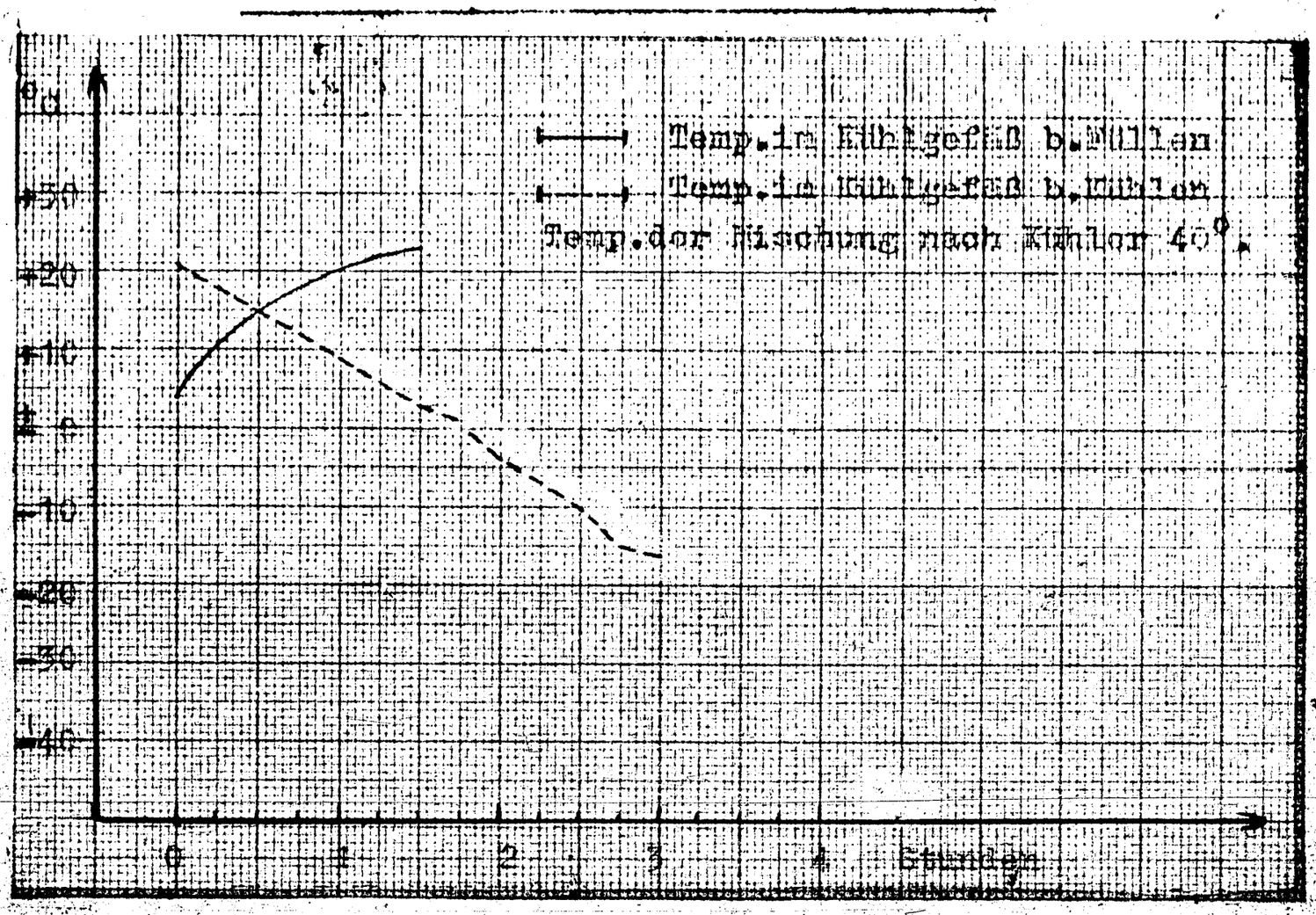
V e r s u c h Nr. 140.

Einsatz : 110 Kg Öl ; Verdünnungsverhältnis Öl / Propan = 1 : 3,5
Kühlen mit Rührer.

F ü l l - u. K ü h l p e r i o d e .



F i l t r a t i o n s p e r i o d e .

Temperatur bei der Filtration	Beginn	Ende
Kühlgefäß	- 40	- 31
Filter - Eingang	- 33 (37)	- 33
" Wanne	- 40	- 40
" Berieselung	- 17 (-34)	- 33
" Gasraum oben	- 23	- 20
" Gasraum unten	- 28	- 26
des Kaltpropans im Mantel	- 37	- 34

Differenz - Druck	0,2	Atm.
Umdr.der Filtertrommel	0,8	/Min.
Filtrationszeit	120	Min.
Kuchenbildung	gut	

Kippfilterleistung : 900 g Lösung in 2½ Min.
Aussehen der Lösung im Dewargefäß : helltrübe,nicht absetzend.

001531

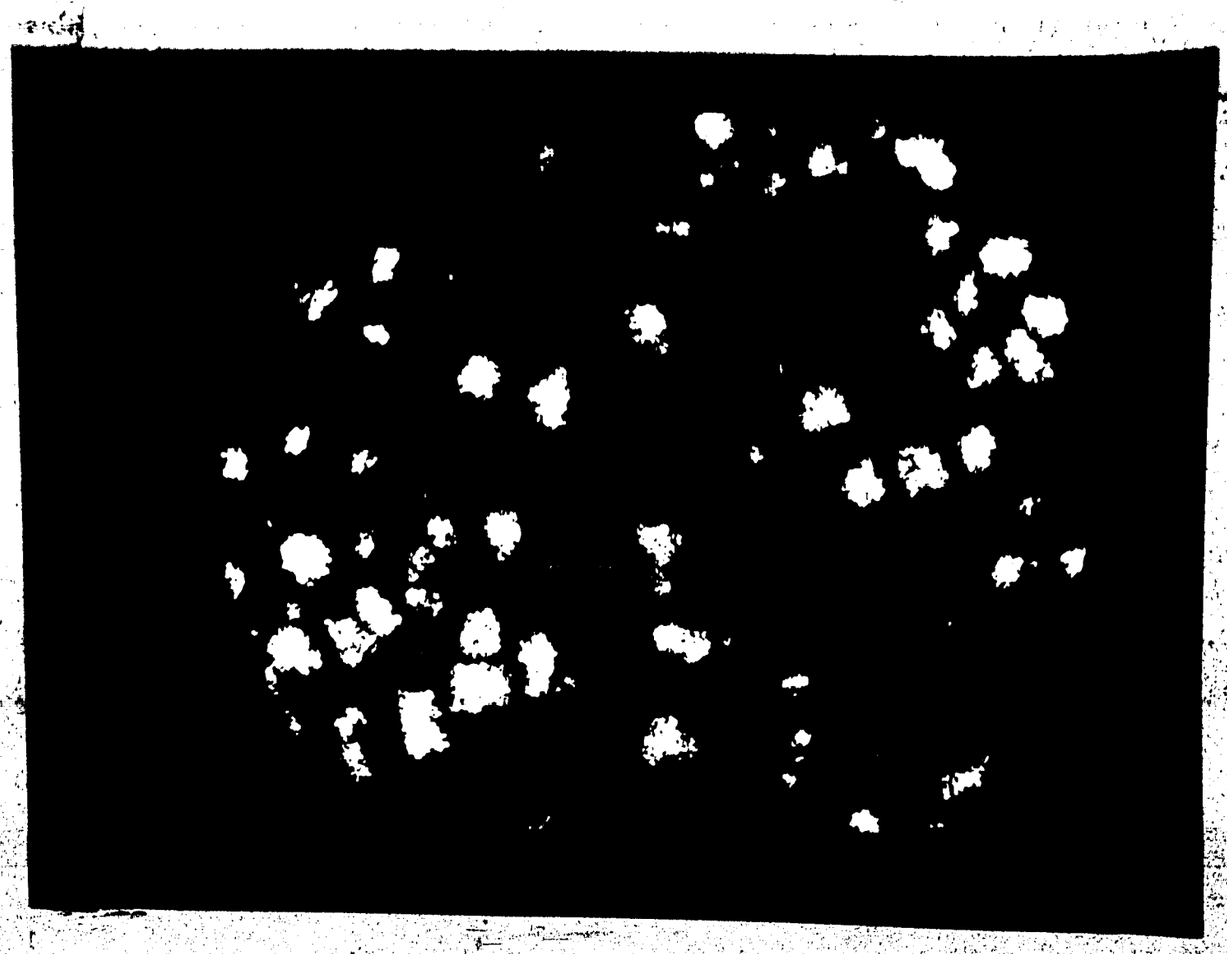
Versuch zur optischen Darstellung des ausgefüllten Paraffins.

Methode von A.P.Anderson u. S.K. Tolly
im polarisiertem Licht.

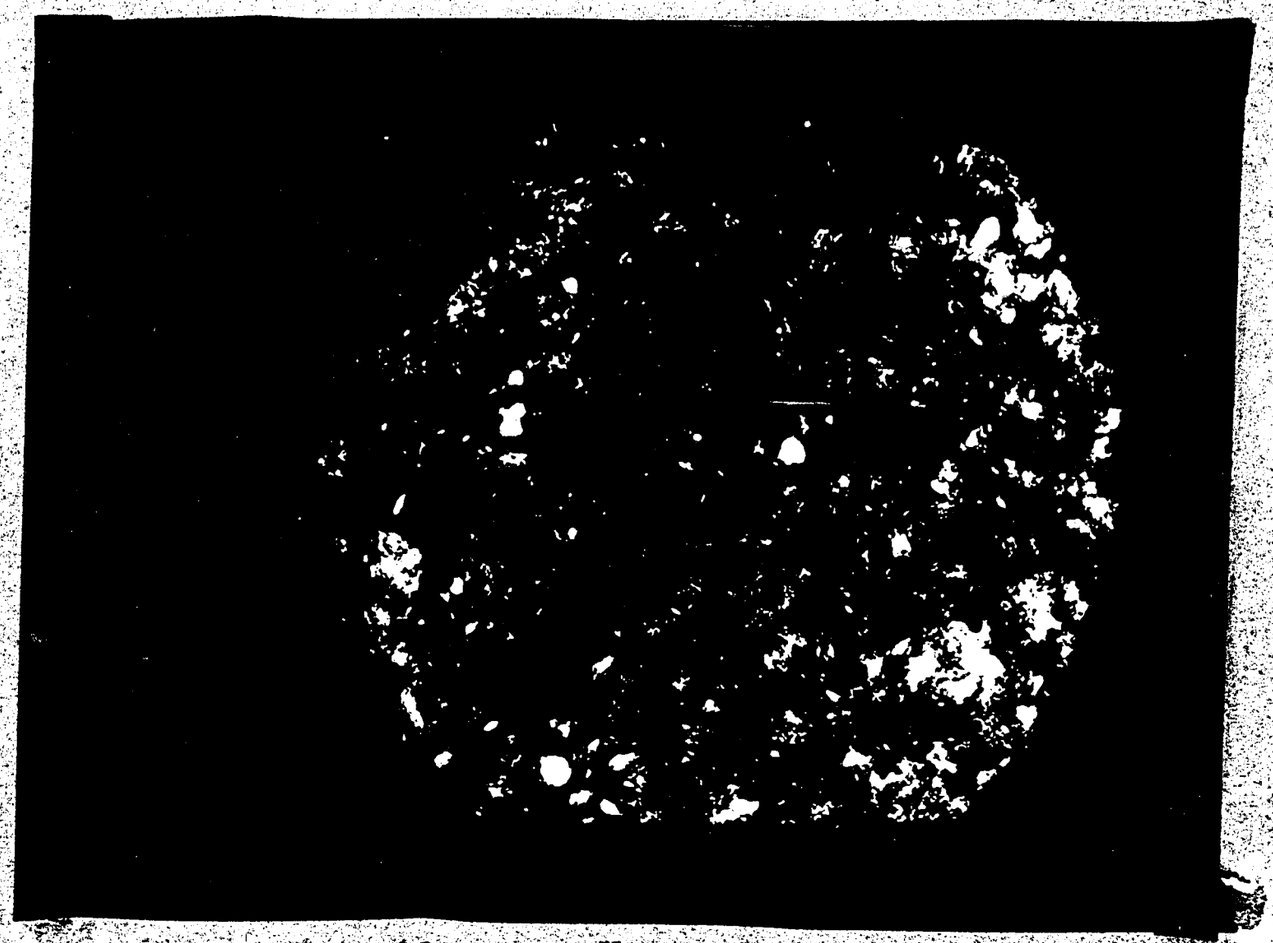
Paraffin von Versuch Nr.136.

Paraffin von Versuch Nr.137.

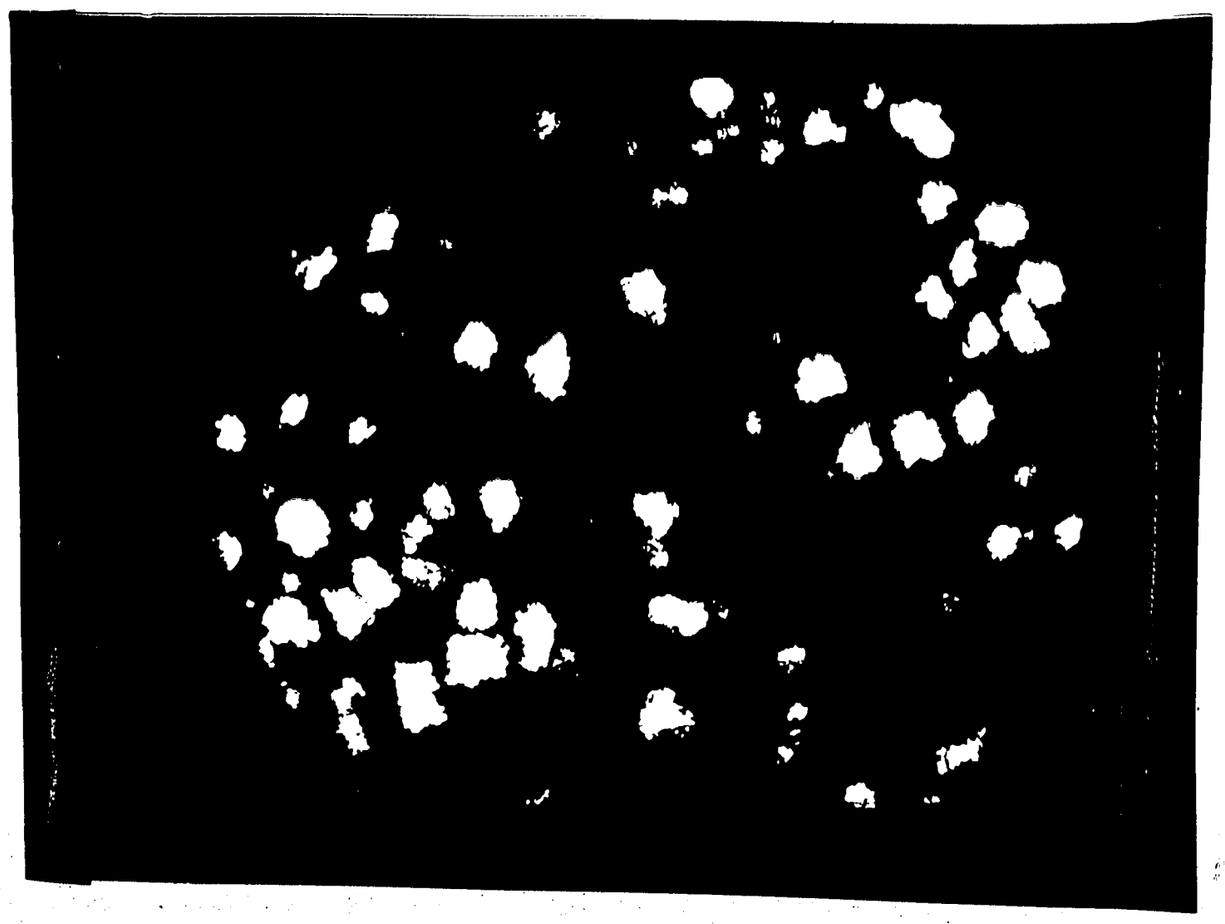
001532

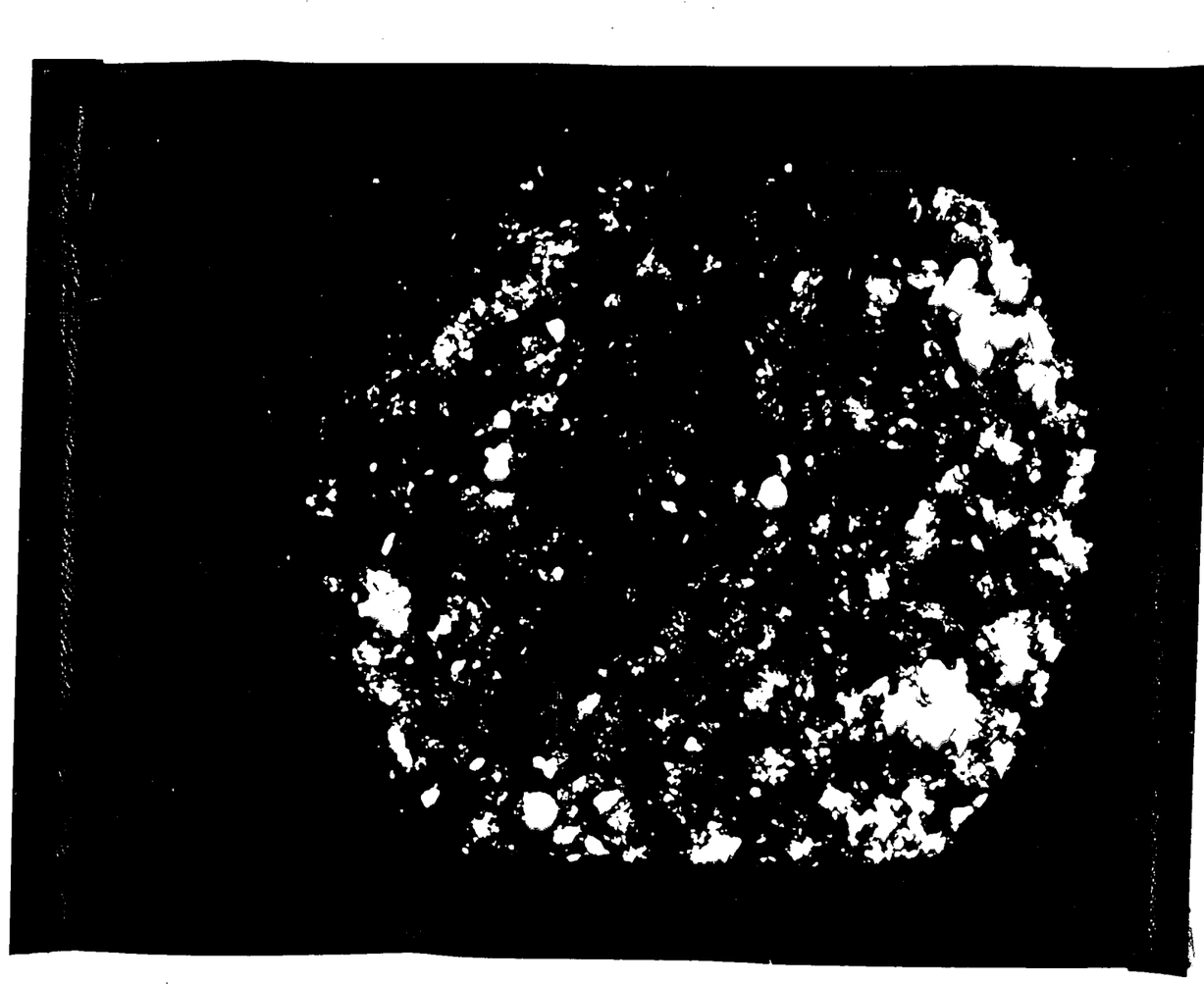


Paraffin von Versuch Nr.138.



