

Entsprechend ist zu erwarten, daß Schmelzkontakte in dieser Hinsicht ganz ähnliche Ergebnisse aufweisen. Es hat sich auch hier ergeben, daß die Kontaktwirksamkeit deutlich durch den Kaliumgehalt beeinflußt wird.

1. Kontakt 4271: (96,4 % Fe, 3,5 % Al_2O_3, 0,1 % K_2O)
fertiger Kontakt : 0,0% K_2O (spektralanalytisch)

Ofen III/65 17.Sept.-9.Okt.42 Synthese-Temp. = 214 - 222°

Zusammensetzung d.Produktes		Olefine	Alkohole
<200°	51,4%	52,8%	25,1%
-230°	4,0%	41,9%	20,1%
-350°	18,8%	36,3%	23,5%
-400°	5,5%	25,3%	15,7%
>400°	18,6%		

2. Kontakt 4272: (96,0% Fe, 3,5% Al_2O_3, 0,5 % K_2O)
fertiger Kontakt : 0,16% K_2O (spektralanalytisch)

Ofen II/68 17.Sept.-7.Okt.42 Synthese-Temp. = 158 - 198°

Zusammensetzung d.Produktes		Olefine	Alkohole
<200°	41,3%	44,8%	38,3%
-230°	2,3%	35,4%	39,8%
-350°	20,8%	33,0%	55,0%
-400°	8,0%	29,5%	54,5%
>400°	25,3%		

3. Kontakt 4273: 96,6 % Fe, 3,5 % Al_2O_3, 0,9 % K_2O)
fertiger Kontakt : 0,38 % K_2O (spektralanalytisch)

Ofen IV/67 25.Sept.-12.Okt.42 Synthese-Temp. = 198 - 204°

Zusammensetzung d.Produktes		Olefine	Alkohole
<200°	35,9%	44,3%	29,4%
-230°	3,0%	43,4%	28,1%
-350°	18,6%	40,8%	40,2%
-400°	8,5%	33,3%	38,9%
>400°	33,6%		

Aufgabe: 628

4. Kontakt 4274: (94,5 % Fe, 3,5 Al_2O_3, 2,0 % K_2O)
fertiger Kontakt : 0,87 % K_2O (spektralanalytisch)
Ofen V/76 28.Sept.-12.Okt.42 Synthese-Temp. 208 - 224°
Versuch wegen zu hoher Synthese-Temp. abgebrochen

5. WK 17 (als Vergleich): 0,18 % K_2O (spektralanalytisch)
Synthese-Temp. Ø 195°

Zusammensetzung d. Produktes		Olefine	Alkohole
<200°	54,3%	35,3%	44,7%
-230°	3,5%	32,5%	40,6%
-350°	20,0%	27,0%	56,3%
-400°	5,6%	22,7%	41,3%
>400°	16,7%		

Die Versuchsbedingungen wurden in allen Fällen konstant gehalten; Belastung 1 : 350 bei 15 % CO_2 (Umsatz 1 : 150).

Der Ausbau des Kontaktes verlief stets normal.

Wie aus den Daten und den Kurven zu ersehen ist, liegt das Optimum hinsichtlich der Alkoholausbeute und der zugehörigen Siedebreite bei etwa 0,2 % Kalium. Während die Alkoholausbeute von 0,0 - 0,4 % Kalium bei etwa 0,2 % ein Maximum durchläuft, gehen die der Olefine und Paraffine offenbar durch ein Minimum. Auch die spez. Ausbeute scheint von dem Alkaligehalt abhängig zu sein, wie die Abb. 3 zeigt.

Abbildungen 1 - 3

Synolaufarbeitungsfragen (Me 776)

Bisher wurde die Aufarbeitung der Synolprodukte, d.h. die Isolierung der Alkohole allein nur durch die Borsäureveresterung vorgenommen. Dieser Methode haften aber beträchtige Mängel an die den Arbeitsgang recht umständlich und mühevoll gestalten, und technisch einen umfangreichen apparativen Aufwand erfordern. Aus diesem Grunde wurde von Dr. Wintzer der Versuch gemacht, die Trennung auf physikalischem Wege durchzuführen. Es wurde deshalb vor einigen Wochen eine Apparatur für solche Versuche aufgestellt und unlängst angefahren. Der Arbeitsgang geht aus der beigefügten Abb. 4 hervor.