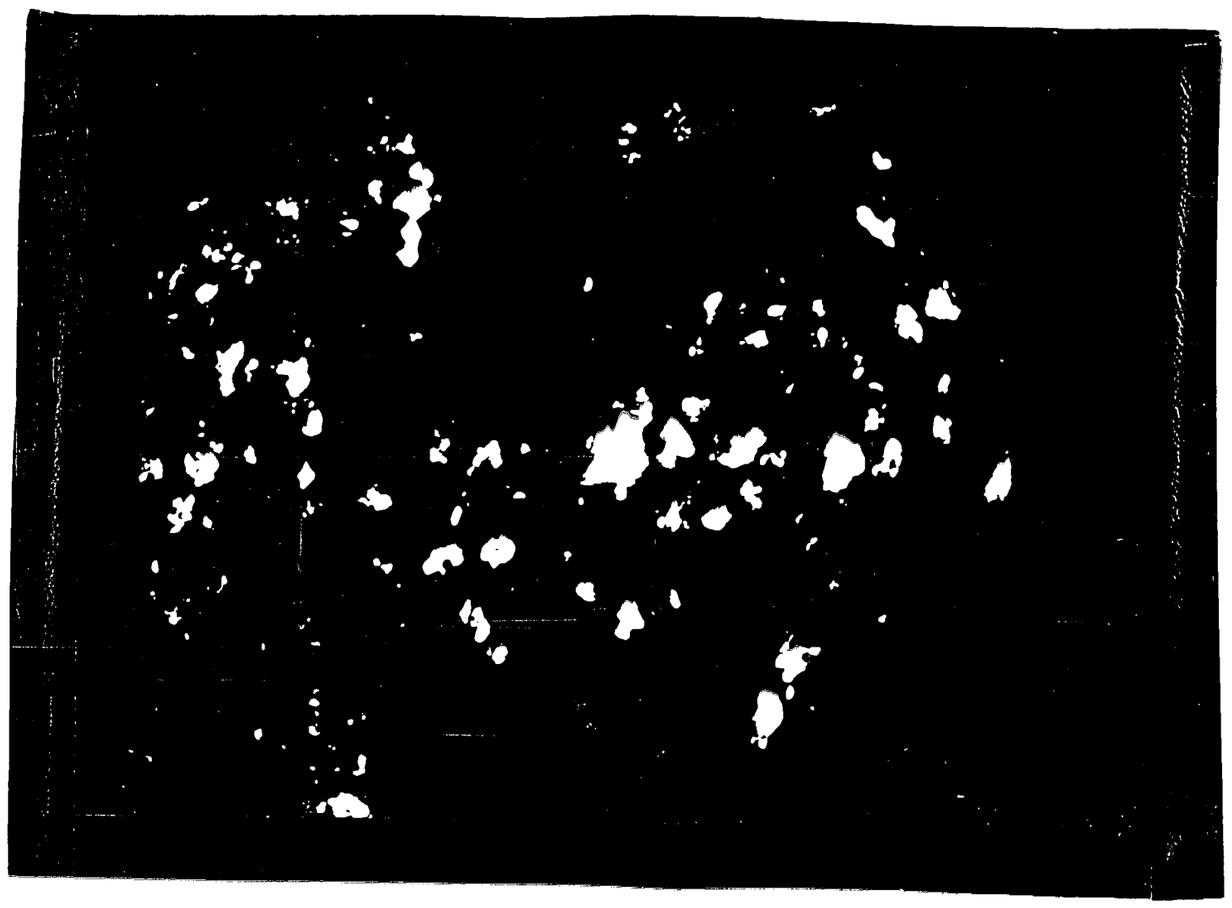
Paraffin von Versuch Nr.138 a.

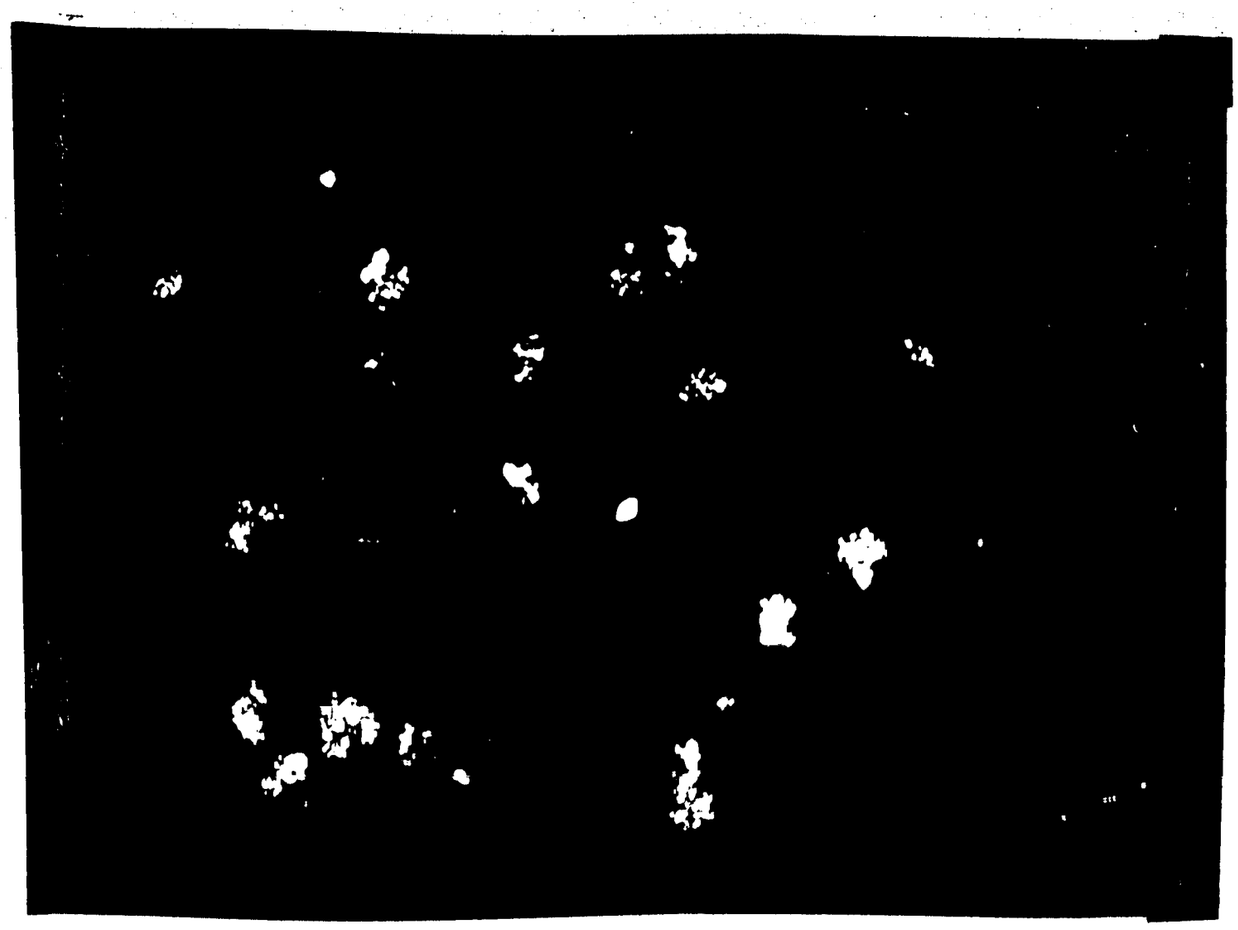




Paraffin von Versuch Nr.139

Paraffin von Versuch Nr.140





001535

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.469/44 a

Leuna Werke, 12. 8. 1944

Dr. Pohl

Anreicherung niedriger aliphatischer Olefine aus Olefin-Paraffin-gemischen durch Silberwäsche unter besonderer Berücksichtigung der Butylenkonzentrierung aus Butylen-Butangemischen

3979-30/4.02-107

Sch.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	3
1. Die technische Gewinnung der niedrigen Olefine (C2, C3 und C4-Olefine.)	3
2. Warum konzentrierte Olefine?	3
B. Hauptteil	5
1. Silber- oder Kupferwäsche?	5
2. Einige kontinuierliche Waschversuche mit 50 %iger Ag-NO3-Lösung und gasförmigen Butan-Butylengemischen im Labormaßstabe	9
3. Ergänzende Gleichgewichtsstudien mit 50 %iger Silbernitratlösung und flüssigen Butan-Butylengemischen	11
a) Statisches Arbeiten	12
b) Arbeiten im Strömen	14
4. Berechnung einer bei 0° arbeitenden stufenweisen Gegenstromextraktion mit 50 %iger Silbernitratlösung für ß-Butylen (s. auch Ber. Dr.Orlicek vom 1.10.41).	17
5. Die halbtechnische Silberwäsche in Me 52	24
a) Die Materialfrage	24
b) Konstruktion	25
c) Betriebsweise und Ergebnisse	25
d) Noch zu bearbeitende Aufgaben	26
6. Die Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens	27
C. Zusammenfassung	28
D. Patentlage	29

A. Einleitung

1. Die technische Gewinnung der niedrigen Olefine (C2, C3 und C4-Olefine.)

Niedrige aliphatische Monoolefine (Äthylen, Propylen und Butylen) bilden heute die Rohstoffgrundlage zur Erzeugung hochklopffester, isoparaffinischer Treibstoffe, hochwertiger Flugmotorenschmieröle und Kunststoffe durch Alkylieren und Polymerisieren. Ihre hohe Reaktionsfähigkeit macht sie ganz allgemein geeignet für zahlreiche organische Synthesen. Äthylen, Propylen und Butylen können durch Dehydratisieren der entsprechenden Alkohole gewonnen werden. Weitaus größere Mengen stehen aber, und zwar vor allem in Amerika, in den Krackgasen zur Verfügung. Mengenmäßig am bedeutendsten sind in Deutschland die Olefine aus den modernen Äthan-, Propan- und Butanspaltanlagen bzw. aus den katalytischen Dehydrieranlagen, die zum Teil schon in Betrieb genommen sind. Eine nur für Äthylen großtechnisch brauchbare Gewinnungsmöglichkeit ist die partielle Acetylenhydrierung. Besondere Beachtung verdient im Hinblick auf die Gewinnung konzentrierter Olefine auch die sogenannte Chlordehydrierung, die es ermöglicht, durch Chlorieren von Butan mit anschließender HCl-Abspaltung konzentriertes Butylen zu gewinnen.

2. Warum konzentrierte Olefine?

Außer der Olefinherstellung durch Dehydratisieren der Alkohole, durch Chlordehydrierung, sowie der Äthylenherstellung durch partielle Acetylenhydrierung erhält man die Olefine bei den anderen obenaufgezeigten Olefingewinnungsmöglichkeiten, und meist kommen technisch nur diese in Betracht, im Gemisch mit den entsprechenden Paraffinen. Konzentrierte Olefine bedeuten aber bei ihrer Weiterverarbeitung - wie an einigen Beispielen kurz gezeigt werden soll - gegenüber Olefin-Paraffingemischen oft große Einsparungen und Vereinfachungen.

1. Zur Herstellung hochwertiger Flugmotorenschmieröle aus Äthylen durch Polymerisation mittels $AlCl_3$ wird hinsichtlich Ölqualität und Ölausbeute konzentriertes Äthylen von besonders hohem Reinheitsgrad gefordert.

2. Das vor kurzem in Leuna in Betrieb genommene sogenannte AT 244-Verfahren stellt Isooktane durch Alkylieren von Isobutan mit n-Butylen in Gegenwart konz. H_2SO_4 dar. Durch katalytische Butandehydrierung fällt ein ca. 20 - 22 %iges n-Butylen im Gemisch mit n-Butan an und wird als solches der Alkylierung zugeführt. Das mit in die Alkylierung eingebrachte n-Butan bewirkt neben einer ohne weiteres verständlichen Vergrößerung der gesamten Alkylieranlage eine hinsichtlich der Produktqualität unerwünschte Erniedrigung der Isobutankonzentration im Reaktionsraum. Noch schwerwiegender als die aufgezeigten Nachteile ist die Notwendigkeit, das mit in die Alkylierung eingebrachte n-Butan hinter der

Alkylierung von Alkylat und besonders von einem Überschuß an Isobutan destillativ zu trennen (s. Bericht Dr. Pohl II Nr. B. 360/43 n, vom 6.1.1943.) Der zum Betrieb der großen mit hohem Rücklaufverhältnis arbeitenden Rektifizierkolonnen erforderliche hohe Energie- und Materialaufwand könnte bei Vorliegen konzentrierten Butylens weitgehend eingespart werden.

3. Im Falle einer Weiterverarbeitung von Butylen z.B. zu Butadien durch nochmaliges katalytisches Dehydrieren ist konzentriertes Butylen erwünscht. Die Lage des Butylen-Butadiengleichgewichtes erfordert Temperaturen von 600 - 700°, um noch wirtschaftlichen Umsatz zu erzielen. Normalbutan ist bei diesen Temperaturen aber unstabil, sodaß die Butadienausbeute auf n-Butan bezogen für deutsche Verhältnisse viel zu niedrig wäre.

4. Ähnlich wie beim AT-244-Verfahren liegen die Verhältnisse bei der Herstellung von 1,3-Dimethyldioxan aus Isobutylen und 2 Mol. Formaldehyd in Gegenwart verdünnter H_2SO_4. Durch katalytische H_2O- und 1 Mol. CH_2O-Abspaltung gewinnt man daraus Isopren. Eine halbtechnische Versuchsanlage beider Verfahrensstufen ist im hiesigen Versuchslabor in Betrieb genommen worden. In der ersten Stufe, also bei der Herstellung von 1,3-Dimethyldioxan, arbeitet man voraussichtlich mit einem Überschuß an Isobutylen im Kreislauf. Wäre man auf ein durch Isobutandehydrierung gewonnenes Isobutylen angewiesen, so würde infolge des miteingeschleppten Isobutans außer einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit eine so schnelle Isobutananreicherung stattfinden, daß eine kontinuierliche Arbeitsweise nicht durchzuführen wäre. Also auch hier ist konzentriertes Butylen erforderlich.

Durch einfache rektifizierende Destillation lassen sich Äthylen-Äthangemische trennen. Dies wird technisch in den Lindedestillationsanlagen durchgeführt. Eine noch wirtschaftliche Trennung von Propan-Propylengemischen durch rektifizierende Destillation scheint bei Anwendung der Wärmepumpe (s. Ber. Dr. Orlicek, Nr. 864/43, vom 15.3.1943) ebenfalls möglich zu sein. Bei Butylen-Butangemischen ist dagegen eine derartige Trennung durch die Lage der Siedepunkte nicht mehr durchführbar (s. Tabelle).

T a b e l l e

Siedetemperaturen d. Olefine und der Paraffine von C_2 - C_4 bei 760 mm Hg.

Äthan	-93°	Propan	-45°	Isobutan	-11°	Butylen-cis	+1°	n-Butan	±0°
Äthylen	-102°	Propylen	-50°	Isobutylen	-7°	Butylen-trans	-3°	a-Butylen	-6°

Wir waren deshalb gezwungen, andere Verfahren zur Trennung von Butan-Butylengemischen zu erwägen bzw. zu entwickeln.

B. Hauptteil

1. Silber- oder Kupferwäsche?

Unter den Möglichkeiten, die genannten Olefine von den entsprechenden Paraffinen zu trennen, erschienen uns die physikalischen Methoden, wie die der azeotropen Destillation sowie die der Extraktion, am vorteilhaftesten. Beide Verfahren wurden im hiesigen Versuchslaboratorium Mitte 1939 begonnen. Oft mußten jedoch dringlichere Arbeiten vorgezogen werden. Erst Anfang 1941 konnte intensivere Bearbeitung dieser Aufgaben einsetzen. Mit Hilfe der azeotropen Destillation konnte trotz Vorliegen zahlreicher Patente und eigener Versuchsarbeiten in besonders trennscharfen Laboratoriumskolonnen das gewünschte Ziel nicht erreicht werden (s. Bericht Dr. Faber und Dr. Nowotny Nr. 883 vom 10.9.1943). Im Folgenden wird gezeigt, wie eine technisch brauchbare Extraktion mit 50 %iger Ag NO_3-Lösung vor allem zur Butan-Butylentrennung entwickelt wurde.

Es ist bekannt, daß insbesondere die einwertigen Metallionen von Kupfer, Silber und Quecksilber ein Absorbtionsvermögen gegenüber Olefinen und Diolefinen besitzen. Bedeutung haben bisher Hg-Salzlösungen z.B. bei der Olefinbestimmung in Benzinen und Cu-Salzlösungen haben sogar technische Bedeutung zur Gewinnung hochkonzentrierten Äthylens aus Äthan-Äthylengemischen erlangt. Auch hinsichtlich der Gewinnung von Butadien aus Butylen-Butadiengemischen erscheint die Kupferwäsche technisch durchführbar. (S. Bericht Dr. Corr, Dr. Bähr Nr. 691, vom 1.4.1939 und Dr. Stadelmann Nr. 836 a, vom 29.12.1940.) Während Cu- und Hg-Salzlösungen gegenüber Butylenen nur geringe Absorption zeigen, erwiesen sich Ag-Salzlösungen, insbesondere gesättigte 50 %ige Ag NO_3-Lösung, auch gegenüber Butylenen gut aufnahmefähig. In Bild 1 und 2 sind die Löslichkeiten von Äthylen, Propylen und Butylenen in 50 %iger Ag NO_3-Lösung in ammoniakalkalische Kuprocarbonatlauge (sogen. Betriebslauge der H-Reinigung) und in der bisher unter den Cu-Laugen höchste Aufnahmefähigkeit zeigenden Äthanolamin-Kupronitratlauge aufgezeigt. Die in Bild 1 und 2 mitgeteilten Werte sind den Berichten Von Roh, Stadelmann und Hofmann sowie von Häuber und Hagen entnommen. (S. Berichte Dr. Roh, Dr. Stadelmann und Dr. Hofmann, Nr. 2034, vom 22.7.1939 und Dr. Häuber und Dr. Hagen Nr. 2198, vom 27.7.1942.)

Bild 1 und 2 s. Seite 6

Bild 1

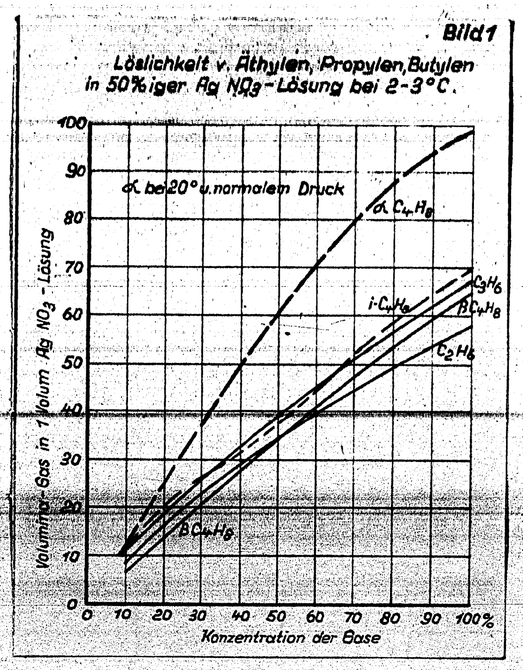
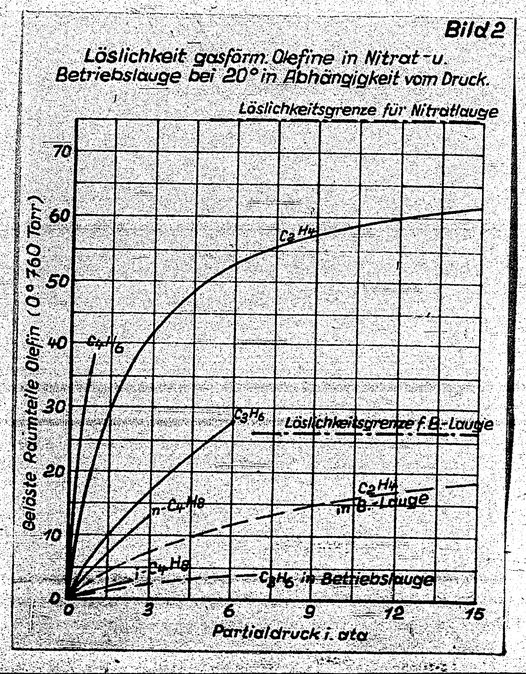
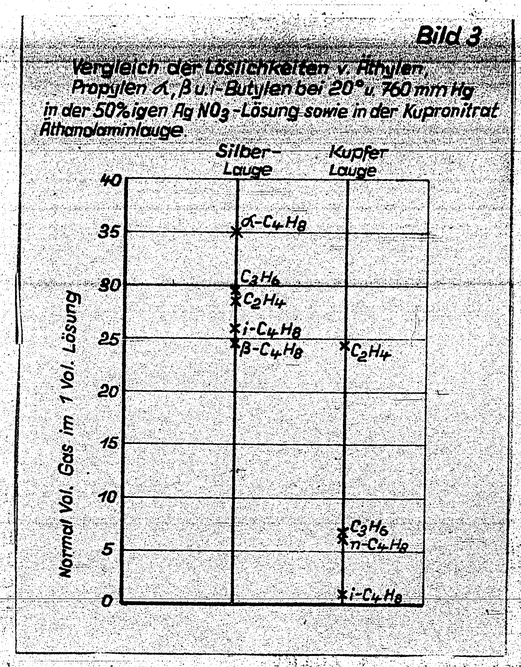


Bild 2



Während von der 50 %igen Ag-NO3-Lösung α-Butylen am stärksten aufgenommen wird, zeigen die Cu-Laugen höchste Löslichkeit für Äthylen. Die Aufnahmefähigkeiten für i-C4H8, β-C4H8, C3H6 und C2H4 verschiedener Konzentrationen bilden bei der Ag-NO3-Lösung eine praktisch nahebeieinanderliegende Kurvenschar, aus der aber deutlich die höhere Löslichkeit von i-C4H8 gegenüber β-C4H8 und von C3H6 gegenüber C2H4 hervorgeht. Die Aufnahmefähigkeit z.B. der Äthanolamin-Kupronitratlösung für Propylen i-C4H8 und n-C4H8 fällt stark gegenüber der Äthylenlöslichkeit ab. Ein exakter Vergleich beider Lösungen bezüglich ihrer Aufnahmefähigkeit gegenüber den verwandten gasförmigen Olefinen kann aus den Werten in Bild 1 und 2 nicht gezogen werden, da die Arbeitstemperatur der Ag-NO3-Lösung 2 - 3° betrug, die der Kupferlauge aber + 20°. In Bild 3 sind deshalb die in eigenen Messungen ermittelten Löslichkeiten in 50 %iger Ag-NO3-Lösung bei + 20° und Normaldruck denen der in Äthanolamin-Kupronitratlösung von Häuber und Hagen unter gleichen Bedingungen erzielten gegenübergestellt.

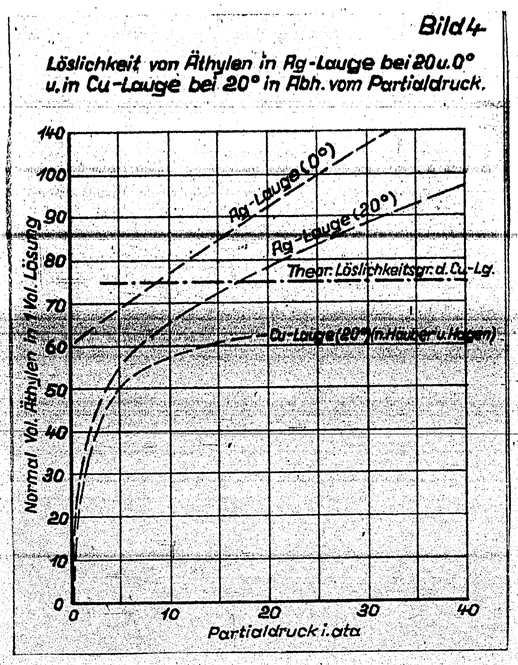
Bild 3



Die Kupferlauge zeigt nur für Äthylen ausreichende Absorption, die Silberlauge dagegen hohe Absorption für alle hier in Betracht gezogenen Olefine.

In Bild 4 sind die in eigenen Messungen ermittelten Löslichkeiten von Äthylen in 50 %iger Ag-NO_3-Lösung bei 0° und 20° in Abhängigkeit von Äthylenpartialdruck aufgezeigt und der schon in Bild 2 gezeigten Löslichkeit von Äthylen in der Kupronitrat-Äthynolaminlauge bei + 20° gegenübergestellt.

Bild 4



Bemerkenswert ist, daß die Aufnahmefähigkeit der Silberlauge sogar die von Häuber und Hagen angegebene Löslichkeitsgrenze der Cu-Lauge für Äthylen weit überschreitet. Bei 0° ist - wie zu erwarten - die Äthylenlöslichkeit größer als bei + 20°. Bei der Silberlauge findet man eine durch fallende Temperatur und hohen Äthylengehalt begünstigte starke Ausfällung einer $AgNO_3$-C_2H_4-Verbindung in weißen, wohlausgebildeten Kristallen.

Aus den Bildern 1 - 4 folgt:

Gelingt es, neben der gezeigten guten Aufnahmefähigkeit der Ag-NO_3-Lösung auch hohe Absorptionsgeschwindigkeiten zu erzielen und beherrscht man technisch das kontinuierliche Arbeiten mit solch wertvoller Waschlösung, so dürfte die Ag-Wäsche gegenüber der Cu-Wäsche zur Olefin-Paraffintrennung von allgemeinerer Anwendbarkeit sein. Für die hier im besonderen vorliegende Aufgabe einer Butylen-Butantrennung fällt die Entscheidung klar zugunsten einer Silberwäsche, und sie kam deshalb mangels besserer Lösungen für uns ausschließlich in Betracht.

2. Einige kontinuierliche Waschversuche mit 50 %iger Ag-NO_3-Lösung und gasförmigen Butan-Butylengemischen im Laboratoriumsmaßstabe

Roh, Stadelmann und Hofmann (s.o.) prüften die kontinuierliche Durchführung der Ag-Wäsche im Laboratoriumsmaßstab in mit Glasperlen gefüllten Glaskolonnen sowie in einem kleinen Laboratoriums-Ströderwascher von 370 cm^3 Inhalt. Eine der Glaskolonnen von 41 cm Höhe und 1,8 cm Durchmesser wurde mit ca. 8 l 50 %iger Ag-NO_3-Lösung/Std. berieselt, während die zweite von 40 cm Höhe und 3,7 cm Durchmesser völlig mit Ag-NO_3-Lösung gefüllt war und mit 4 - 5 l Lösung/Std. beschickt wurde. Die Betriebstemperaturen betrugen 2 - 3°. Zur Auswaschung gelangte ein 20 %iges ß-Butylen-Butangemisch. Im berieselten Turm erzielten sie z.B. bei einer Belastung von 11,5 Vol. Gasgemisch/Vol. Ag-NO_3-Lösung, 2 sec. Verweilzeit und 10 cm/sec. Gasgeschwindigkeit eine Aufnahme von 2,3 Vol. Butylen-Gas (bei + 20° gemessen)/Vol. Ag-NO_3-Lösung im gefüllten Turm bei 20 Vol.-Gasgemisch, 9 sec. Verweilzeit, 2,3 cm/sec. Gasgeschwindigkeit eine solche von 4 Vol.-Butylengas/Vol. Ag-NO_3-Lösung. Da eine 50 %ige Ag-NO_3-Lösung gegenüber 20 %igem ß-Butylen maximal 12,5 Vol.-Gas aufnehmen kann, (s. Gleichgewichtskurve Bild 1) errechnet sich ein Wirkungsgrad für den ersten Fall von 18,4 %, im zweiten Fall von 32 %. Beste Auswaschung wurde im Ströderwäscher erzielt. Bei einer Belastung von 31 Vol.-Gasgemisch/Vol. Ag-NO_3-Lösung, 9 sec. Verweilzeit, 5 cm/sec. Gasgeschwindigkeit wurden 6,2 cm^3 ß-Butylengas/Vol. Ag-NO_3-Lösung aufgenommen. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von 50 %. Bei praktischer Butylenfreiheit der Butane wurde in allen beschriebenen Fällen ein 98 - 99 %iges Butylen erhalten.

In kleintechnisch kontinuierlich durchgeführten Waschversuchen in einem ca. 15 l Lösung und 55 l Gas fassenden Ströderwäscher bestätigten Roh, Stadelmann und Hofmann die Durchführbarkeit der Ag-Wäsche für Butylen-Butan- und Äthylen-Äthangemische. Die laboratoriumsmäßig erzielten Werte bezüglich der Butylenreinheit und der Leistung des Ströderwäschers wurden nicht ganz erreicht. In einer orientierenden Spesenberechnung für eine Produktion von 20 tato Butylen aus einem 20 % Butylen enthaltenden Butylen-Butangemisch wird auf Grund obiger Versuche und bei Durchführung der Wäsche bei + 10° im Ströderwäscher mit einer Leistung von 4 Vol. Butylengas/Vol. Ag-NO_3-Lösung gerechnet. Dies ergibt einen Wirkungsgrad von 50 %, da maximal 8 Vol. Butylen Gas/Vol. Silberlösung bei + 10° aus einem 20 %igen Gemisch aufgenommen werden. Zur Füllung der Apparatur ist mit einem Einsatz von 4,5 m^3 Silberlösung gleich 7,2 t Lösung mit 2,244 t Ag gerechnet worden. Die Desorption der Lösung vom aufgenommenen Butylen wurde ebenfalls bei + 10° mit einem Vakuum von 10 mm Hg durchgeführt.

Nacharbeit in eigenen Laboratoriumsversuchen bestätigten weitgehend die von Roh, Stadelmann und Hofmann mitgeteilten Ergebnisse. In Bild 5 ist eine der von uns verwendeten, vollkommen kontinuierlich arbeitenden Silberwäsche im Laboratoriumsmaßstab abgebildet.

001544

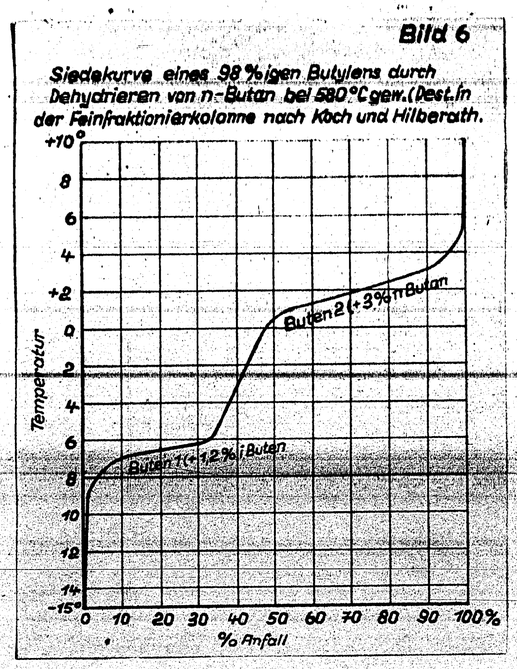
Sie besteht im Wesentlichen aus einem mit Kühlmantel umgebenen Absorptionsturm aus Glas (h = 1 500, ø 30), der mit 5 mm Raschigringen gefüllt ist, einem 2 l fassenden Butylenaustreiber mit Dampfheizung (V_2A-Schlange) und Stickstoffwirblung, einem kleinen V_2A-Wasserkühler und einem 1 l fassenden Kühler mit Solekühlung (V_2A-Schlange). Aus einem 500 cm³ fassenden gekühlten Meßgefäß fließt 50 %ige Silbernitratlösung in den Kopf des Absorptionsturmes. Ist die gewünschte Menge an Silbernitratlösung eingestellt, so wird durch Zupumpen frischer Silbernitratlösung mittels einer V_2A-Zahnradpumpe ins Meßgefäß dort der Flüssigkeitsspiegel gehalten, sodaß konstante Turmbelastung an Silberlösung gewährleistet ist. In den Boden des Turmes wird in der aus Abbildung 5 ersichtlichen Weise ein gemessenes und gekühltes Butan-Butylengasgemisch eingeleitet. Das vom Butylen befreite Butan verläßt den Kopf, die mit Butylen beladene Silbernitratlösung den Sumpf der Kolonne. Ein Flüssigkeitsstand im Sumpf der Kolonne verhindert ein Mitreißen der Butan-Butylengase, ein Gasraum im Kopf der Kolonne ein Mitreißen der Silbernitratlösung. Bei ca. 80° und mit Stickstoffspülung wird die Silbernitratlösung im Austreiber vom absorbierten Butylen befreit, im Wasser und im Solekühler gekühlt und dann durch schon erwähnte V_2A-Pumpe ins Meßgefäß zurückgepumpt. In Tiefkühlvorlagen wird nach Trocknung mit Chlorkalzium das Butylen vom Stickstoff getrennt. Bei einer Betriebstemperatur des Absorptionsturmes von 2 - 3° wurde z.B. die Staugrenze bei einer Belastung von 16 l Silbernitratlösung und 200 l Gasgemisch/h (bei 20° und 760 mm Hg gemessen) erreicht. Unter diesen Belastungsverhältnissen (12,5 Vol. Gas pro Volumen Silbernitratlösung) konnte gerade ein 22 %iges Butan-Butylengemisch bis auf einem Restgehalt von 0,4 % Butylen im abgehenden Butan extrahiert werden. Dies entspricht einem Wirkungsgrad von ca. 22,5 %. Nach Roh, Stadelmann und Hofmann hätte man allerdings eine höhere Gesamtbelastung des Turmes erwarten können. Einwandfreier Betrieb war aber infolge Mitreißen von Silbernitratlösung bei höherer Gesamtbelastung nicht mehr möglich. Das gewonnene Butylen war 97 - 99 %ig. Mit Hilfe obiger Silberwäsche wurde neben synthetischen Gemischen auch ein durch Dehydrieren von Normalbutan gewonnenes und stabilisiertes Butan-Butylengemisch extrahiert. Das gewonnene in 98 %iger Reinheit vorliegende Dehydrierbutylen konnte nun durch rektifizierende Destillation in einer Feinfraktionierkolonne nach Koch und Hilberath bestimmt werden. Der besonderen Bedeutung wegen sei hier die erhaltene Siedekurve in Bild 6 mitgeteilt.

s. Bild 6 Seite 11

Bild 6

Bild 6

Siedekurve eines 98 %igen Butylens durch Dehydrieren von n-Butan bei 580°C gew. (best. in der Feinfraktionierkolonne nach Koch und Hilberath.



Demnach besteht das Dehydrierbutylen aus ca. 43 % α-Butylen und 57 % β-Butylen.

Kontinuierliche Waschversuche mit α-Butylen-Butangemischen ergaben entsprechend der besseren Aufnahmefähigkeit der Silbernitratlösung gegenüber β-Butylen günstigere Ergebnisse hinsichtlich des Verhältnisses von Silbernitratlösung zum α-Butylen-Butangemisch. Je Volumen Silbernitratlösung konnten jetzt ca. 25 Vol. Gas durchgesetzt werden, um praktisch butylenfreies Gas zu erhalten, also praktisch doppelt soviel als bei Verwendung von β-Butylen.

3. Ergänzende Gleichgewichtsstudien mit 50 %iger Silbernitratlösung und flüssigen Butan-Butylengemischen

Die schon weitgehend von Roh, Stadelmann und Hofmann untersuchten Gleichgewichte zwischen 50 %iger Silbernitratlösung und verschieden konz. Olefinen (s.Bild 1) sollen durch solche für β-Butylen vor allem bei niedrigen Butylenkonzentrationen ergänzt werden, denn erstens wird ein nur 20 - 25 % Butylen enthaltendes Butan-Butylengemisch durch Dehydrieren erhalten, und zweitens durchläuft bei einer Gegenstromwäsche die Butylenkonzentration im Butan alle Werte von z.B. 25 % als dem höchsten bis zu 0 - 1 %

001546

als den gewünschten niedrigsten Werten. Eine Untersuchung hinsichtlich der Aufnahmefähigkeit und vor allem hinsichtlich der Aufnahmegeschwindigkeit speziell in diesem Konzentrationsbereich dürfte für die technische Durchführung der Silberwäsche besonders aufschlußreich sein.

Da bei der Butan-Dehydrierung wie später gezeigt wird, ein flüssiges Butan-Butylengemisch anfällt, führten wir unsere Versuche mit f l ü s s i g e n Butan-Butylengemischen durch. Ein Gelingen der Silberwäsche in reiner Flüssigphase würde gegenüber solcher bei Verwendung gasförmigen Butan-Butylengemisches neben Verdampfungskosten für den Butylenanteil (der Butananteil muß wieder gasförmig der Dehydrierung zugeführt werden) vor allem erhebliche Einsparungen an wertvollem Waschraum und wahrscheinlich an der noch wertvolleren Silbernitratlösung bringen. Ferner gestattet die Betriebsweise in reiner Flüssigphase, bei niedrigeren Temperaturen - also mit höheren Aufnahmefähigkeiten - zu arbeiten. Bei 0° und Durchführung der Silberwäsche mit gasförmigen Butan-Butylengemischen würde Kondensation eintreten.

a) Statisches Arbeiten

Durchgeführt wurden unsere Gleichgewichtsstudien in Druckflaschen aus Glas mit einem Inhalt von 0,75 l. Eingesetzt wurden immer 100 cm^3 50 %ige Silbernitratlösung und 400 cm^3 flüssiges Butan-Butylengemisch. Nach kräftigem 10 Min. langem Schütteln, Absitzenlassen und Trennen wurde in beiden Schichten der Butylengehalt bestimmt. In Bild 7 ist die Abhängigkeit der Butylenaufnahme von der Temperatur, in Bild 8 von der Butylenkonzentration ein Butan aufgezeigt.

Bild 7

Bild 7

Die Temperaturabhängigkeit

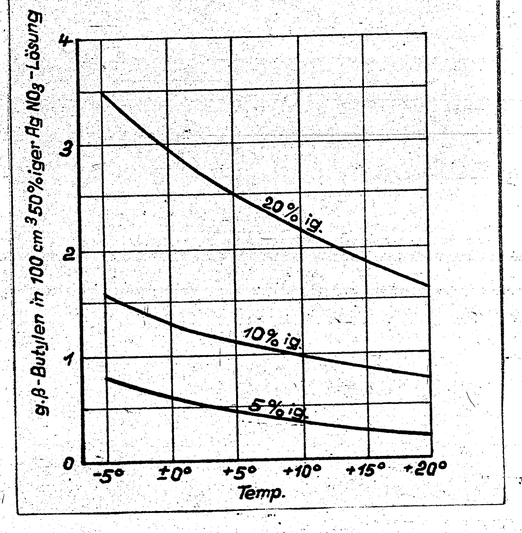


Bild 5

001547

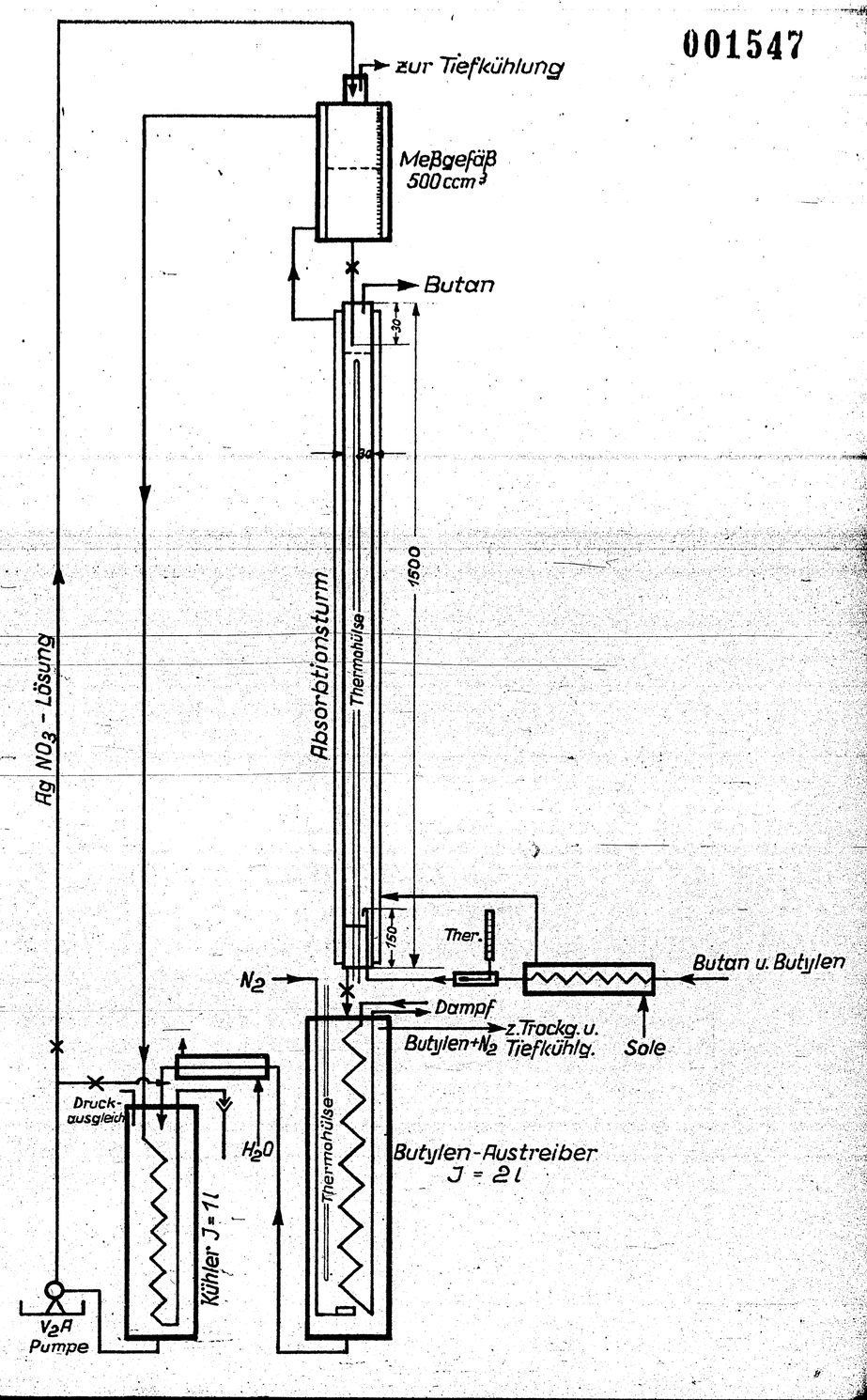


Bild 8

Die Konzentrationsabhängigkeit

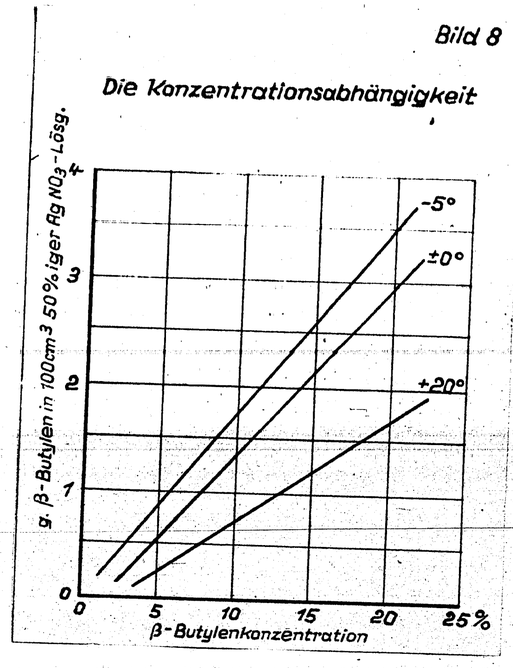


Bild 9

Der Verlauf der Kurven in Bild 7 und Bild 8 zeigt die mit fallender Temperatur erwartete stärkere Absorption des Butylens. Aus dem praktisch linearen Verlauf erkennt man, daß die Butylenabsorption im untersuchten Bereich weitgehend dem Henry'schen Gesetz gehorcht. Versuche in der wähnten Druckflasche mit nur 1 Min. Schüttelzeit, wobei von Hand besonders kräftig geschüttelt wurde, ergaben gleich hohe Absorptionswerte wie bei der vorher angegebenen Schüttelzeit von 10 Min. Sie ließen hohe Absorptionsgeschwindigkeit sogar im Bereich niedriger Butylenkonzentrationen vermuten.