Abbildung 4

In das Gefäß S, in dem sich 50 ltr. Silicagel befinden, wird durch den Trichter T die Synolfraktion in geeigneter Verdünnung mit Petroläther eingefüllt und darauf eine gewisse Zeit umgepumpt; alsdann wird die Kolonne angefahren und durch Extraktion das Neutralöl aus dem Silicagel herausgewaschen. Nach einer bestimmten Extraktionsdauer wird die Petroläther-Neutralöllösung aus der Blase 3 abgelassen und der abgetriebene Petroläther in A aufgefangen; darauf wird durch T Methanol eingefüllt und anschließend die Alkohole vom Silicagel abgelöst und entsprechend so verfahren wie eben zuvor.

Die ersten Versuche haben ergeben, daß die gewonnenen Alkohol-Extrakte praktisch 100 % rein erhalten werden konnten und völlig frei von Neutralölen waren; allerdings erhielten die Neutralöl-Extrakte noch etwa 30 % Alkohole. Da die Apparatur erst kurze Zeit in Betrieb ist und die Versuchszahlen noch zu gering sind, berechtigen die Ergebnisse zu keiner zusammenfassenden Übersicht. Die Versuche werden fortgesetzt.

0991

Abb. 1

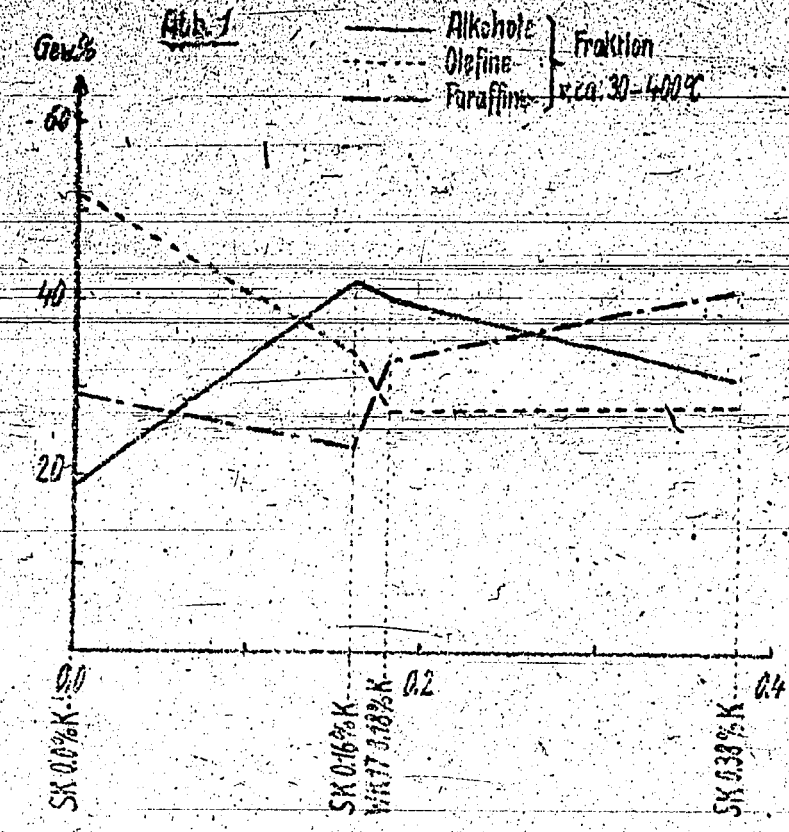


Abb. 2

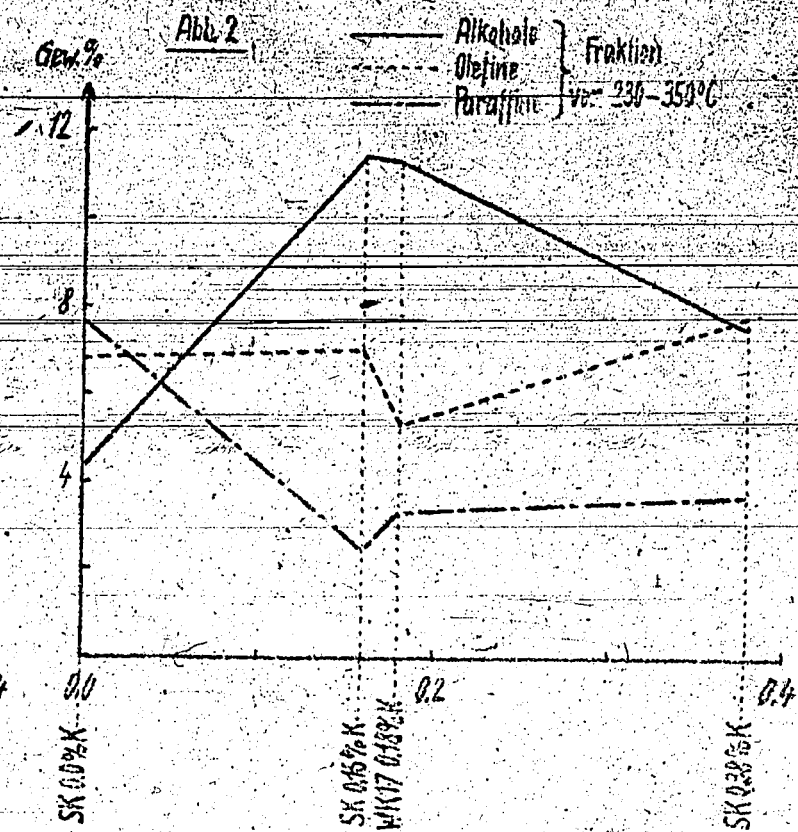


Abb. 3 Spez. Prod.-Ausbeute

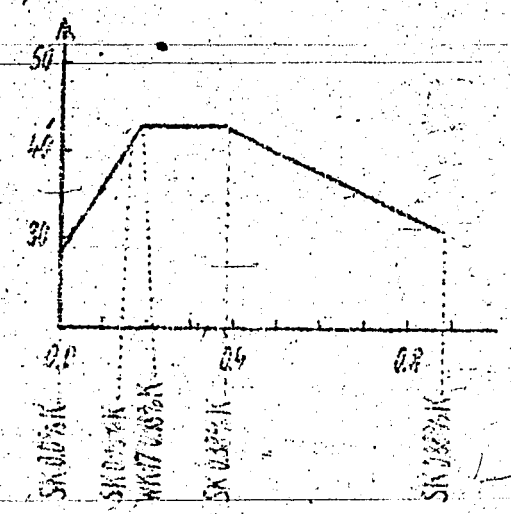
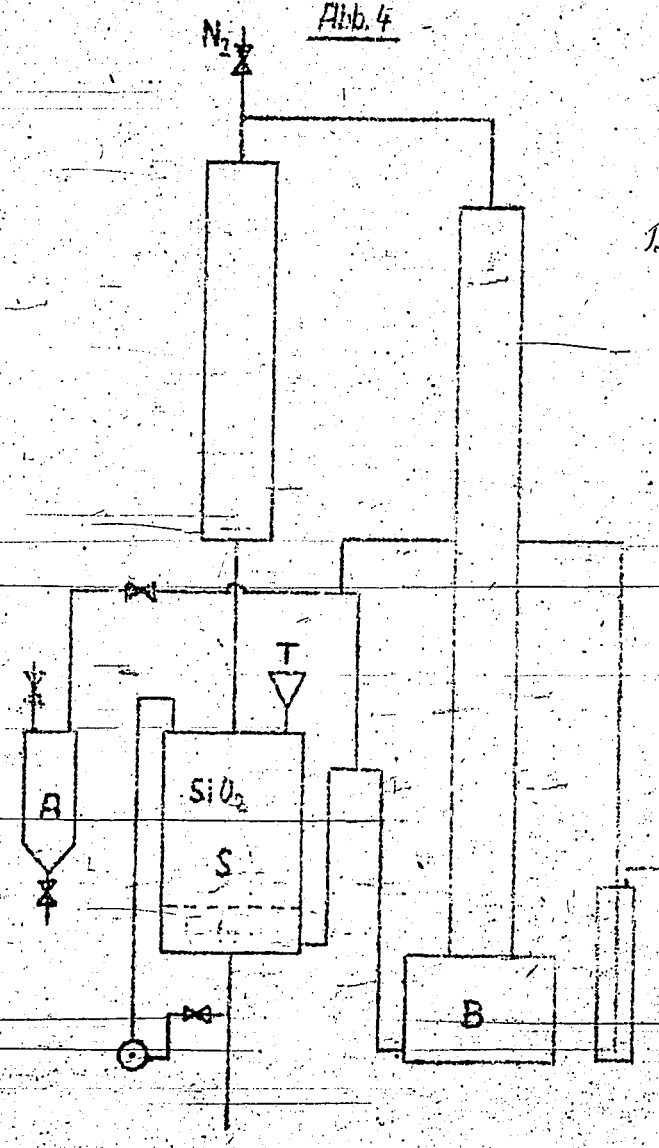