Für die technische Durchführung der Silberwäsche galt es vor allen Dingen die Gleichgewichtsverhältnisse im strömenden System kennen zu lernen. Um hohe Absorptionsgeschwindigkeiten zu erzielen, wurde großer Wert auf intensivste Verteilung beider Flüssigphasen in einander gelegt. Als Arbeitstemperatur wurde 0° gewählt, da niedrigere Temperaturen - wie Bild 9 zeigt - feste Ausscheidungen aus der Silbernitratlösung befürchten lassen.

s.Bild 9 S.14

001549

Bild 9

Bild 9

$AgNO_3$ - Löslichkeit in Wasser.

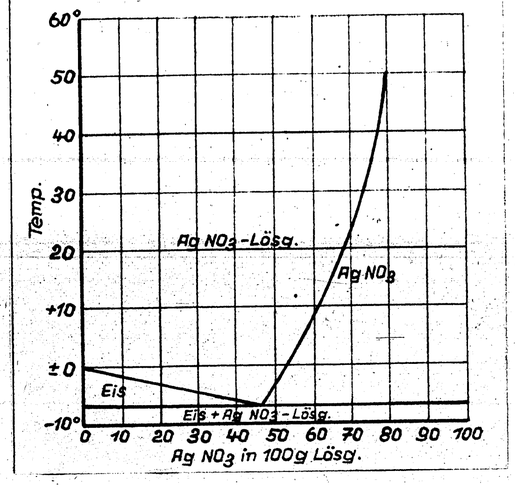


Bild 9 zeigt bei 7,3° ein Eutektikum bestehend aus 52,9 % H_2O und 47,1 % $AgNO_3$. Bei -5° würde aus einer 50 %igen Silbernitratlösung $AgNO_3$ (rhomb.) auskristallisieren.

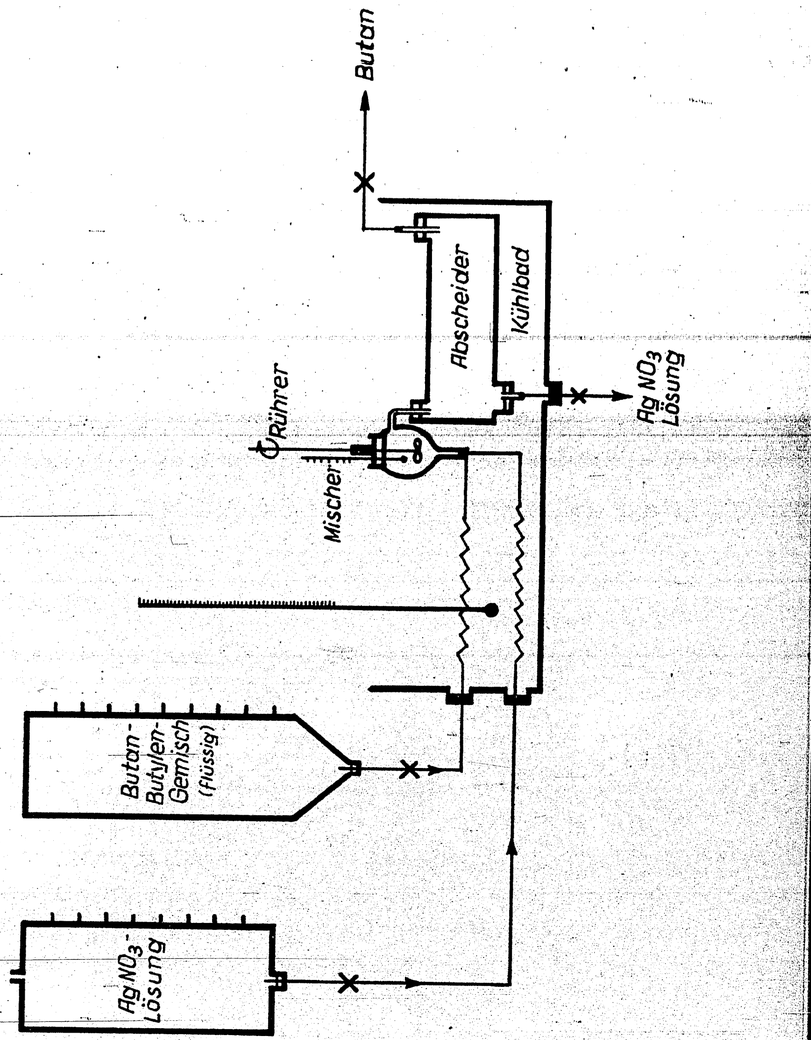
b) Arbeiten im Strömen

Die Apparatur zur Durchführung der Aufsättigungsversuche im strömenden System erläutert Bild 10.

Bild 10 s. nebenstehend

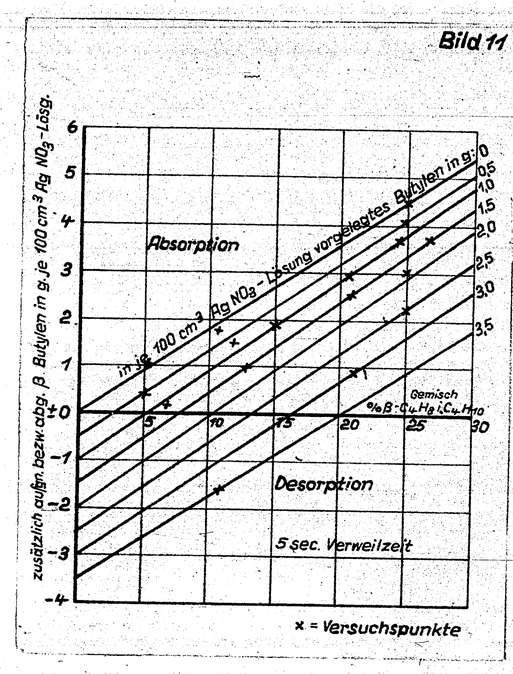
001550

Apparatur zur Bestimmung der Butylenaufnahmefähigkeit sowie der Butylenaufnahmegeschwindigkeit einer 50 %igen $AgNO_3$-Lösung.



Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einem 50 cm^3 fassenden Rührkölbchen (dem sog. Mischer) mit Thermometer und Rührer und dem Abscheider mit ca. 0,5 l Inhalt. Mischer und Abscheider sind in einem Kältebad eingebaut. Aus geeichten Druckflaschen wird Silbernitratlösung und Butan-Butylengemisch nach Durchgang durch Kühler kontinuierlich unten in den Mischer eingefahren. Sie verlassen diesen durch einen Überlauf, der in den Abscheider führt. Aus dem Abscheider wird kontinuierlich in ersichtlicher Weise Butan und Silbernitratlösung abgezogen. Es wurde immer bei 0° mit 5 sec. Verweilzeit und mit einem Vol.-Verhältnis von Silbernitratlösung zum Butan-ß-Butylengemisch wie 1 : 4 im Mischer gearbeitet. Verändert wurde die Butylenkonzentration im Butan-Butylengemisch und auch in der einfahrenden Silbernitratlösung. Für feinste Verteilung beider Flüssigphasen ineinander sorgte ein besonders hochtouriger Propellerrührer. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 11 dargestellt.

Bild 11



Auf der Ordinate sind die zusätzlich von 100 cm^3 Silbernitratlösung aufgenommenen beziehungsweise abgegebenen Butylenmengen in g, auf der Abszisse die mit der ausgehenden Silbernitratlösung im Gleichgewicht stehenden Butylen % aufgezeigt. Oberhalb der Abszisse wird Butylen von der Silbernitratlösung absorbiert, unterhalb desorbiert Butylen aus der Silbernitratlösung

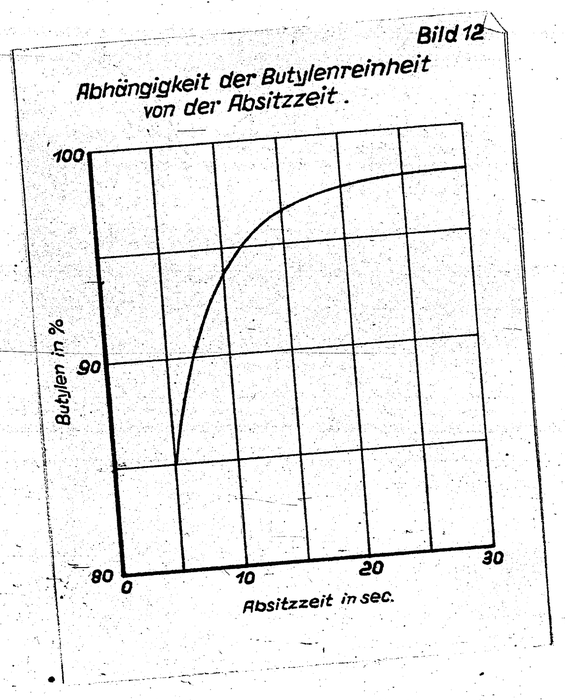
ins Butan. Man sieht an der Gradlinigkeit der erhaltenen Kurven deutlich, daß Absorption und Desorption praktisch dem Henry'schen Gesetz gehorchen. An der Gradlinigkeit der Kurven sowie durch Vergleich mit der in Bild 8 gezeigten 0° Isothermen erkennt man, daß im strömenden System bei einer Verweilzeit im Mischer von 5 sec. in allen hier untersuchten Konzentrationen s t a t i s c h e s G l e i c h g e w i c h t erreicht wird.

Die Ergebnisse in Bild 11 sind für die technische Durchführung der Silberwäsche besonders wichtig und bedeuten gegenüber bisherigen Versuchen einen entscheidenden Fortschritt. Die in Bild 10 gezeigte Apparatur läßt sich ohne weiteres als Stufe einer Gegenstromwäsche auffassen mit einem Wirkungsgrad in allen Stufen von 100 %, bei einer Verweilzeit von 5 Sek. in jeder Stufe. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß noch niedrigere Verweilzeiten ausreichen, um gleich hohen Wirkungsgrad zu erzielen, intensive Emulgierung natürlich vorausgesetzt. Reine Flüssigphase, hoher Wirkungsgrad, kurze Verweilzeiten im Mischer sowie kurze Trennzeiten im Abscheider bedeuten neben der Materialersparnis hinsichtlich der Größe der notwendigen Apparatur einen geringen Einsatz an der wertvollen Silbernitratlösung. Zum Studium der notwendigen Trennzeiten insbesondere für die Silbernitratphase wurde die Reinheit des Butylens aus der Silbernitratlösung bei verschiedenen Trennzeiten nach vorheriger intensiver Emulgierung ermittelt. Das Ergebnis ist in Bild 12 graphisch dargestellt.

Bild 12

Bild 12

Abhängigkeit der Butylenreinheit von der Absitzzeit.



Das Optimum der Butylenreinheit liegt zwischen 15 und 20 Sek. Trennzeit. Unterhalb 10 Sek. fällt die Butylenreinheit durch in der Silbernitratphase noch vorhandenes Butan stark ab. Die notwendigen Trennzeiten für die Butanphase wurden nicht bestimmt, sind aber von ähnlicher Größenordnung. Längere Aufenthaltszeiten der Butanphase im Abscheider zur Trennung letzter Spuren der Silbernitratlösung bedeuten, was das Wichtigste ist, keinen größeren Einsatz an Silbernitratlösung. Das für die technische Durchführung von Gaswäschen sehr hinderliche Schäumen der Waschlösungen, wie sie oft beobachtet werden, wurde in diesen Kleinversuchen wie in den später beschriebenen halbtechnischen Versuchen nie festgestellt.

In Bild 11 sahen wir, daß das von der Silbernitratlösung aufgenommene Butylen durch Butan wieder ausgetrieben werden kann. Es handelt sich also um ein vollkommen reversibles Gleichgewicht, das bei einer bestimmten Temperatur nur von den Konzentrationen abhängig ist.

Dieser Befund ist für die technische Durchführung im Rahmen des schon zu Beginn erwähnten AT-244-Verfahrens von ganz besonderer Bedeutung. Das durch Dehydrieren von Normalbutan gewonnene Gemisch von ca. 22,6 % Butylen und 77,4 % Butan wird dort der Alkylierung zugeführt. Hier reagiert Butylen mit ebenfalls eingeführtem überschüssigem Isobutan zu Alkylat. Trennt man vor der Alkylierung Butylen vom Normalbutan durch Silberwäsche ab, so läßt sich das von der Silbernitratlösung aufgenommene Butylen durch die anderen Reaktionskomponente Isobutan austreiben und so im Gemisch mit Isobutan statt mit unerwünschtem Normalbutan der Alkylierung zuführen. (Diese Fahrweise wurde erstmalig von Herrn Dr. Hofeditz anläßlich einer Kohlenwasserstofftagung in Oppau vorgeschlagen). Absorption und Desorption können so bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, wenn vom höheren Druck des Isobutans gegenüber Normalbutan abgesehen wird, durchgeführt werden, sodaß zum Betrieb einer Silberwäsche keine Energie zum Austreiben des Butylens benötigt wird. Der Energieaufwand zum Austreiben des Butylens etwa durch Wärmezufuhr wäre sonst sehr groß, da die große pro Zeiteinheit umlaufende Silbernitratlösung von 0° auf 100° erwärmt und wieder auf 0° abgekühlt werden müßte. Austreiben durch Vakuum und Wärmezufuhr dürften ähnliche unwirtschaftliche Verhältnisse ergeben. Da die Alkylierung ebenfalls bei 0° arbeitet, so wäre im Falle der Desorption des Butylens mittels Isobutan nur die spez. Wärme zum Abkühlen und Wiedererwärmen des Normalbutananteils und die Energie zum Umpumpen der Silbernitratlösung aufzubringen.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß die Desorption des Butylens ebenfalls mit höheren Kohlenwasserstoffen wie z.B. Hexan und Oktan durchgeführt werden kann. Mit solchen Kohlenwasserstoffen wurden die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit Isobutan. Durch Destillation des Butylens von den höheren Kohlenwasserstoffen ließe sich daraufhin reines Butylen gewinnen. Inwieweit hier ein Energiegewinn gegenüber dem direkten Abtreiben des Butylens durch Vakuum und Wärme vorliegt, kann erst aus den Berechnungen des nächsten Abschnittes ersehen werden.

4. <u>Berechnung einer bei 0° arbeitenden stufenweisen Gegenstromextraktion mit 50 %iger Silbernitratlösung für β-Butylen (s. auch Ber. Dr. Orlicek vom 1.10.41).</u>

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse sind vom Verfasser

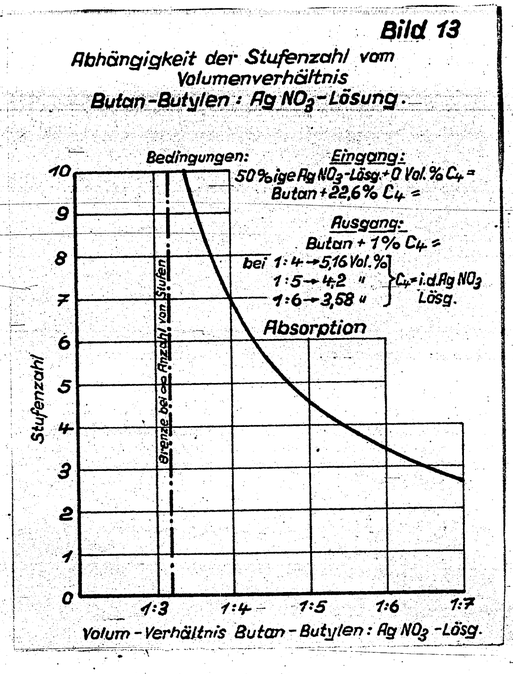
nach einer graphischen Rechenmethode von T.G. Hunter mit Hilfe des ternären Dreiecks gewonnen. Dem sich für diese Rechenmethode interessierenden Leser empfiehlt sich die ausgezeichnete Darstellung von T.G. Hunter in "The Sience of Petroleum," Bd. 3, Seite 1818: " Theoretical Principals of Solvent Extraktion". Unseren Berechnungen sind die Gleichgewichtsverhältnisse in Bild 11 zugrundegelegt.

Die Ergebnisse sind in den Bildern 13 - 17 mitgeteilt. Auf den Ordinaten sind jeweils die errechneten Stufenzahlen der Gegenstromwäsche als Abhängige-Veränderliche aufgetragen. Diese Stufenzahlen sind gleich den praktischen zu werten, wenn in jeder Stufe ein Wirkungsgrad von 100 %, also statisches Gleichgewicht erreicht wird.

Bild 13

Bild 13

Abhängigkeit der Stufenzahl vom Volumenverhältnis Butan-Butylen : Ag NO_3-Lösung.



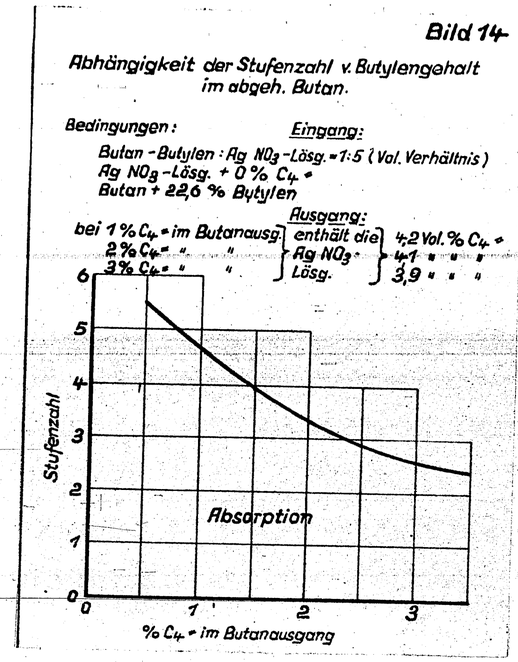
In Bild 13 ist die Abhängigkeit der Stufenzahl in der Absorption vom Volumenverhältnis Butan-Butylen zur Silbernitratlösung aufgezeigt und zwar bei den ebenfalls in Bild 13 angegebenen Bedingungen. Wir erkennen, daß es zweckmäßig ist, innerhalb eines Volumenverhältnisses von 1 : 4 bis 1 ; 6 zu arbeiten, also mit 3 - 7 Stufen. Unterhalb eines Verhältnisses von 1 : 4 steigt die Stufenzahl stark an, die schon bei 1 : 3,2 ∞ beträgt. Oberhalb

eines Verhältnisses von 1 : 6 gewinnt man durch weitere Vergrößerung des Verhältnisses nur wenig.

Bild 14

Bild 14

Abhängigkeit der Stufenzahl v. Butylengehalt im abgeh. Butan.



In Bild 14 ist die Abhängigkeit der Stufenzahl in der Absorption vom Butylengehalt im abgehenden Normalbutam unter den ebenfalls in Bild 14 angegebenen Bedingungen aufgezeigt. Durch Zulassen von 3 statt 1 % Butylen im abgehenden Butan fällt z.B. die Stufenzahl von 4,5 auf 2,5.

Bild 15 s. Seite 20

Bild 15

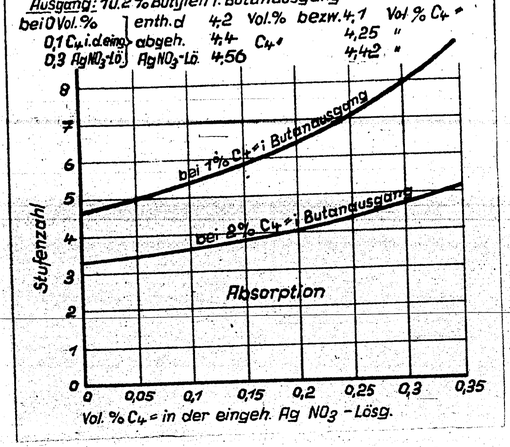
Bild 15

Abhängigkeit d. Stufenzahl v. Butylengehalt in d. eingeh. Ag NO_3 -Lösg. u. v. Butylengehalt i. abgeh. Butan.

Bedingungen:

Eingang:
Butan-Butylen : Ag NO_3-Lösg. = 1:5
(Vol. Verhältnis)
Butan + 22,6 % Butylen

Ausgang: 1 u. 2 % Butylen i. Butanausgang
bei 0 Vol.% } enth. d 4,2 Vol.% bezw. 4,1 Vol % $C_4^=$
0,1 $C_4^=$ i. d. eing. } abgeh. 4,4 $C_4^=$ 4,25 "
0,3 $AgNO_3$-Lö. } $AgNO_3$-Lö. 4,56 4,42 "



Im Bild 15 ist die Abhängigkeit der Stufenzahl in der Absorption vom Butylengehalt in der eingehenden Silbernitratlösung bei 1 % und 2 % Butylengehalt im abgehenden Butan unter den ebenfalls im Bild 15 angegebenen Bedingungen aufgezeigt. Die Stufenzahl steigt je mehr Butylen in der eingehenden Silbernitratlösung zugelassen wird, und zwar ist die Steigung um so größer je weniger Butylen im abgehenden Butan verlangt wird.

Bild 16 s. Seite 21

Bild 16

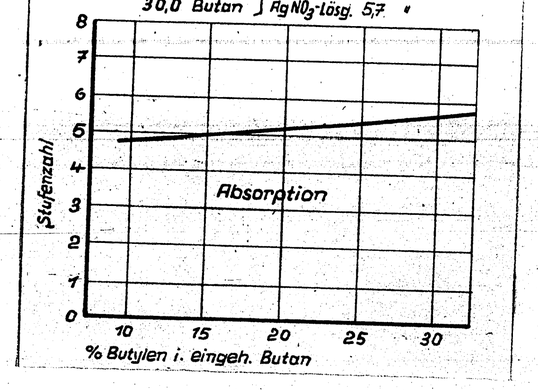
Bild 16

Abhängigkeit d. Stufenzahl v. Butylengehalt im eingeh. Butan.

Bedingungen:

Eingang:
Butan-Butylen : Ag NO_3-Lösg. = 1:5
(Vol.- Verhältnis)
0,1 Vol. % $C_4^=$ in der Ag NO_3 - Lösg.

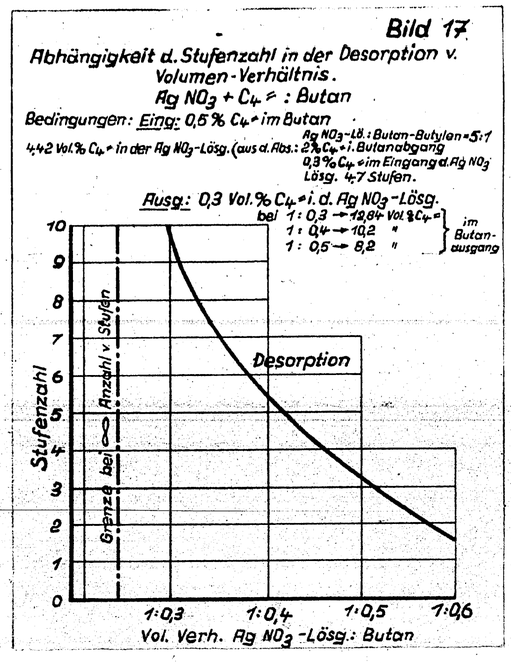
Ausgang:
1% $C_4^=$ im Butan
bei 15,0 % $C_4^=$ } enth. d. 2,9 Vol.% $C_4^=$
22,6 i. eingeh. } abgeh. 4,4 "
30,0 Butan } $AgNO_3$-Lösg. 5,7 "



Im Bild 16 ist die Stufenzahl in der Absorption vom Butylengehalt im eingehenden Normalbutan bei den sonst ebenfalls im Bild 16 angegebenen Bedingungen aufgezeigt. Diese Abhängigkeit ist praktisch linear. Bei einer Erhöhung des Butylengehaltes von 15 auf 30 % im eingehenden Butan wird nur eine halbe Stufe mehr benötigt.

Bild 17 s. Seite 22

Bild 17



In Bild 17 ist endlich die Abhängigkeit der Stufenzahl in der Desorption vom Volumenverhältnis Silbernitratlösung und Butylen zum Waschbutan unter den sonst ebenfalls in Bild 17 angegebenen Bedingungen aufgezeigt. Ähnlich wie bei der Absorption finden wir starkes Ansteigen der Stufenzahlen unterhalb eines Verhältnisses von 1 : 0,4, während oberhalb 1 : 0,5 durch weitere Erhöhung des Waschbutananteils die Stufenzahl nur mehr wenig abfällt.

Unter Berücksichtigung der Verhältnisse im AT-244-Verfahren (s. Bild 20) ergibt sich wahrscheinlich folgende zweckmäßigste Fahrweise der Silberwäsche.

A. Absorption

Volumenverhältnis Butan + Butylen : Silbernitratlösung = 1 : 5

Zahl d.Stufen: 5

Eingang: 22,6 % Butylen im Butan
0,3 Vol.% Butylen in der Silbernitratlösung

Ausgang: 2 % Butylen im Butan
4,42 Vol.% Butylen in der Silbernitratlösung

B. Desorption

Volumenverhältnis Silbernitratlösung + Butylen : Waschbutan = 1 : 0,45

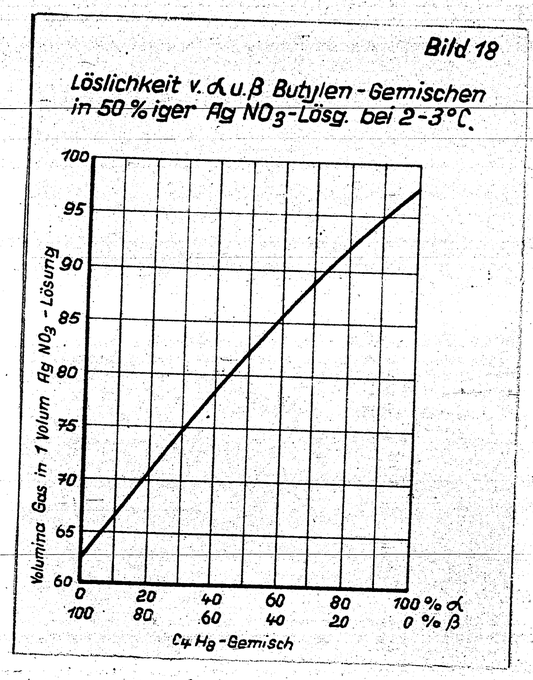
Zahl der Stufen: 4

Eingang: 4,42 Vol.% Butylen in der Silbernitratlösung
0,5 % Butylen im Waschbutan

Ausgang: 8,4 % Butylen im Waschbutanausgang
0,3 Vol.% Butylen in der Silbernitratlösung

Zu bemerken ist noch, daß diese Verhältnisse für ß-Butylen gelten, das unter den Butylenen am schlechtesten von der Silbernitratlösung aufgenommen wird. Nach Bild 6 wissen wir aber, daß das Dehydrierbutylen aus ca. 43 % α- und 57 % ß-Butylen besteht. Die Aufnahmefähigkeit von α- und ß-Butylengemischen in 50 %iger Silbernitratlösung ist in Bild 18 dargestellt.

Bild 18



Wie erwartet, ist die Aufnahmefähigkeit der Gemische den Mengenanteilen beider Butylene praktisch einfach proportional. Danach würde in der Berechnung der Silberwäsche bezüglich des AT-244-Verfahrens zumindest in der Absorption ein großer Sicherheitsfaktor enthalten sein. Die Desorption dieser Gemische bedürfte al-

lerdings um sicher zu gehen einer experimentellen Nachprüfung.

Bei der Desorption der beladenen Silbernitratlösung mittels höherer Kohlenwasserstoffe müßte man also bei der Gewinnung reinen Butylens aufgrund vorliegender Berechnungen ein 7 - 8,5 % Butylen enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch bis auf einen Restgehalt von rd. 0,5 % Butylen abdestillieren. Es wäre also notwendig, neben der Verdampfungswärme des Butylens sowie des erforderlichen Rücklaufes die spez. Wärme der gesamten großen Kohlenwasserstoffmenge sowohl zum Erwärmen auf Destillationstemperatur als auch anschließend zum Wiederabkühlen auf die Temperatur der Silberwäsche, aufzubringen. Ob unter diesen Verhältnissen ein Energiegewinn gegenüber der direkten Butylenaustreibung durch Wärme oder Vakuum vorliegt, erscheint sehr zweifelhaft.

5. Die halbtechnische Silberwäsche in Me 52

a) Die Materialfrage

In eigenen Versuchen wurden folgende Materialien in ihrer Beständigkeit gegenüber 50 %iger Silbernitratlösung geprüft: V 17 F, VK 17 F, V2A und V4A, Vinidur (Igelit), Opanol OG, Opanol ORG, mit Phenytallack überzogenes Eisen und Haveg. Stücke dieser Materialien wurden bei Raumtemperatur einer 50 %igen Silbernitratlösung ausgesetzt. Alle Stoffe mit Ausnahme von Haveg haben in 45-tägiger Berührungszeit keine Veränderung im eigenen Aussehen und in der Beschaffenheit der Silbernitratlösung gezeigt. Das mit Haveg in Berührung stehende Silbernitrat wurde nach 7 Tagen bräunlich. Im Laufe von 45 Tagen hatte sich eine Silberschicht auf der eingetauchten Havegprobe abgeschieden, in der Lösung zeigten sich braune Flocken. Die angeführten nichtmetallischen Werksstoffe haben gegenüber den geprüften Spezialstählen den Nachteil, daß sie bei längerer Berührung mit flüssigem Butan Quellerscheinungen zeigen. Später durchgeführte Untersuchungen des Materialprüfbetriebes seien wörtlich wiedergegeben:

"

Leuna Werke, 25.5.1943 Ke

Untersuchung der Korrosion in Silbernitrat

A = 2 l Silbernitrat 50 %ig.

Aufgabe: Die Korrosion verschiedener Materialien in 50 %igem Silbernitrat mit und ohne Salpetersäurezusatz war festzustellen.

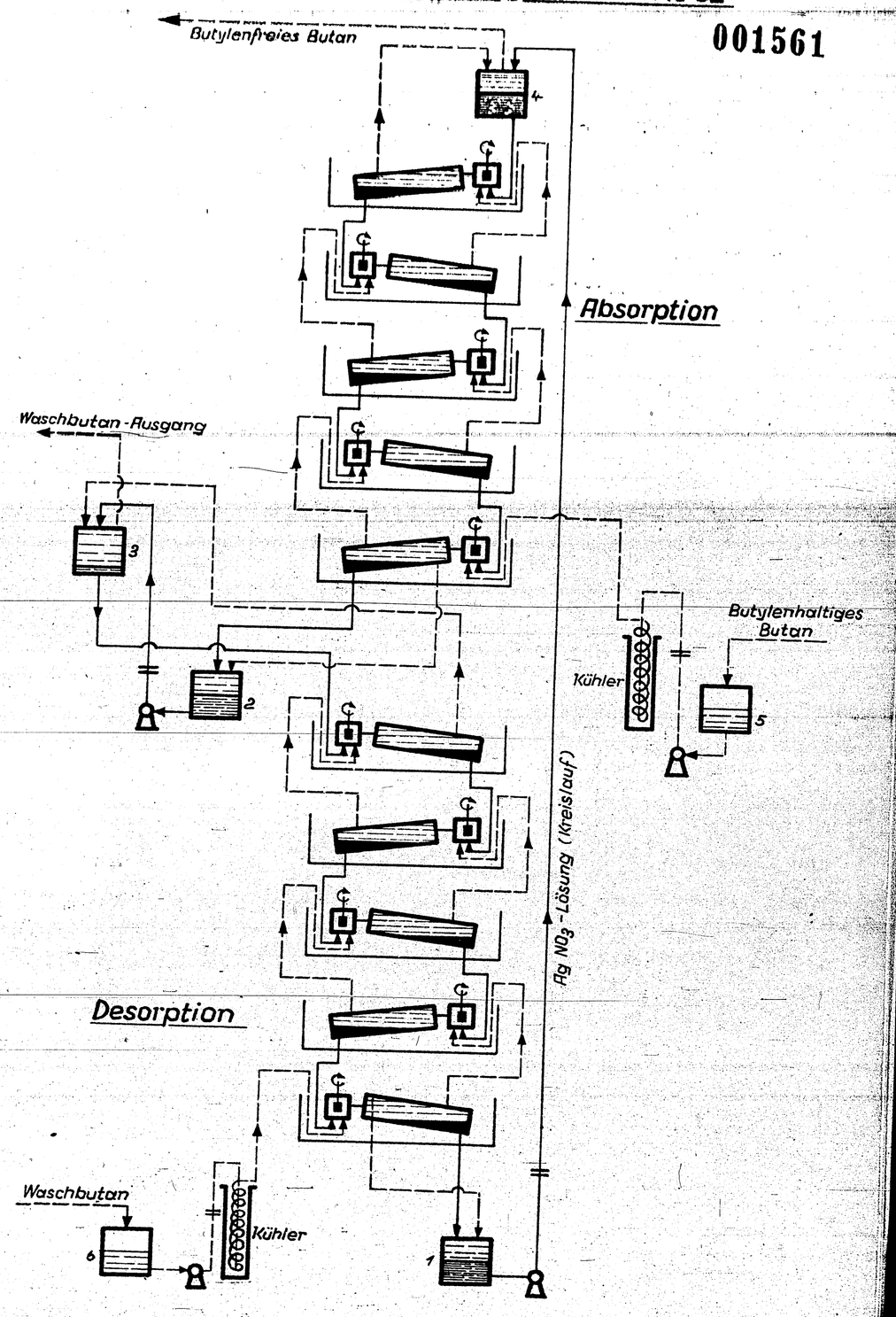
Kurzes Ergebnis:

Die Werte (siehe Anlage) brachten zum Teil eine Bestätigung der unter Auftragnummer 39/371(41) durchgeführten Versuche. Kesselblech sowie niedrig legierte Cr-Stähle zeigten unter den hier durchgeführten Bedingungen einen auffallend geringen Angriff, jedoch ist bei diesen Materialien mit einer geringen Silberausscheidung zu rechnen. Vollkommen beständig sind die Edelstähle.

gez. B ü n g e r

Fließ-u. Apparateschema d. Ag-Wäsche in Me 52 Bild 19

001561



Anlage:

Korrosionsversuche in Silbernitrat Nr. 39/712(43) Angriffszahlen in mm/Jahr. Abnahme = Gewichtszunahme in mg/qm².

Material	7 Tage, 40 °C 50 %iges Silbernitrat + 2 % HNO_3		
Kesselblech	+ 0,15	0,075	Proben fleckig
N5	+ 0,10	0,010	
N6	+ 0,20	0,000	
V5M	+ 0,26	0,075	Proben unverändert
V17 F	+ 0,27	0,000	

Keine Farbänderung der Lösung.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die halbtechnische Silberwäsche in Me 52 aus V2A erstellt.

b) Konstruktion

In Bild 19 ist das Fließ- und Apparateschema der halbtechnischen Silberwäsche in Me 52 im Endausbau wiedergegeben.(Bild 19 s. umstehend.)

Sie besteht aus 10 Stufen. 5 Stufen arbeiten in der Absorption und 5 in der Desorption. Jede Stufe besteht aus einem 1 l fassenden Rührbehälter, der mit einem 3 l fassenden Abscheider durch Überlauf verbunden ist. Rührbehälter und Abscheider sind in Wannen angeordnet. Diese Wannen dienen zur Aufnahme von im Kreislauf fahrender Kühlsole. Die Rührer werden von einer gemeinsamen Welle angetrieben.

Aus dem Ansaugbehälter 1 wird desorbierte Silbernitratlösung über eine Meßscheibe in den Abscheider 4 gepumpt und läuft von oben durch die 5 Stufen der Absorption in den Ansaugbehälter 2. Von dort wird das beladene Silbernitrat ebenfalls über eine Meßscheibe in den Abscheider gepumpt und gelangt von oben in die 5 Stufen der Desorption und wieder in den Absaugbehälter 1 zurück. Das butylenhaltige Butan wird aus dem Ansaugbehälter 5 über eine Meßscheibe durch einen Vorkühler von unten durch die 5 Stufen der Absorption durch den Abscheider 4 gepumpt und verläßt diesen in einen mit Stickstoff auf konstanten Druck gehaltenen Vorratstank (letzterer nicht gezeichnet). Das Waschbutan wird aus dem Ansaugbehälter 6 über eine Meßscheibe durch einen Vorkühler von unten durch die 5 Stufen der Desorption gepumpt und verläßt die Desorption über den Abscheider 3 in einen ebenfalls mittels Stickstoff auf konstanten Druck gehaltenen Vorratstank (nicht eingezeichnet). Innerhalb der Silberwäsche waren alle Leitungen gut isoliert. Das Weitere dürfte Bild 19 genügend erläutern.

c) Betriebsweise und Ergebnisse

Betrieben wurde diese Anlage mit 50 %iger Silbernitratlösung, welche durch Zusatz von 2 % HNO_3 stabilisiert wurde. Ein Salpetersäurezusatz ist ohne Einfluß auf die Absorptions- und Desorptionsfähigkeit der Lösung. Insgesamt wurden 70 - 80 l Lö-

sung eingesetzt. Der weitaus größte Teil der Lösung befand sich in den Ansaugbehältern 1 und 2. Als butylenhaltiges Butan wurde ein 25 - 30 %iges Isobutylen-N-Butan-Gemisch eingesetzt. Isobutylen wurde der leichteren Beschaffbarkeit wegen verwendet. Es liegt im Absorptionsverhalten zwischen α- und β-Butylen (siehe Bild 1). Zum Austreiben wurde ein durch Schwefelsäure und Natronlaugewäsche gewaschenes und 0,4 % Butylen enthaltendes Isobutan verwendet. Die Tourenzahl der Rührer betrug n = 500/min. Die Temperatur in den Rührbehältern schwankte zwischen -2 und +2°. Leider verursachten die zahlreichen Stopfbüchsen an Pumpen und Rührern, vor allem aber die Riemen zum Betrieb der Rührer, häufige Störungen, sodaß ein Dauerbetrieb nicht erreicht wurde. Die längste, erreichte, störungsfreie Fahrzeit betrug ca. 12 Std. Das Ergebnis dieser Fahrperiode soll mitgeteilt werden:

Belastet wurde mit 250 l Silbernitratlösung pro Std. 50 l Isobutylen N-Butangemisch mit einem Isobutylengehalt von 27 % und mit 180 l Waschbutan mit einem Olefingehalt von 0,4 %. Abgesehen von der Anfahrperiode konnte das N-Butan bis auf einen Restgehalt von 0,5 - 2,2 % Isobutylen ausgewaschen werden. Es wurden also rd. 6 kg Butylen pro Std. extrahiert. Dieses Ergebnis konnte auch bei anderen Versuchen mehrmals bestätigt werden und zeigt prinzipiell die Durchführbarkeit einer derartigen Silberwäsche.

Leider konnte diese Anlage nicht stärker belastet werden, da die Rohrleitungsquerschnitte zu eng bemessen waren. Bei höherer Belastung staute sich die Silbernitratlösung. Ein Schäumen der Lösung wurde nie beobachtet. Proben, die während des Fahrens aus den einzelnen Stufen gezogen wurden, zeigten deutlich, daß sich die Lösung immer klar abgesetzt hatte. Ein Übergleiten der einzelnen Stufen ineinander ist also nie eingetreten.

In den abgehenden, die Anlage verlassenden Butanen konnte Silbernitrat nie festgestellt werden, sodaß hier keine Silberverluste zu befürchten sind. Die Silbernitratlösung, die von Anfang an mehrere Monate lang in der Anlage eingesetzt war und mehrere, wenn auch kurze Fahrperioden gearbeitet hatte, war bräunlich verfärbt, zeigte aber im statischen Kleinversuch dieselben Absorptionswerte wie vor dem Einsatz in die halbtechnische Anlage. Die bräunliche Färbung ist wahrscheinlich von feinverteiltem Rost hervorgerufen.

d) Noch zu bearbeitende Aufgaben

Der Stand dieser Arbeiten gibt keine Aussage über die bei einer Silberwäsche eintretenden Silberverluste. Rein qualitativ läßt sich sagen, daß bei einer solch relativ kleinen Apparatur alle Stufen, Pumpen usw. in Tassen untergebracht werden können, so daß Leckageverluste weitgehend vermieden werden könnten. Trotzdem war dieser für den Betrieb besonders wichtige Faktor noch zu unsicher, um im Rahmen des AT-244-Verfahrens eine Silberwäsche zu erstellen, zumal Planung und Bau der AT-244-Anlage schon soweit fortgeschritten war, daß für weitere halbtechnische Versuche zur Klärung obiger Frage ausreichende Zeit nicht mehr zur Verfügung stand. Die

Versuchsarbeiten wurden daraufhin im Herbst 1942 eingestellt, mit der Aussicht auf Erstellung einer neuen verbesserten halbtechnischen Anlage parallel zum AT-244-Betrieb. Dort wäre es dann möglich,

1. mit dem im Großbetrieb hergestellten Butan-Butylengemisch sowie mit dem richtigen Waschbutan zu arbeiten,
2. die Eigenschaften der Silbernitratlösung im Dauerbetrieb kennenzulernen,
3. die Verluste an Lösung zu erfassen und
4. die maximale Belastbarkeit zu studieren.

Diese wichtigen Versuchspunkte konnten in der bisherigen halbtechnischen Anlage [illegible] geklärt werden. Vom hiesigen Konstruktionsbüro wurde für die Konstruktion der neu zu erstellenden Versuchsanlage der Vorschlag gemacht, statt der Rührbehälter Turbomischer zu verwenden und das Absitzen durch Zentrifugalkräfte in einer hierzu geeigneten Apparatur zu beschleunigen. Man würde dadurch

1. bessere Emulgierung und
2. schnelleres Absitzen erreichen. Dies bedeutet Verringerung des Silbernitrateinsatzes.

6. Die Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens

Obwohl schon einleitend die Vorteile einer Silberwäsche hinsichtlich des AT-244-Verfahrens kurz angedeutet wurden, sollen jetzt diese mehr quantitativ betrachtet werden. Während bezüglich der Anlagekosten keine Aussagen gemacht werden können, da eine Planung z.Zt. nicht vorliegt, sollen vor allem die zu verdampfenden und wieder zu kondensierenden Butanmengen zur Erzeugung von 1 t Alkylat mit und ohne Silberwäsche betrachtet werden. In Bild 20 ist ein Fließ- und Mengenschema des AT-244-Verfahrens (ohne Isomerisierung) mit Silberwäsche für die Herstellung von 1 t AT-244 aufgezeigt. Ein ähnliches Schema aber ohne Silberwäsche ist im Bericht Dr. Pohl II, Nr. B 360/43 n, vom 6.1.1943, näher erläutert, sodaß sich hier eine eingehende Besprechung erübrigt. Hier soll kurz der Einbau der Silberwäsche und die sich daraus ergebenden Folgen besprochen werden.