Abb. 4



30.12.42

0991

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf
nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen

2523-99 Le

Aufgabe : 628

Aufgabe : KW-Synthese aus CO und H2

Bearbeiter: Wintzer, Reisinger, Breywisch 30/9.06

Stand am 1. August 1942

Versuche in Me 776 (Breywisch)

Ausprüfung neuer Kontakte

Frühere Versuche (siehe vorigen Bericht) hatten ergeben, daß Fällungskontakte mit einem Zusatz von 0,1 % As und Sb besonders gute Ergebnisse bringen. Das As und Sb wurde dabei in Form von KH_2AsO_4 bzw. Brechweinstein auf den Kontakt gebracht. Diese Zusätze wurden erhöht. Es ergab sich, daß Zusätze über 0.1 % die Qualität des Kontaktes zumindest nicht erhöhen, meist aber verschlechterten. Ein Kontakt (Nr.4241) mit 5 % Sb_2O_3 war inaktiv.

As und Sb waren durch Vermahlen des gefällten Eisenhydroxyds mit den oben erwähnten Salzen auf den Kontakt gebracht worden. Die Darstellung wurde dahingehend abgeändert, daß die Chloride von As und Sb zusammen mit FeCl3 gefällt wurden. Bisher konnte durch diese Abänderung keine Verbesserung erzielt werden. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Unter Verwertung der letzten Erfahrungen betreffs Alkaligehalt im Kontakt wurden zwei Kontakte mit Zusatz von 5 % Hösch-Tonerde bzw. Kieselgur ausgeprüft (Nr.4239/1 und /2). Die Qualität lag unter der normalen.

Bei der Ausprüfung von Fällungskontakten mit kleinen Zusätzen an verschiedenen Metallverbindungen hatte sich herausgestellt, daß Manganzusatz die Ausbeute an Olefinen erhöht. Da die Frage nach einem Olefinkontakt vorübergehend einmal auftauchte, wurde ein Schmelzkontakt mit Zusatz von $KMnO_4$ hergestellt, der 2,1 % MnO_2 und 0,75 % K enthielt. Es wurden bei niedriger Temperatur und einem Umsatz von 1 : 250 (gegen 1: 150 bei Synolbedingungen) gute Ausbeuten an Olefinen erzielt.

Kontakt 4222 Ofen VI/61 3.8. - 10.8. t = 214°

Zusammensetzung des Produktes		% Olefine	% Alkohol
34 - 200°	55,7	50,0	24,9
200 - 230°	2,4	56,2	26,1
230 - 350°	10,5	51,4	34,2
350 - 400°	4,4	41,0	23,7
>400°	26,9		

Es wurde ein Kontakt aus Eisenrot (Nr.4210/1) mit Zusatz von Alkali, $Al(NO_3)_3$ und 0,1 % Sb_2O_3 hergestellt, der mit 2 % Graphit gepillt wurde. Der Kontakt erreicht nicht die Aktivität eines Fällungskontaktes der gleichen Bruttozusammensetzung. Die Ausbeuten an Alkohol liegen um 40 %; der Kontakt wird schon nach 3 Wochen inaktiv. Ein Zusatz von 20 % $Cu(NO_3)_2$ verbessert den Kontakt nicht.