Das aus der Dehydrierung kommende, stabilisierte und 22,6 % Butylen enthaltende Butan-Butylen-Gemisch geht flüssig in die Absorption der Silberwäsche und verläßt diese mit einem Butylengehalt von 1,86 %. Nach Zufahren von Frisch-Normalbutan aus der Butanvortrennung und Rücknormalbutan aus dem Sumpf der Normal-Butan-Isobutan-Trennkolonne der Alkylierung gehen die vereinigten Normalbutane in die Dehydrierung mit einem Olefingehalt von 2,4 %. Hier soll gesagt werden, daß eine Silberwäsche mit unstabilisiertem Butan-Butylengemisch nicht möglich ist, da die Silberlösung überraschenderweise durch den Wasserstoff merkbar reduziert wird und zu Silberausscheidungen führt. Das von der Silberlösung aufgenommene Butylen wird nun in der Desorption vom Rückisobutan aus dem Kopf der n-Butan-Isobutan-Kolonne und aus dem Sumpf der Isobutan-Propan-Kolonne sowie je nach Bedarf mit Teilen des Kühlbutans aus der Alkylierung desorbiert und der Alkylierung zugeführt. Im Kühlbutan haben wir einen mehr als ausreichenden Waschbutanvorrat. Allerdings wird es notwendig sein, den Waschbutananteil aus dem Kühlbutan vorher mit Lauge oder Wasser SO2-frei zu waschen,

Nach früheren Untersuchungen ist die Wassermenge im Butan, die bei 0° mit 50 %iger Silbernitratlösung im Gleichgewicht steht, so gering, daß eine Trocknung des Waschbutan-Butylengemisches vor Eingehen in die Alkylierung nicht nötig ist, vorausgesetzt daß für genügende Absitzzeit des Butans zum Absitzen emulgierter Lösungströpfchen gesorgt ist.

Will man nun die zu verdampfenden Butanmengen bei der Fahrweise des AT-244-Verfahrens mit und ohne Silberwäsche vergleichen, so ist es notwendig, die erforderlichen Reinheitsgrade der Destillate und die sich daraus ergebenden Rücklaufverhältnisse zu berücksichtigen. In der folgenden Tabelle ist eine Gegenüberstellung dieser Verhältnisse wiedergegeben. Gleiche Produktqualität wird vorausgesetzt.

T a b e l l e

Gegenüberstellung der Destillatmengen, deren notwendige Reinheitsgrade, deren Rücklaufverhältnisse und der insges. zu verdampfenden Butanmengen für die Herstellung von 1 t AT-244 mit und ohne Silberwäsche

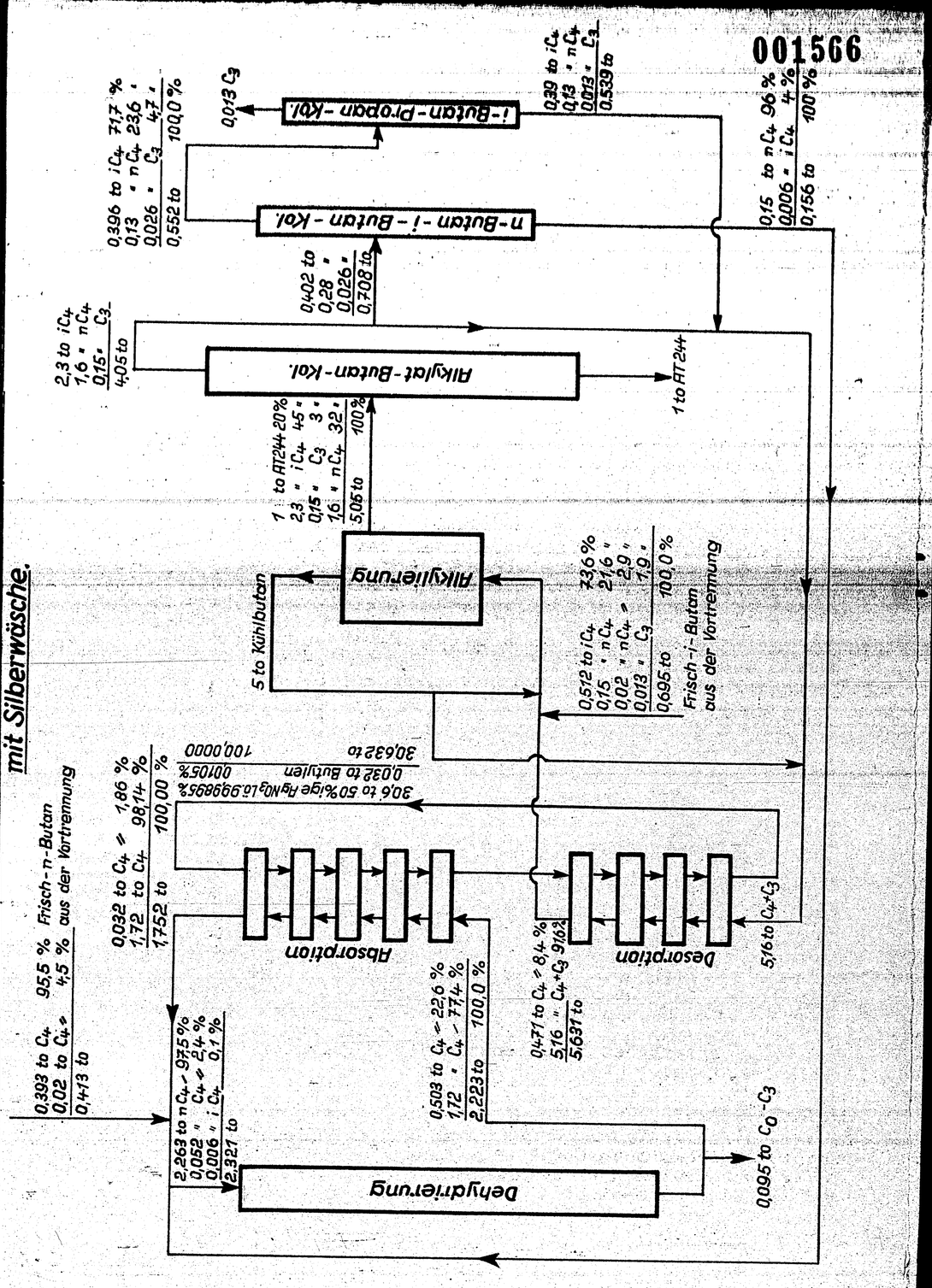
	Butan Vortrennkol.		Alkylat-Butan-Kolonne		n-Butan - i-Butan Kolonne	
	ohne Ag-Wäsche	mit Ag-Wäsche	ohne Ag-Wäsche	mit Ag-Wäsche	ohne Ag-Wäsche	mit Ag-Wäsche
Destillatmenge i.to.	0,668	0,695	4,57	4,05	2,918	0,552
Reinheitsgrad	85 %ig	73 %ig	frei v. C5 u. höh. K.W.		85 %ig	71,7 %i
Rücklaufverhältnis	1 : 9	1 : 3,5	1 : 0,4	1 : 0,4	1 : 5	1 : 2
Zu verdampfenden Butanmenge in to	6,6	3,125	6,4	5,67	14,618	1,662

Ohne Silberwäsche sind insges. 27,6 to Butan mit Silberwäsche 10,457 to Butan je to AT-244 zu verdampfen. Die Silberwäsche bringt also eine Einsaprung an Energie je to AT-244 die notwendig ist, um 17,14 to Butan zu verdampfen und wieder zu kondensieren.

Kurz behandelt werden soll noch die Frage nach dem Verbleib und dem Einfluß des bei der Dehydrierung neben dem Butylen in einer Menge von ca. 0,6 % bez. auf das Gesamt-Butan-Butylengemisch entstehenden Butadiens. Butadien wird, ohne wie bei der Kupferlauge einen Niederschlag zu bilden, von der Silbernitratlösung aufgenommen. Die Aufnahmefähigkeit entspricht ungefähr der des α-Butylens. (Genaue Gleichgewichtskurven liegen zurzeit noch nicht vor). Wichtig ist, daß Butadien ebenso wie die Butylene mit Butan desorbiert werden kann, sodaß Komplikationen durch Verbleib des Butadiens in der Silbernitratlösung nicht zu erwarten sind.

C. Zusammenfassung:

Es wird gezeigt, daß sich unter den für die Olefin-Paraffintrennung infragekommenden Metallsalzlösungen eine 50 %ige Silbernitratlösung durch gute Aufnahmefähigkeit an allen niedrigen aliphatischen Olefinen auszeichnet. Ein Vergleich der Aufnahmefähigkeit der



Silbernitratlösung mit der Kupronitrat-Äthanolaminlauge an Hand von Gleichgewichtskurven ergibt die allgemeinere Bedeutung der Silbernitratlösung für die Olefin-Paraffintrennung. Hinsichtlich der Gewinnung kons. Butylens aus durch Butan-Dehydrierung gewonnenen Butan-Butylen-Gemischen werden eingehende Gleichgewichtsstudien sowie Studien der Aufnahmegeschwindigkeit in reiner Flüssigphase im statischen und strömenden System durchgeführt. Ebenso werden Versuche zur Desorption der Butylen beladenen Silbernitratlösung mit Isobutan durchgeführt, deren Ergebnisse die besonders wirtschaftliche Durchführung einer Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens ergeben. Die aufgrund der mitgeteilten Berechnungen einer stufenweisen, vollkommen isotherm arbeitenden Gegenstromsilberwäsche erstellten halbtechnischen Anlage in Me 52 zeigt prinzipiell die Durchführbarkeit der dort aufgezeigten Arbeitsweise. Zum Schluß wird eine quantitave Betrachtung der Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens anhand eines Fließ- und Mengenschemas durchgeführt. Ein Vergleich des AT-244-Verfahrens mit Silberwäsche gegenüber dem AT-244-Verfahren ohne Silberwäsche zeigt zugunsten des ersteren eine Einsparung an Energie, die zum Verdampfen von rund 17 to Butan je to Alkylat nötig ist.

D. Patentlage:

Grundsätzliche Schutzrechte konnten auf dem vorliegenden Gebiete nicht mehr erworben werden. Hinsichtlich der Durchführung der Silberwäsche in reiner Flüssigphase, sowie die Desorption der butylenbeladenen $AgNO_3$-Lösung mit Isobutan im Rahmen des AT-244-Verfahrens gelang es, ein Patent zu erhalten, welches in der O.Z. 12 864 vom 3.7.41 näher beschrieben ist.

Obige Arbeit wurden im hiesigen Versuchslaboratorium unter Leitung von Herrn Dir.Dr.Herold in der Gruppe von Herrn Dr.Kaufmann durchgeführt.

Zu besonderem Dank sind wir Herrn OI.Keinke und Herrn DI.Weidmann verpflichtet.

Ø Herrn Dir.Dr.Bütefisch
" Dir.Dr.Strombeck
Herren Dir.Dr.Giesen/Dr.Hanisch
Herrn Dir.Dr.Schunk
" Dir.Dr.Herold
Herren OI.Keinke/Dr.Orlicek
AWP 2 x
" Dr.Kaufmann/Dr.Nowotny
Herrn Dr.Wietzel
" Dr.Ringer
" Dr.Pohl

001569

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslabor.
Ber. 465/44 a

Dr. Welz, Dr. Ebeneder

Untersuchung und Vergleich von Redestillationsrückständen aus DHD- und HF-Prozessen

3979-30/4.02-108

Juli 1944
Re.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung: Aufgabe, Ausgangsprodukte, Analysenmethode	3
B. Experimenteller Teil:	4
1.) DHD-Rückstand Leuna	4
2.) DHD-Rückstand Lu	5
3.) HF-Rückstand Moosbierbaum	7
C. Betrachtungen über die Befunde im Hinblick auf Entstehung der Rückstände und ihr Verhalten bei der Benzinierung	8
D. Zusammenfassung	10

A. Einleitung: Aufgabe, Ausgangsprodukte, Analysenmethoden

Im Hinblick auf eine weitere Verwendbarkeit von Redestillationsrückständen aus DHD-Prozessen und dem HF-Prozeß, sei es zur Herstellung aromatenreicher Benzine (z. B. nach dem Arobin-Verfahren) oder reiner Aromaten oder sei es z. B. auf dem Lösungsmittelsektor, wurden folgende Rückstände, denen Ausgangsmaterialien verschiedener Herkunft zugrunde liegen, analytisch untersucht und verglichen:

1.) DHD-Rückstand aus Leuna. Als Ausgangsprodukt für den DHD-Prozeß diente Braunkohle-Vorhydrierungsbenzin.

2.) DHD-Rückstand aus Ludwigshafen. Ausgangsprodukt war ein straight run-Benzin aus ungarischem Erdöl (vgl. Brief von I.G.-Lu vom 10.12.43 Si/Pf. P/Lu 1).

3.) HF-Rückstand aus Moosbierbaum, dem ein Gemisch aus ungarischem und rumänischem straight run-Benzin zugrunde lag.

Es interessierte vor allem die Aufteilung des Gesamtrückstandes in alkylierte Benzole und kondensierte Ringsysteme, wobei man bei dem ersteren wieder zwischen solchen mit mehreren kurzen Alkylresten und solchen mit wenigen längeren, bei den letzteren zwischen Naphthalin und dessen Derivaten und Tetralin und dessen Derivaten unterscheiden kann.

Eine Trennung in einzelne Kohlenwasserstoffe kam deshalb nicht in Frage, da in diesem hochsiedenden Bereich die Siedepunkte sehr nahe aneinander liegen und da uns in diesem Temperaturbereich analytische Kolonnen mit ausreichender Trennwirkung nicht zur Verfügung standen. Dies kommt auch, abgesehen von einigen ausgeprägten Stufen, durch einen im allgemeinen kontinuierlichen Anstieg der Siedekurven zum Ausdruck. Es konnten also viele Kohlenwasserstoffe nur qualitativ, z. B. durch Isolierung in Form ihrer Pikrate nachgewiesen werden.

Zur groben Orientierung sei vorerst eine Reihe der üblichen Analysendaten angeführt:

Rückstand	d_{20}	A.P.	Br. Z.	Aromaten und Olefine	Trübungspunkt	Krist. Punkt
DHD-Leuna	0,988	unter -20°	2,6	99,0 %	-	+35°
DHD-Lu	0,975	unter -20°	2,8	99,6 "	- 8°	-17°
HF-Rückst.	0,975	-18,5°	1,7	100 "	-12°	-28°

Engler-Analyse:

Temperatur	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
DHD-Lu			SA.	6	19	56	77	83	86	88	90	91	92	93
DHD-Leuna				SA.	2	20	40	64	74	81	87	90	92	93
HF-Rückst.	SA.	5	15	40	53	61	67	72	76	80	82	85	87	89

Fortsetzung:

Temperatur	310	320	330	340	350	360	370
DHD-Lu	94	-	95	96	97	98	99
DHD-Leuna	95	96	97	97	98	99	-
HF-Rückst.	90	92	94	95			

Wie aus dem Wert für Olefine + Aromaten und den niederen Bromzahlen ersichtlich ist, hat man es bei den vorliegenden Rückständen praktisch nur mit Gemischen aus Aromaten zu tun.

Zur Durchführung der Untersuchungen sei noch folgendes gesagt:

Die Fraktionierung der Rückstände erfolgte in der Regel nach Abtrennung der kristallisierten Anteile (Naphthalin) ein- bis zweigradeweise und zwar bis 200 - 210° in einer 1 ½ m hohen, gut isolierten Kolonne mit Raschigringfüllung. Anschließend wurde in einer 60 cm hohen Raschigringkolonne weiter destilliert bis maximal 260°. Alle Destillationen wurden bei Atmosphärendruck ausgeführt.

Bei der Fraktionierung reicherte sich das im Gesamtgemisch der nichtkristallisierenden Anteile noch gelöste Naphthalin in einem um seinen Siedepunkt liegenden Bereich an und konnte aus den entsprechenden Fraktionen durch stufenweises Ausfrieren und Absaugen weitgehendst abgetrennt werden. Dann wurde der Siedebereich von etwa 200 - 235° nochmals rektifiziert, um ein etwas besseres Bild über die in diesem Bereich siedenden anderen Kohlenwasserstoffe zu bekommen, als dies in Gegenwart von Naphthalin möglich ist, welches sich stets über zahlreiche Fraktionen hin verteilt. Ganz ließ sich das Naphthalin nicht entfernen und stört beim Versuch, in diesem Bereich irgendwelche andere Bestandteile durch ihre Pikrate nachzuweisen.

Die Analyse der einzelnen Fraktionen geschah hauptsächlich auf Grund der Lage ihres Siedebereiches und ihrer spezifischen Gewichte und ihrer Refraktionen. Zum Teil wurden bestimmte Individuen durch Isolierung ihrer Pikrate qualitativ nachgewiesen.

Tetralin konnte in einem Fall durch Dehydrierung zu Naphthalin bestimmt werden.

Die Untersuchung des HF-Rückstandes mußte am 12.5.44 infolge äußerer Umstände plötzlich abgebrochen werden. Bis zu diesem Zeitpunkt lagen nur die im experimentellen Teil unter 3.) angeführten Ergebnisse vor. Eine noch beabsichtigte nähere Untersuchung einer Reihe von einzelnen Fraktionen konnte nicht mehr ausgeführt werden.

B. Experimenteller Teil

1.) DHD-Rückstand Leuna[x)]

Trübungs- und Kristallisationspunkt 35°C; bei 25° sind ca. 20 % des Rückstandes fest (Naphthalin).

Der Gesamtrückstand einschließlich der kristallisierten Anteile wurde durch eine Destillation in einer 30 cm hohen Widmer-Kolonne unter Atmosphärendruck in folgende drei große Fraktionen zerlegt: Bis 210° gehen 30 Gew.% flüssige Bestandteile über, die später noch eingehender behandelt werden. Die Fraktion 210 - 245° (56,5 Gew.%) wurde beim Erkalten vollständig fest und bestand praktisch nur aus Naphthalin vom Schmelzpunkt 78 - 80°. Die Hauptmenge dieser Fraktion ging zwischen 215 und 220°C über. Der Rest (13,5 Gew.%) bestand aus flüssigen Produkten mit Siedepunkten über 245°.

x) Die Untersuchung dieses Rückstandes wurde von Herrn Dr. Pobloth ausgeführt.

Zwecks näherer Untersuchung der bis 210° übergehenden Anteile wurde aus 2 430 g Originalrückstand der größte Teil (etwa 40 Gew.%) an Naphthalin bei Zimmertemperatur abgesaugt. Die hierbei erhaltenen 1 454 g = 1 500 ccm an flüssigen Anteilen wurden in einer 1 ½ m Kolonne bis 210° rektifizierend destilliert (höhere Übergangstemperaturen waren für die Bauart und das Material dieser Kolonne nicht zuträglich), wobei die Hälfte (das sind 30 Gew.% vom Originalrückstand) in kleine Fraktionen zerlegt wurde (vgl. Tabelle 1 und Siedekurve 1). Die andere Hälfte (ebenfalls 30 % des Originalrückstandes) wurde nicht weiter untersucht.

Aus diesen Untersuchungen läßt sich folgendes Gesamtergebnis zusammenfassen:

Fraktion	Gew.%	Zusammensetzung	Bemerkungen
bis 195°	3	Alkylbenzole vorwiegend Durol und Isodurol	
195-200°	3	etwa 2/3 aus Isodurol und zu ⅓ aus Tetralin	Tetralin zieht s.wie Naphthalin über einen br.Ber. hin
200-204°	8,5	etwa ⅓ Tetramethylbenzole vorwiegend Prehnitol neben Isodurol und etwa 2/3 Tetralin	
204-210°	12	vorwiegend Tetralin (3/4) neben Naphthalin (¼)	ab 207° grössere Mengen Naphthalinpikrat
210-245°	56,5	praktisch nur Naphthalin (Fp. 79°) Hauptmenge dest. von 215-220°)	
über 245° siedende Anteile	13,5	enthält u.a. β-Methylnaphthalin (Pikrat) wahrscheinlich auch α-Methyl- und andere Alkylnaphthaline	

Wie aus den hohen Refraktionswerten zu schließen ist, besteht der DHD-Rückstand Leuna weitgehendst aus k o n d e n s i e r t e n Ringsystemen und zwar zu etwa 16 % aus teilweise hydrierten Naphthalinen (Tetralin), zu rund 60 % aus Naphthalin und wenn man aus dem hohen Naphthalingehalt der bis 245° siedenden Anteile einen Schluß auf den über 245° siedenden Rückstand zieht und außerdem die hohe Refraktion der letzteren berücksichtigt, noch zu etwa 9 - 10 % aus Alkylnaphthalinen. Die Anteile mit kondensierten Ringen umfassen somit rund 85 %, der Rest von etwa 15 % besteht aus Alkylbenzolen, vorwiegend aus solchen mit mehreren kurzen Alkylresten. Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol konnten nicht gefunden werden.

2.) DHD-Rückstand Lu

Der DHD-Rückstand aus Lu enthielt bei Zimmertemperatur keine festen Anteile. Die Rektifizierung des gesamten Rückstandes (angewandt 1 470 g) wurde in einer 60-cm-hohen Kolonne mit Raschigringen durchgeführt (vgl. Tabelle 2a und Siedekurve 2a). Aus einer zur Vororientierung durchgeführten Destillation ging hervor, daß sich das Naphthalin auf sämtliche Fraktionen des breiten Bereiches von 206 - 230° verteilt, wenngleich die Hauptanteile an Naphthalin zwischen 210 und 222° übergehen. Es wurden daher bis 236° nur wenige und größere Fraktionen geschnitten und diese dann durch stufenweises Ausfrieren, erst bei Zimmertemperatur, dann bei 30°, 0°, -10° und schließlich,

soweit keine Möglichkeit bestand, daß auch andere Substanzen mit Schmelzpunkten unter -10° mit ausfallen könnten, bei -20 bis -24° weitgehendst vom Naphthalin befreit (es wurden 17 Gew.% vom Gesamtrückstand an Naphthalin abgetrennt). Die zurückgebliebenen flüssigen Anteile wurden dann neuerdings unter Hinzufügung größerer Anteile von höhersiedenden Fraktionen wieder bis 236° in enge Fraktionen zerlegt.