Mit dem als gut erkannten und mehrfach reproduzierten Kontakt 3927 (3,5 % Al_2O_3, 0,1 % Sb_2O_3, 0,3 - 0,5 % K) wurde im 200 cm³-Ofen ein Dauerversuch angestellt. Während frühere Fällungskontakte gegenüber dem W.K.17, wenn sie auch teilweise im Anfang besser waren, wesentlich schneller an Aktivität einbüßten, ist bei diesem Kontakt ein Abklingen nur nach Temperatur und geringer Verschiebung nach leichtsiedenden Produkten festzustellen, während sich der Gehalt an Alkohol und Olefinen nur wenig ändert.

099

1. Produktaufarbeitung 14. - 37. Lauftag t : 193 - 194°

		% Alkohol	% Olefine
200°	44 %	48,5	25,9
200 - 230°	5 %	38,1	21,9
230 - 350°	29,3 %	50,6	24,3
350 - 400°	7,1 %	33,1	34,7
400°	15,6 %		

4. Produktaufarbeitung 93. - 93. Lauftag t : 197 - 200°

200°	50,3 %	50,5	20,2
200 - 230°	4,5 %	39,2	17,5
230 - 350°	22,9 %	61,7	11,0
350 - 400°	8,6 %	47,3	13,3
400°	14,4 %		

Aus den Tabellen geht hervor, daß der Kontakt in einer Laufzeit von 3 Monaten an Aktivität kaum eingebüßt hat. Die Zunahme an Alkohol in der Fraktion 350 - 400° ist darauf zurückzuführen, daß bei der 1. Aufarbeitung der hochsiedende Anteil durch zu lange Destillation dehydratisiert wurde. Am besten wird die Summe aus Alkohol und Olefin betrachtet.

Versuche zur Kontaktbauhaus

Synol-Schmelzkontakte haben den Nachteil, nach längerer Fahrzeit zu verbacken, so daß z.B. ein 14 mm Röhrenofen nur durch Bohren ausgebaut werden kann. Es wurde versucht, durch Zusatz von Talkum, Magnesiumoxyd und Graphit zum reduzierten Kontakt den Ausbau zu verbessern. Je 3 l Kontakt wurden zu diesem Zweck mit 100 g Talkum, MgO und Graphit behandelt. Bei ersten Versuch war besonders bei der Verwendung von Talkum nach einer Laufzeit von 71 Tagen eine geringe Verbesserung beim Ausbau zu beobachten. Bei weiteren Versuchen stellte sich jedoch heraus, daß die Unannehmlichkeiten bei längerer Fahrzeit geringer werden. Nach 4 Monaten läßt sich ein gepulverter Kontakt praktisch genau so schlecht ausbauen wie ein unbehandelter. Ausbeuten und Zusammensetzung der Produkte werden durch diese Behandlung nicht beeinflußt.

Versuche mit S-haltigem Synthesegas

Vor einiger Zeit war an einem Kleingroßversuch festgestellt worden, daß [illegible] Kontakt [illegible] bei [illegible] Belastung [illegible] Vol.-% organischer CO-Lösung verbrauchter V.K.) eine normale Synthese gibt. Der Versuch wurde nur über kurze Zeit durchgeführt. Von anderer Seite wurde in einem Patentanspruch behauptet, daß ein Kontakt, der einige Zeit mit normalem Gas gefahren ist, schwefelhaltiges Gas ohne Schädigung vertragen kann. Eine Versuchsreihe ergab, daß beides, zumindest für den V.K. 17, nicht zutrifft. Es wurde ein Rohrofengas verwendet, daß durch Lautamasse [illegible] anorganisch gebundenen Schwefel befreit wurde und dessen Gehalt an organischem Schwefel maximal 200 mg betrug. Zunächst wurden 3 l Kontakt, der 1 Stunde mit einer Lösung von 1 % CS2 in 3 l Benzol behandelt und dann 2 Tage bei 450° nachreduziert worden war, mit normalem O-Wassergas gefahren. Es ergab sich, daß der Kontakt 5° höher fährt als ein nicht behandelter, sich sonst aber normal verhält.

Ein zweiter ebenso behandelter Kontakt wurde mit S-haltigem Gas (200 mg organischer S) gefahren. Nach 15 Tagen war die Reaktionstemperatur (Belastung 1 : 350; 15 % CO2) auf 225° gestiegen. Der Alkoholgehalt betrug nur noch 15 - 20 %. Die gleichen Ergebnisse wurden mit einem Kontakt erhalten, der zunächst mit Reingas und nach 20 Tagen Laufzeit mit Rohgas (von H2S befreit) gefahren wurde. Auch in diesem Fall ist der Kontakt nach 10 - 15 Tagen unbrauchbar geworden.

Versuche zur Produktabscheidung

a) In der Versuchsanlage Me 458 geht die Abscheidung des Syntheseproduktes unter Druck in 2 Stufen vor sich. Es war an einem Kleinversuch die Zusammensetzung von Heiß- und Kaltabscheideprodukt bei verschiedenen Abscheidungstemperaturen festzustellen. Zu diesem Zweck wurde der Heißabscheider eines 3 l-Ofens entsprechend umgebaut und durch reduzierten Hochdruckdampf auf verschiedenen Temperaturen gehalten.

Die Schaltung geht aus der beiliegenden Skizze hervor. A ist der Ofen, B der Abscheider. Der Hochdruckdampf tritt bei D ein und bei F aus. E ist die Temperaturmeßstelle.

Ergebnisse:

1.) Abscheidertemperatur =120°

Gewichtsverhältnis der Anfälle: Kaltabsch. : Heißabsch. = 1,6 : 1

Zusammensetzung	Kaltabsch.	Heißabsch.	
<100°	40 %	1 %	
100 - 200°	44 %	6 %	Tropfpunkt
200 - 300°	14 %	24 %	82°
300 - 400°	(>300° 2 %)	30 %	
>400°		39 %	

2.) Abscheidertemperatur = 150°

Gewichtsverhältnis der Anfälle: Kaltabsch. : Heißabsch. = 3 : 1

Zusammensetzung	Kaltabsch.	Heißabsch.	
<100°	34 %	0,1 %	
100 - 200°	40 %	4 %	
200 - 300°	20 %	11 %	Tropfpunkt
300 - 400°	(>300° 6 %)	29 %	93°
>400°		56 %	

3.) Abscheidertemperatur = 180°

Gewichtsverhältnis der Anfälle: Kaltabsch. : Heißabsch. = 4 : 1

Zusammensetzung	Kaltabsch.	Heißabsch.	
<100°	29 %	0,1 %	
100 - 200°	39 %	3 %	
200 - 300°	21 %	8 %	Tropfpunkt
300 - 400°	(>300° 11%)	20 %	97°
>400°		69 %	

b) Ein Kaltabscheiderprodukt aus Me 458 (bei 80° unter 0,6 atü abgeschieden) wurde vordestilliert und von Herrn Dr.Hartmann auf seinen Gasolgehalt untersucht. Das Produkt enthält 0,51 % Gasol, bestehend aus 18,8 % C_3-, 7,2 % i-C_4- und 74,0 % n-C_4-Kohlenwasserstoffen.

Es wurde für eine eventuelle technische Anwendung ausgeprüft, welche Unterschiede sich ergeben, wenn das Gas-Produktdampfgemisch zum Zwecke der Abscheidung a) von oben und b) von unten her in einen Kühler geleitet wird, sodaß das kondensierte Produkt dem Gasstrom gleich- oder entgegengerichtet abläuft. Der sich dabei ergebende Wascheffekt wurde in einem Modellversuch studiert. Die Skizze (am Schluß des Berichtes) zeigt die Einzelheiten.

In einem N_2-Strom wird bei A Kaltabscheiderprodukt (bei 180° abgeschieden) eingetropft. N2-Volumen und Produktmenge entsprechen den Verhältnissen bei der Synthese. In einem Überhitzer B wird bei ∿300° alles verdampft. Das Gemisch tritt mit 180° in eine Raschigkolonne ein und wird auf dem Wege a bzw. b auf 70° abgekühlt. Das bis zu dieser Temperatur kondensierte Produkt wird in E aufgefangen. In den Kühlern D2 und D1 wird noch weiter auf 20° abgekühlt und man erhält den Anfall F2 bzw. F1. Die Siedekurven Ia und b zeigen den Effekt für das Produkt aus E, IIa und b für das Produkt aus F2 bzw. F1. Selbstverständlich kann ein schärferer Schnitt für die Produkte Ib und IIb nur nach einer Seite und zwar für Ib nach tiefen und IIb nach hohen Temperaturen hin erfolgen, da nur eine Stufe vorhanden ist. Es ist ersichtlich, daß durch die Maßnahme ein erheblicher Trenneffekt erzielt werden kann.