Bei dieser zweiten Destillation (vgl. Tabelle 2b und Siedekurve 2b) reicherte sich das in den flüssigen Anteilen trotz Ausfrieren noch in Lösung gebliebene Naphthalin wieder im Bereich von 210 bis 224°, vorwiegend zwischen 214 und 218° an und es konnten neuerdings 3 % isoliert werden. Insgesamt wurden 20 Gew.% des gesamten Rückstandes an Naphthalin abgetrennt. Die zurückgebliebenen flüssigen Anteile wurden zur Erfassung des darin enthaltenden Tetralins versuchsweise über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Kontakt Nr.134, bei 350° und 0,5 v/v/h Belastung gefahren. Aus dem Reaktionsprodukt konnten auf analoge Weise 60 g Naphthalin, welches nur durch Dehydrierung von Tetralin entstanden sein kann, abgetrennt werden, das entspricht 4 Gew.% Tetralin im Gesamtrückstand, welche mit absoluter Sicherheit nachgewiesen wurden. Durch Auswertung der soeben beschriebenen Untersuchungen (vgl. Tabelle 2a und 2b und Siedekurve 2a und 2b) kommt man zu folgendem zusammenfassenden Ergebnis:

Fraktion	Gew.%	Zusammensetzung	Bemerkungen
bis 195°	1	Alkylbenzole, vorwiegend Trimethylbenzole und etwas Durol	
195-200°	3	vorwiegend Isodurol	
200-204°	1	" Prehnitol	Aus dem ganzen Bereich v. 204-236° wurden 4% Tetralin durch Dehydrierung nachgewiesen, es sind aber schätzungsweise noch 2-4 % mehr enthalten.
204-211°	8	etwa zur Hälfte Alkylbenzole, vorwiegend Prehnitol und etwa zur Hälfte Tetralin	
211-236°	20	krist. Anteile, Naphthalin vom Fp. 79 - 80°	
	14	fl. Anteile, vorwiegend kondensierte Ringe, schätzungsweise noch 2 - 4 % Tetralin, hauptsächlich Methyltetraline und bereits etwas Methylnaphthalin	
236-246°	16	größtenteils Methylnaphthaline, vorwiegend β- (nachgewiesen durch Pikrat) neben Äthyl- und Dimethyltetralinen.	
246-260°	7	Alkylnaphthaline wie Äthylnaphthaline und Dimethylnaphthaline (nachgewiesen durch Pikrate)	
über 260° siedende Anteile	30	vorwiegend höheralkylierte Naphthaline (Rückschluß aus der Zusammensetzung der niedriger siedenden Anteile)	

Die außergewöhnlich hohen Refraktionen der einzelnen Fraktionen, welche weit über den Durchschnitt der in diesem Bereich siedenden mehrfach alkylierten Benzole (Alkylreste bis einschließlich C_5) liegen, zwingen zur Annahme, daß es sich auch beim DHD-Rückstand Lu um ein Aromatengemisch mit vorwiegend kondensierten

Ringen handelt, und zwar besteht dieses Gemisch zusammenfassend zu etwa 20 % aus Tetralinderivaten, zu rund 20 % aus Naphthalin und zu etwa 45 % aus alkylierten Naphthalinen (etwa 20 % Methyl- und Äthylnaphthaline und etwa 35 % höheralkylierte Naphthaline), wenn man für den Bereich über 246° mit Rücksicht auf die sehr hohen Refraktionswerte eine ähnliche Verteilung zwischen kondensierten Ringen und alkylierten Benzolen zugrunde legt, wie sie im Bereich unter 246° vorliegt. Somit umfassen die Anteile mit kondensierten Ringen rund 85 %, wobei im Gegensatz zum DHD-Rückstand-Leuna hier die alkylierten kondensierten Ringe überwiegen. Der Rest von 15 % besteht aus höheralkylierten Benzolen. Auch hier wurde Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol nicht gefunden.

3.) HF-Rückstand Moosbierbaum

Dieser Rückstand enthielt noch relativ viel niedriger siedende Anteile, was hauptsächlich auf tieferen Siedeendpunkt des HF-Benzins zurückzuführen ist. Es wurden 2 150 g Gesamtrückstand in einer 1½-m-Kolonne eingesetzt und bis 195° in enge Fraktionen geschnitten (vgl. Tabelle 3a und Siedekurve 3a). Dann wurde die Destillation mit einer 60 cm hohen Kolonne bis nahe an 260° fortgesetzt (vgl. Tabelle 3b und Siedekurve 3b). Aus den Fraktionen von 204 - 243° dieser Destillation wurde das Naphthalin durch stufenweises Ausfrieren bis -10° weitgehendst entfernt, um die flüssigen Anteile noochmals für sich in der gleichen Kolonne zu fraktionieren (vgl. Tabelle 3c und Siedekurve 3c).

Um einen Vergleich mit den beiden DHD-Rückständen anstellen zu können, wurde bei 195° eine Grenze gezogen. 35 Gew.% des untersuchten HF-Rückstandes gingen unterhalb 195° über und 65 Gew.% destillierten über 195°. Die Aromaten im HF-Benzin bestehen, wie im HF-Bericht von Dr. Welz Nr. 363/43 des Hauptlabors, Abt. Versuchslabor. beschrieben ist (vgl. die Zusammensetzung der in HF-Benzinen enthaltenen Aromaten, Tabelle 35), zum größten Teil aus alkylierten Benzolen mit mehreren kurzen Seitenketten. Benzolkohlenwasserstoffe mit einer langen Alkylgruppe z.B. Propyl- und Butylbenzole wurden nur in ganz geringen Prozentsätzen festgestellt, sind also auch über dem Benzinsiedebereich nicht zu erwarten. Unter dieser Voraussetzung und unter Berücksichtigung von Siedeverlauf und Refraktion können als Hauptbestandteile der Fraktion zwischen dem Benzinsiedebereich und 195° folgende Kohlenwasserstoffe angegeben werden: Durol, Diäthylbenzole, 2-Methylindan.

Der über 195° siedende Teil des HF-Rückstandes wurde gleich 100 % gesetzt. Die Auswertung der Tabellen 3b und 3c und der dazu gehörigen Siedekurven 3b und 3c führt zu folgendem Gesamtergebnis:

Fraktion	Gew.%	Zusammensetzung	Bemerkungen
195-200°	9,5	vorwiegend Isodurol, geringe Anteile Tetralin	Sowie Naphthalin schon in Fraktionen 10° unter seinem Kp. auftritt, besteht dazu auch beim Tetralin die Möglichkeit
200-204°	8	vorwiegend Prehnitol (etwa 7 %) und bereits etwas Tetralin (etwa 1 %)	
204-210°	2	etwa die Hälfte Tetralin, noch geringe Anteile Prehnitol, möglicherweise neben Trimethylaethylbenzolen	
210-235°	5	Naphthalin v. Fp. 79 - 80°	
	6,5	flüssige Anteile, die noch etwas Naphthalin gelöst enthalten, sonst aus Methyltetralinen und möglicherweise aus Trimethylaethyl- und Trimethyldiaethylbenzolen bestehend	
235-258°	18	vorwiegend Alkylnaphthaline wie Methylnaphthaline und Aethylnaphthaline neben geringeren Anteilen an höher alkylierten Benzolen	
über 258° siedende Anteile	51	vermutlich vorwiegend höher alkylierte Naphthaline	

In dem niederen Siedebereich unter 210° sind die Alkylbenzole mit mehreren kurzen Seitenketten vorherrschend. Die Fraktion 210 - 235° besteht hauptsächlich aus Aromaten mit kondensiertem Ringsystem (Naphthalin und Methyltetralinen). Jedoch ist die im HF-Rückstand über 195° vorhandene Menge an Naphthalin (5 %) und Tetralin (ca. 3 %) im Vergleich zu den DHD-Rückständen sehr gering. Dagegen scheinen Alkylnaphthaline in höheren Prozentsätzen aufzutreten. So können die hohen Refraktionswerte in höheren Siedebereichen nur durch zunehmenden Gehalt an kondensierten Ringen erklärt werden, doch läßt sich bei der Schwierigkeit der Untersuchungen gerade der höchstsiedenden Anteile, welche beim HF-Rückstand mehr als die Hälfte ausmachen, (51 % sieden über 258°) schwer eine Schätzung des Verhältnisses zwischen kondensierten und nichtkondensierten Ringen durchzuführen.

C. <u>Betrachtungen über die Befunde im Hinblick auf Entstehung der Rückstände und ihr Verhalten bei der Benzinierung</u>

Zusammenfassend kann Folgendes zur Zusammensetzung der drei Rückstände festgestellt werden. Die DHD-Rückstände bestehen zum weitaus großen Teil (etwa 85 %) aus Aromaten mit kondensiertem Ringsystem und zwar der DHD-Rückstand-Leuna hauptsächlich aus Naphthalin (rund 60 %), der DHD-Rückstand aus Lu dagegen aus Alkylnaphthalinen (etwa 45 %). Das Verhältnis von vorhandenem Naphthalin zum Tetralin liegt in beiden Fällen mit ca. 75 % auf Seiten des Naphthalins.

Der HF-Rückstand besteht wahrscheinlich zu etwa gleichen Teilen aus Alkylbenzolen und Aromaten mit kondensiertem Ringsystem, wobei die ersteren vorwiegend im Siedebereich unter 210° auftreten. Werden beim HF-Rückstand, um einen Vergleich zum DHD-Rückstand zu ermöglichen, nur die über 195° siedenden Anteile in Betracht gezogen, so sind in diesem Siedebereich die Aromaten mit kondensiertem Ringsystem vorherrschend und von diesen wieder die Alkylnaphthaline und zwar in noch stärkerem Maße als beim DHD-Rückstand Lu.

Zwangsläufig ergibt sich hieraus die Frage, ob diese Ergebnisse in Übereinstimmung zu bringen sind mit den Anschauungen, die wir uns bisher auf Grund einer genauen Kenntnis des HF- und DHD-Verfahrens und der Weiterverarbeitung der Rückstände zu Hochleistungsbenzinen gebildet haben. Es zeigte sich, daß die verschiedene Zusammensetzung der Rückstände ohne weiteres erklärt werden kann aus der Verarbeitung verschiedener Rohbenzine mit verschieden hohem Siedeendpunkt in den beiden Verfahren.

Die obere Schnittgrenze beträgt beim HF-Verfahren für das Rohbenzin und HF-Benzin 165°, beim DHD-Verfahren dagegen für das Rohbenzin 185° und das DHD-Benzin 175°. Dadurch ist natürlich bei dem ersteren Verfahren ein höherer Gehalt an unter 200° siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen bedingt. Infolge des hohen Siedeendpunktes enthält das Rohbenzin beim DHD-Verfahren sicherlich einen gewissen Prozentsatz an Dekalin, der durch die im Prozeß stattfindende Dehydrierung in Tetralin bzw. Naphthalin übergeführt wird. Hierdurch findet der hohe Naphthalingehalt der DHD-Rückstände seine Erklärung und zwar muß bei dem Leuna-Kohlehydrierungsbenzin ein höherer Dekalingehalt als im ungarischen Benzin und damit auch bei dem ersteren in Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen ein höherer Naphthalingehalt im Rückstand erwartet werden.

Bei einem Siedeende von 165° ist das Rohbenzin frei vom Dekalin. Dagegen müssen durch Dehydrierung von monocyclischen Naphthenen mit 10 C-Atomen Alkylbenzole mit der gleichen C-Zahl gebildet werden, die in einem Bereich von 168 - 204° sieden und als niedrigsiedende Aromaten im HF-Rückstand in Erscheinung treten. Alkylbenzole mit mehr als 10 C-Atomen können nicht durch Dehydrierung gebildet werden. Jedoch könnten sie z.B. durch Disproportionierung aus niedriger siedenden Aromaten entstehen. Da solche Alkylbenzole nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, spielt diese Reaktion keine oder nur eine untergeordnete Rolle.

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit höherer C-Zahl als derjenigen der im Rohbenzin vorhandenen Kohlenwasserstoffe sind bei allen drei Rückständen hauptsächlich die Alkylnaphthaline bzw. Tetraline. Nach den bei uns vorliegenden Erfahrungen der Benzinierung aromatischer Kohlenwasserstoffe werden solche Aromaten in umso geringerer Menge gebildet je höher der Wasserstoffdruck ist. Damit muß entsprechend den erhaltenen Untersuchungsergebnissen die Bildung von Alkylnaphthalinen beim HF-Prozeß am größten und DHD-Prozeß am geringsten sein.

Für eine Weiterverarbeitung zu aromatenreichen Benzinen sind, wie unsere Benzinierungsversuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen ergaben, die Alkylbenzole ein weitaus geeigneteres Ausgangsmaterial als Aromaten mit kondensiertem Ringsystem, da sie eine bessere Produktverteilung, einen höheren Aromatengehalt im Benzin liefern und keine Koksabscheidungen auf dem Kontakt eintritt. Infolge des höheren Gehaltes an Alkylbenzolen müßte sich der HF-Rückstand besser auf ein Aromatenbenzin verarbeiten lassen, als der DHD-Rückstand-Leuna, was bereits bei der Entwicklung des Arobinverfahrens bestätigt werden konnte (siehe Bericht B 423/43, Das Arobinverfahren).

Überraschend schien hierbei zunächst die Tatsache zu sein, daß auch der hohe Prozentsatz an Alkylnaphthalinen ohne Störung mit umgesetzt werden konnte. Berücksichtigt man jedoch, daß das Naph-

soweit keine Möglichkeit bestand, daß auch andere Substanzen mit Schmelzpunkten unter -10° mit ausfallen könnten, bei -20 bis -24° weitgehendst vom Naphthalin befreit (es wurden 17 Gew.% vom Gesamtrückstand an Naphthalin abgetrennt). Die zurückgebliebenen flüssigen Anteile wurden dann neuerdings unter Hinzufügung größerer Anteile von höhersiedenden Fraktionen wieder bis 236° in enge Fraktionen zerlegt.

Bei dieser zweiten Destillation (vgl. Tabelle 2b und Siedekurve 2b) reicherte sich das in den flüssigen Anteilen trotz Ausfrieren noch in Lösung gebliebene Naphthalin wieder im Bereich von 210 bis 224°, vorwiegend zwischen 214 und 218° an und es konnten neuerdings 3 % isoliert werden. Insgesamt wurden 20 Gew.% des gesamten Rückstandes an Naphthalin abgetrennt. Die zurückgebliebenen flüssigen Anteile wurden zur Erfassung des darin enthaltenden Tetralins versuchsweise über einen Nickel-Aluminiumoxyd-Kontakt Nr.134, bei 350° und 0,5 v/v/h Belastung gefahren. Aus dem Reaktionsprodukt konnten auf analoge Weise 60 g Naphthalin, welches nur durch Dehydrierung von Tetralin entstanden sein kann, abgetrennt werden, das entspricht 4 Gew.% Tetralin im Gesamtrückstand, welche mit absoluter Sicherheit nachgewiesen wurden. Durch Auswertung der soeben beschriebenen Untersuchungen (vgl. Tabelle 2a und 2b und Siedekurve 2a und 2b) kommt man zu folgendem zusammenfassenden Ergebnis:

Fraktion	Gew.%	Zusammensetzung	Bemerkungen
bis 195°	1	Alkylbenzole, vorwiegend Trimethylbenzole und etwas Durol	
195-200°	3	vorwiegend Isodurol	
200-204°	1	" Prehnitol	Aus dem ganzen Bereich v.204-236° wurden 4% Tetralin durch Dehydrierung nachgewiesen, es sind aber schätzungsweise noch 2-4 % mehr enthalten.
204-211°	8	etwa zur Hälfte Alkylbenzole, vorwiegend Prehnitol und etwa zur Hälfte Tetralin	
211-236°	(20	krist. Anteile, Naphthalin vom Fp. 79 - 80°	
	(14	fl. Anteile, vorwiegend kondensierte Ringe, schätzungsweise noch 2 - 4 % Tetralin, hauptsächlich Methyltetraline und bereits etwas Methylnaphthalin	
236-246°	16	größtenteils Methylnaphthaline, vorwiegend β- (nachgewiesen durch Pikrat) neben Äthyl- und Dimethyltetralinen.	
246-260°	7	Alkylnaphthaline wie Äthylnaphthaline und Dimethylnaphthaline (nachgewiesen durch Pikrate)	
Über 260° siedende Anteile	30	vorwiegend höheralkylierte Naphthaline (Rückschluß aus der Zusammensetzung der niedriger siedenden Anteile)	

Die außergewöhnlich hohen Refraktionen der einzelnen Fraktionen, welche weit über den Durchschnitt der in diesem Bereich siedenden mehrfach alkylierten Benzole (Alkylreste bis einschließlich C_5) liegen, zwingen zur Annahme, daß es sich auch beim DHD-Rückstand Lu um ein Aromatengemisch mit vorwiegend kondensierten

Ringen handelt, und zwar besteht dieses Gemisch zusammenfassend zu etwa 20 % aus Tetralinderivaten, zu rund 20 % aus Naphthalin und zu etwa 45 % aus alkylierten Naphthalinen (etwa 20 % Methyl- und Äthylnaphthaline und etwa 35 % höheralkylierte Naphthaline), wenn man für den Bereich über 246° mit Rücksicht auf die sehr hohen Refraktionswerte eine ähnliche Verteilung zwischen kondensierten Ringen und alkylierten Benzolen zugrunde legt, wie sie im Bereich unter 246° vorliegt. Somit umfassen die Anteile mit kondensierten Ringen rund 85 %, wobei im Gegensatz zum DHD-Rückstand-Leuna hier die alkylierten kondensierten Ringe überwiegen. Der Rest von 15 % besteht aus höheralkylierten Benzolen. Auch hier wurde Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol nicht gefunden.

3.) HF-Rückstand Moosbierbaum

Dieser Rückstand enthielt noch relativ viel niedriger siedende Anteile, was hauptsächlich auf tieferen Siedeendpunkt des HF-Benzins zurückzuführen ist. Es wurden 2 150 g Gesamtrückstand in einer 1½-m-Kolonne eingesetzt und bis 195° in enge Fraktionen geschnitten (vgl. Tabelle 3a und Siedekurve 3a). Dann wurde die Destillation mit einer 60 cm hohen Kolonne bis nahe an 260° fortgesetzt (vgl. Tabelle 3b und Siedekurve 3b). Aus den Fraktionen von 204 - 243° dieser Destillation wurde das Naphthalin durch stufenweises Ausfrieren bis -10° weitgehendst entfernt, um die flüssigen Anteile nochmals für sich in der gleichen Kolonne zu fraktionieren (vgl. Tabelle 3c und Siedekurve 3c).

Um einen Vergleich mit den beiden DHD-Rückständen anstellen zu können, wurde bei 195° eine Grenze gezogen. 35 Gew.% des untersuchten HF-Rückstandes gingen unterhalb 195° über und 65 Gew.% destillierten über 195°. Die Aromaten im HF-Benzin bestehen, wie im HF-Bericht von Dr. Welz Nr.363/43 des Hauptlabors, Abt. Versuchslabor. beschrieben ist (vgl. die Zusammensetzung der in HF-Benzinen enthaltenen Aromaten, Tabelle 35), zum größten Teil aus alkylierten Benzolen mit mehreren kurzen Seitenketten. Benzolkohlenwasserstoffe mit einer langen Alkylgruppe z.B. Propyl- und Butylbenzole wurden nur in ganz geringen Prozentsätzen festgestellt, sind also auch über dem Benzinsiedebereich nicht zu erwarten. Unter dieser Voraussetzung und unter Berücksichtigung von Siedeverlauf und Refraktion können als Hauptbestandteile der Fraktion zwischen dem Benzinsiedebereich und 195° folgende Kohlenwasserstoffe angegeben werden: Durol, Diäthylbenzole, 2-Methylindan.

Der über 195° siedende Teil des HF-Rückstandes wurde gleich 100 % gesetzt. Die Auswertung der Tabellen 3b und 3c und der dazu gehörigen Siedekurven 3b und 3c führt zu folgendem Gesamtergebnis:

thalin einer spaltenden Hydrierung sicherlich noch größeren Widerstand entgegensetzen wird als die Alkylnaphthaline, daß aber der DHD-Rückstand-Leuna trotz seiner 60 % Naphthalin über einen Kontakt mit etwas stärkerer Hydrierwirkung ohne weiteres abgebaut werden kann, so werden auch beim HF-Rückstand, wo die Alkylnaphthaline mit einen hohen Prozentsatz an Alkylbenzolen verdünnt sind, die guten Ergebnisse verständlich.

D. Zusammenfassung

Es wurde versucht, die Zusammensetzung der Destillationsrückstände aus dem HF- und DHD-Prozeß analytisch zu ermitteln. Nach einer kurzen Skizzierung der Aufgabestellung und Analysenmethoden wurden die bei den verschiedenen Ausgangsprodukten erhaltenen Ergebnisse besprochen. Der HF-Rückstand war durch einen höheren Prozentsatz an unter 210° siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen gekennzeichnet, die im wesentlichen aus Alkylbenzolen bestehen. Bei Betrachtung des gleichen Siedebereiches ergaben sich dagegen abgesehen vom Substitutionsgrad der Naphthaline keine wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Rückstände. Abschließend wurde der analytische Befund mit den Anschauungen über die Entstehung der Rückstände und ihr Verhalten bei der Benzinierung verglichen.

Kgw Zeh/2 Ebereder.