Produktstudien (Reisinger)

I. Aufarbeitungsfragen

Weitere Versuche zur Ermittlung der für die Abtrennung der Synolalkohole größtzulässigen Siedebandbreite

Im letzten Bericht, Stand vom 1.7.1942, wurde berichtet, daß eine Bandbreite von 75° - gearbeitet wurde mit einer Frakt. von 253 - 328°C - noch befriedigende Ergebnisse liefert, mit der einschränkender Bemerkung, daß die isolierten Alkohole einen umso höheren Neutralölgehalt aufweisen, je höher sie an der oberen Grenze des Siedebandes liegen. Dieser Neutralölgehalt beträgt in der Norm 3 - 6 %, kann aber auch in Ausnahmefällen bis 8 % betragen. Die nunmehr beendete entsprechende Untersuchung mit einer Bandbreite von 100°C, nämlich von 272 - 373°C, hatte dasselbe Ergebnis: Die Alkoholisolierung gelingt recht gut, d.h. die Neutralöle sind praktisch frei von Alkoholen, während von den isolierten Alkoholen nur diejenigen fast neutralölfrei (Maximalgehalt: 1 - 2 %) sind, die in der Mitte des Siedebandes sieden. Die an der unteren Grenze sowohl als auch an der oberen Grenze des Siedebandes siedenden Alkohole enthalten 3 - 6 % Neutralöl. Daß dieser Gehalt infolge der größeren Bandbreite höher liegt, als bei Verwendung kleinerer Bandbreiten konnte nicht bestätigt werden. Es konnte demnach mit der angewandten Apparatur (techn. Versuch im Hof Me 219) kein Unterschied gefunden werden, ob man die Alkohole aus einem 75° oder einem 100° breiten Schnitt mittels Borsäure isoliert. Eine größere Reinheit der Alkohole bezüglich ihres Neutralölgehaltes ist nur bei Verwendung einer Kolonne, die ein Umwälzen des Sumpfes und gegebenenfalls dessen Zerstäubung in der Blase erlaubt, zu erwarten.

Versuche zur Klärung der Frage, ob gegenseitige Siedepunktsbeeinflussung zwischen Alkoholen und den anderen Begleitsubstanzen in Synolfraktionen in Frage kommt.

Es ist schon beobachtet worden, daß die aus einer scharf siedenden Synolfraktion durch Borsäureveresterung isolierten Alkohole eine andere Siedekurve ergeben, als die nicht alkoholischen Bestandteile der gleichen Fraktion. Eine Bestätigung dieser Beobachtung bzw. eine Klärung der Frage, in welchem Sinne eine gegenseitige Siedepunktsbeeinflussung erfolgt, ist wichtig, insbesondere für die Festlegung der Schnittgrenzen, wenn ganz bestimmte Alkoholsiedebereiche gewonnen werden sollen.

Einige Versuche mit scharf siedenden Synolfraktionen verschieden hoher Siedebereiche ergaben keine Anhaltspunkte eindeutiger Siedepunktsbeeinflussung zwischen Alkoholen und nicht alkoholischen Bestandteilen, die außerhalb der möglichen Fehlergrenzen bei normaler Laborkolonnenfraktionierung (Kolonnendimensionen : Säulenhöhe : 1 m, Querschnitt : 50 mm, Füllkörper : Raschigringe : 6 x 3 mm, Rücklaufverhältnis : 1 : 10 - 1 : 20) fallen. Es scheint jedoch eine geringe Tendenz dahingehend zu bestehen, daß Alkohole umso leichter mit tiefer siedenden nicht alkoholischen Bestandteilen unterhalb des Alkoholsiedepunkts verdampfen, je höher ihr Siedepunkt liegt und insbesondere über 300°C liegt. Das bedeutet, daß man beispiels-