ø Herrn Dir.Dr.Bütefisch
" Dir.Dr.Giesen
" Dir.Dr.Schunck
" Dr.Pobloth
AWP. 3 x
HBS 3 x
Hauptlabor(Versuche) 3 x

Tabelle 1 (DHD-Leuna)

DHD-Rückstand Leuna: Destillation in der 1½-m-Kolonne. Angewandt: 1454 g = 1500 ccm von der Hauptmenge Naphthalin befreite flüssige Anteile. (Ursprüngliche Ausgangsmenge an Originalrückstand 2450 g.)

Fraktion °C	g	Gesamtanfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
160-180	15	15	1,5020	
180-185	10	25	1,5099	
185-190	12	37	1,5120	
190-195	25	62	1,5170	
195-196	14	76	1,5190	
196-197	11	87	1,5201	
197-198	19	106	1,5217	
198-199	17	123	1,5231	
199-200	11	134	1,5250	
200-201	19	153	1,5270	
201-202	67	220	1,5298	
202-203	103	323	1,5321	
203-204	100	423	1,5350	
204-205	50	473	1,5390	
205-206	60	533	1,5429	
206-207	32	565	1,5480	
207-208	39	604	1,5532	
208-209	60	664	1,5592	
209-210	46	710	1,5610	

Tabelle 2a (DHD-Lu)

Destillation des gesamten Rückstandes in der 60-cm-Kolonne.
Eingesetzt 1470 g = 1500 ccm

Fraktion °C	g	Gesamtanfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
bis 183	7	7	naphthalinhaltig	
183-190	10	17		
190-200	10	27		
200-203	11	38		
203-204	23	61		
204-210	195	256		
210-226	404	660		
226-228	20	680		
228-231	9	689		
231-234	5	694		
234-236	10	704		
236-238	20	724	1,5800	
238-240	32	756	1,5860	
240-242	68	824	1,5890	
242-244	74	898	1,5920	
244-246	43	941	1,5988	
246-248	8	949	1,5958	
248-250	43	992	1,5955	
250-252	8	998	1,5945	
252-254	9	1007	1,5947	
254-256	25	1032	1,5938	
256-259	12	1044	1,5940	
259-263	25	1069	dunkel durch Zersetzung	
263-265	24	1093		
265-267	21	1114		
267-270	5	1119		

Tabelle 2b (DHD-Lu)

Destillation der von Naphthalin befreiten Fraktionen bis 256° aus der Destillation des gesamten DHD-Rückstand-Lu (Tabelle 2a).
Einsatz 456 g (ursprüngliche Ausgangsmenge 1470 g).

Fraktion °C	g	Gesamtanfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
bis 175°	2	2	1,4900	
175-180	5	7	1,4980	
180-190	6	13	1,5000	
190-195	8	21	1,5040	
195-198	11	32	1,5082	
198-199	14	46	1,5108	
199-200	20	66	1,5125	
200-203	4	70	1,5162	
203-204	15	85	1,5215	
204-205	38	123	1,5225	
205-206	44	167	1,5280	
206-207	22	189	1,5325	
207-208	10	199	1,5335	
208-211	4	203	1,5355	
211-214	11	214	naphthalinhalt.	
214-216	21	235		
216-217	31	266		
217-218	10	276		
218-220	17	293		
220-222	33	326		
222-224	23	349		
224-227	27	376	1,5462	
227-228	40	416	1,5540	
228-231	15	431	1,5718	
231-236	20	451	1,5768	

Tabelle 3a (HF-Rückstand)

Eingesetzt 2150 g Gesamtrückstand. Destillation in der 1½-m-Kolonne bis 195°C.

Fraktion °C	g	Gesamtanfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
bis 140	8	8	1,4750	
140-142	4	12	1,4850	
142-146	6	18	1,4879	
146-150	6	24	1,4889	
150-153	7	31	1,4900	
153-158	7	38	1,4908	
158-160	6	46	1,4915	
160-162	10	56	1,4924	
162-163	12	68	1,4936	
163-164	18	86	1,4949	
164-165	13	99	1,4969	
165-166	49	148	1,4974	
166-167	32	180	1,4991	
167-168	8	188	1,5000	
168-170	26	214	1,5014	
170-171	25	239	1,5030	
171-173	2	241	1,5033	
173-174	18	259	1,5043	
174-175	57	316	1,5050	
175-176	14	330	1,5058	
176-177	18	348	1,5061	
177-178	14	362	1,5059	
178-179	23	385	1,5060	
179-180	17	402	1,5060	
180-181	17	419	1,5057	
181-182	12	431	1,5052	
182-183	38	469	1,5045	
183-184	20	489	1,5040	
184-185	37	526	1,5032	
185-186	40	566	1,5030	
186-187	23	589	1,5035	
187-188	30	619	1,5038	
188-189	28	647	1,5044	
189-190	27	674	1,5056	
190-191	6	680	1,5065	
191-192	21	701	1,5073	
192-193	24	725	1,5081	
193-194	12	737	1,5091	
194-195	21	758	1,5100	

Tabelle 3b (HF-Rückstand)

Gesamteinsatz 2150 g, bis 195° sind 760 g übergegangen. Fortsetzung der Destillation in der 60-cm-Kolonne, eingesetzt die restlichen 1390 g = 100 % gesetzt.

Fraktion °C	g	Gesamtanfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
195-196	16	774	1,5114	
196-197	21	795	1,5125	
197-198	29	824	1,5138	
198-199	30	854	1,5153	
199-200	36	890	1,5190	
200-202	30	920	1,5218	
202-203	35	955	1,5254	
203-204	45	1000	1,5292	
204-232	234	1234	1,5341	67 g Naphthalin abgetrennt
232-235	15	1249	1,5834	
235-239	38	1287	1,5888	
239-241	14	1301	1,5912	
241-243	27	1328	1,5955	
243-246	23	1351	1,5970	
246-248	14	1365	1,5975	
248-251	29	1394	1,5953	
251-254	10	1404	1,5930	
254-258	11	1415	1,5961	

Tabelle 3c (HF-Rückstand)

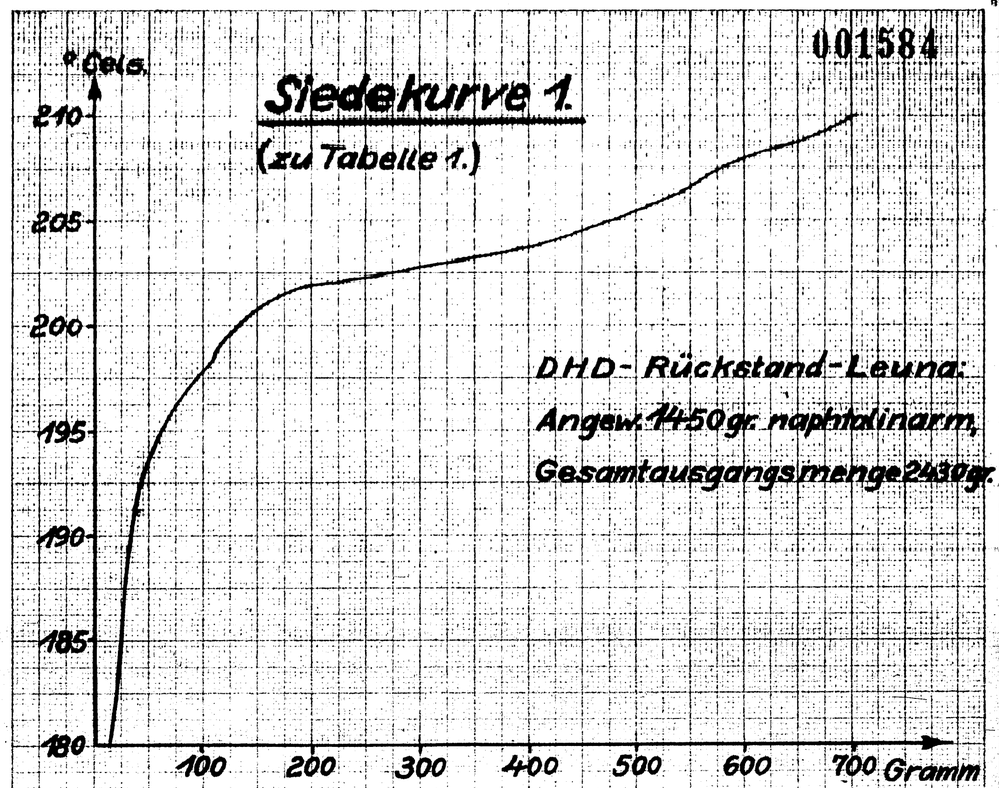
60-cm-Kolonne; angesetzt 234 g flüssige Anteile aus den von Naphthalin befreiten Fraktionen von 204-243° (vgl. Destillation, Tabelle 3b).

Fraktion °C	g	Gesamtanfall in g	n_D^{20}	Bemerkungen
bis 203	12	12	1,5265	
203-204	14	26	1,5281	
204-205	8	34	1,5293	
205-206	5	39	1,5298	
206-208	4	43	1,5335	
208-210	13	56	1,5371	
210-212	8	64	1,5420	
212-214	6	70	1,5430	
214-216	7	77	1,5471	
216-218	6	83	1,5470	
218-220	8	91	1,5521	
220-222	19	110	1,5528	
222-224	11	121	1,5592	
224-226	7	128	1,5628	
226-228	4	132	1,5690	
228-230	7	139	1,5632	
230-232	4	143	1,5690	
232-234	3	146	1,5761	
234-236	6	152	1,5815	noch zur Frakt. 235-258°
236-238	33	185	1,5870	
238-240	14	199	1,5980	
Rückstand	33	232	-	

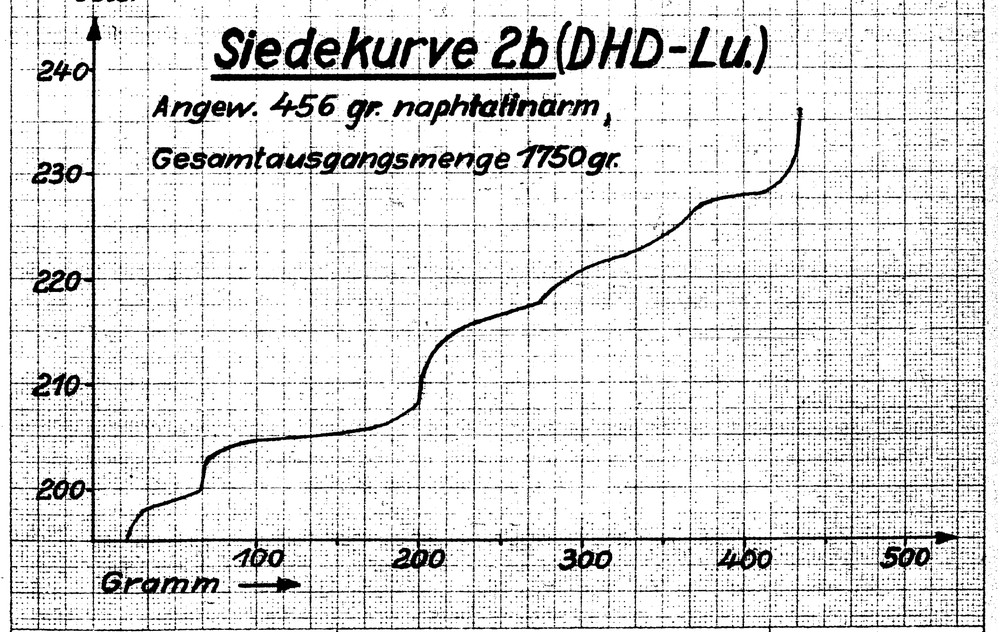
001584

Siedekurve 1.

(zu Tabelle 1.)



Siedekurve 2b (DHD-Lu.)



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Bericht Dr. Ebeneder.

01145611

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Bericht Dr. Ebeneder.

01145612

Siedekurve 2a (DHD.-Lu.)

Angew. 1470 gr. = 1500 cm³

°Cels.

270
260
250
240
230
220
210
200
190

Bis 236° Napht. entfernt,
nochmals dest. (Siedek. 2b)

100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200

Gramm

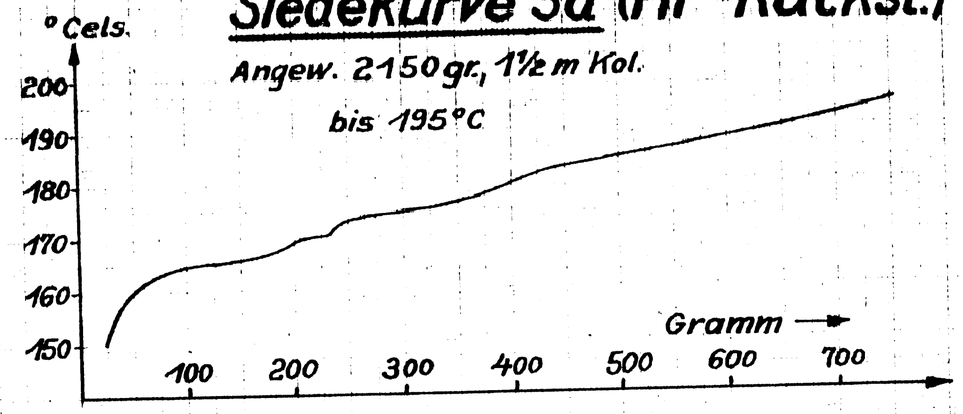
Vers. 21 Par bar

19. VIII. 44 Bonifer

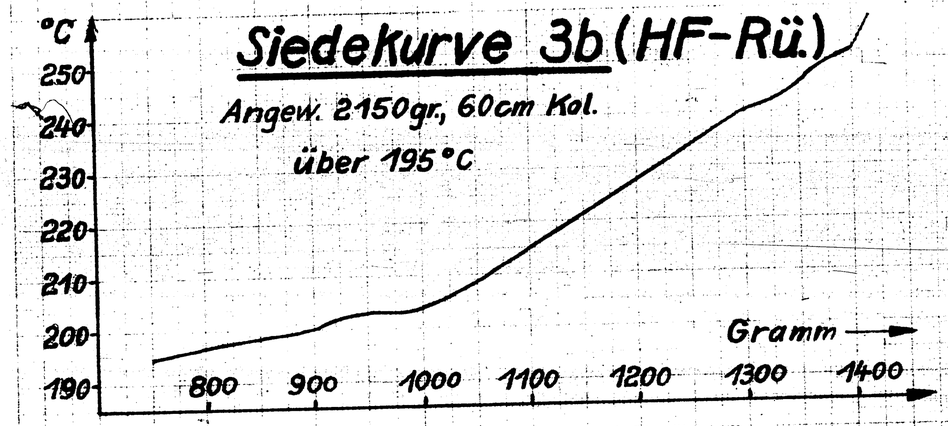
001585

001586

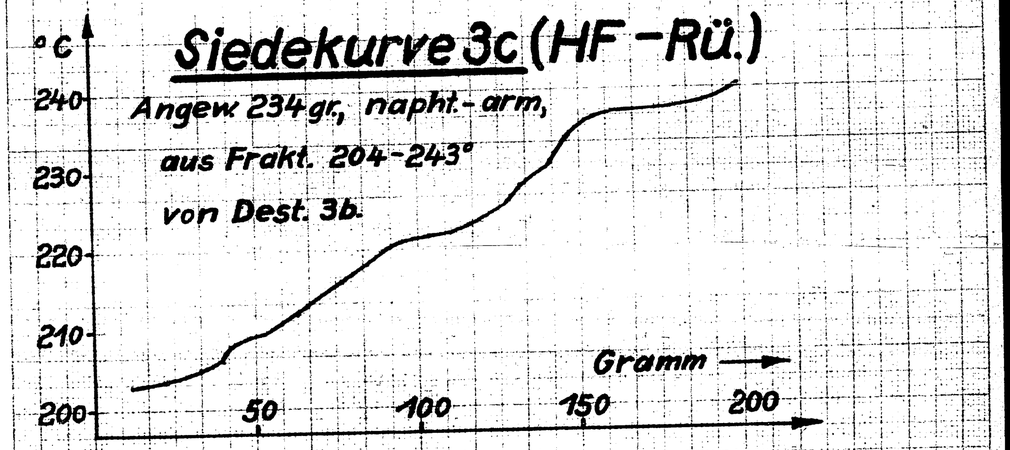
Siedekurve 3a (HF-Rückst.)



Siedekurve 3b (HF-Rü.)



Siedekurve 3c (HF-Rü.)



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Bericht Dr. Ebeneder.

0/145613

Vers. Labor

19. VII. 44 Braune

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

Vertraulich!

001588

Bericht Nr.: 758 / II

Datum: 10.12.40/26.5.41

Betrieb: Salzbetriebe

3979-30/4.02-109

Überschrift: Laboratoriumsversuche zur Gewinnung von Adipinsäure und Alkyladipinsäuren.

Verfasser: Dr.Ing.Fröhlich

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro Me 24

3589 – 500 – 369 DinA3

001589

3979-30/4.02-109

Laboratoriumsversuche zur Gewinnung von

Adipinsäure und Alkyladipinsäuren.

Von Dr.Ing. E.J. Fröhlich.

Im Februar 1938 wurde in Leuna die erste Anlage zur Gewinnung von Adipinsäure in Betrieb genommen. In vorangegangenen Laboratoriumsversuchen waren die günstigsten Bedingungen festgelegt worden, unter denen die Oxydation von Cyclohexanol mit Salpetersäure vorzunehmen ist. Die beste Ausbeute von ungefähr 87 - 89 % der Theorie wird erhalten, wenn man 1 Mol Cyclohexanol in 8 Mole 62%ige, auf mindestens 60° vorgewärmte Salpetersäure unter gutem Rühren derart einfließen läßt, daß bei gleichzeitiger Kühlung die Reaktionstemperatur 80° C nicht übersteigt. Nach beendeter Cyclohexanol-Zugabe und Nachlassen der Stickoxyd-Entwicklung kristallisiert beim Abkühlen der Lösung auf 15° C die Adipinsäure weitgehend aus. Ihre Löslichkeit in der nach der Reaktion noch ungefähr 40 % HNO_3 enthaltenden Säure beträgt nur 0,47 %. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Umkristallisieren wird so eine rein weiße Säure erhalten, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 151° C besitzt.

Im Verlauf dieser Arbeiten war eine Reihe von Fragen aufgetaucht, die durch Labor-Versuche beantwortet werden mußten. Diese Versuchsarbeiten lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

A. Versuche, die durch die Erfordernisse des Betriebes bedingt waren und

B. Versuche, die zum Ziel hatten, die bisher benutzte Rohstoffgrundlage "Phenol" durch "Benzol" zu ersetzen.

A. Betriebsbedingte Labor-Versuche.

1) Gasanalytische Untersuchung der Cyclohexanol-Oxydation.

Die anfangs erwähnten Oxydationsbedingungen ergaben im Gegensatz zu den in der Literatur oder anderorts angegebenen weit bessere Ausbeuten.

So wird z.B. von Bouveault und Loquin (Bl. (4)3, 438) die Vorschrift gegeben, 300 g Cyclohexanol in 1620 g käufliche, siedende Salpetersäure während 3 Stunden einfließen zu lassen und das Reaktionsgemisch noch 10 Minuten im Sieden zu erhalten. Die Adipinsäure-Ausbeute soll bei dieser Arbeitsweise 52 % d.Th. betragen.

Holleman, van der Laan u. Slijper (R. 24, 23) lassen 100 g des durch Reduktion von Phenol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel entstehenden Gemisches von viel Cyclohexanol und wenig Cyclohexanon in 1000 g siedende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.2=32,3%ig einlaufen. Der Siedepunkt dieser Salpetersäure liegt bei + 108° C.

Die von Dr. Kögler, Leuna, vorgenommenen Versuche zur Festlegung der optimalen Oxydationsbedingungen hatten gezeigt, daß Temperaturen über 80° C die Ausbeute herabsetzen. In der gleichen Richtung wirkt die Anwendung schwächerer Säure als 62%ige HNO_3.

k und Ziel der asanalysen.

Bei diesen Versuchen war zunächst nur der Verlauf der Oxydationsreaktion hinsichtlich der Adipinsäure-Ausbeute untersucht worden. Neben dieser für die Ausnutzung des Rohmaterials (Cyclohexanol) wichtigen Frage interessierten auch die Umwandlung des Oxydationsmittels (HNO_3) und ein evtl. weitergehender oxydativer Abbau, desgleichen die Bildung niederer aliphatischer Säuren. Auf diese Fragen mußte die Analyse der bei der Reaktion entstehenden Abgase Antwort geben. Zur Durchführung der dahin zielenden Untersuchungen wurde eine modifizierte R u f f sche Apparatur verwandt, deren Aufbau durch nebenstehende Skizze wiedergegeben wird.

dations-
pparatur.

In dem 500 ccm fassenden, mit gasdichtem Jenaer Schliffrührer, Thermometer, Tropftrichter und langem Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurde eine bestimmte Menge Salpetersäure vorgelegt, in der bei manchen Versuchen der Oxydationskatalysator gelöst oder suspendiert wurde. Nun wurden für jeden Versuch je 15,0 g Cyclohexanol oder SR II-Gemisch (ungefähre Zusammensetzung: 50 % Cyclohexanol, 30 % Methylanol und 20 % Dimethylanol) in den Tropftrichter eingewogen

001591

und die im Kolben vorgelegte Säure durch Erwärmen des Wasserbades auf 60° C vorgewärmt. Gleichzeitig wurde die Gasapparatur mittels Wasserstrahl- und Quecksilberpumpe gut evakuiert. Am Schliff S konnten beide Apparaturen miteinander verbunden werden.

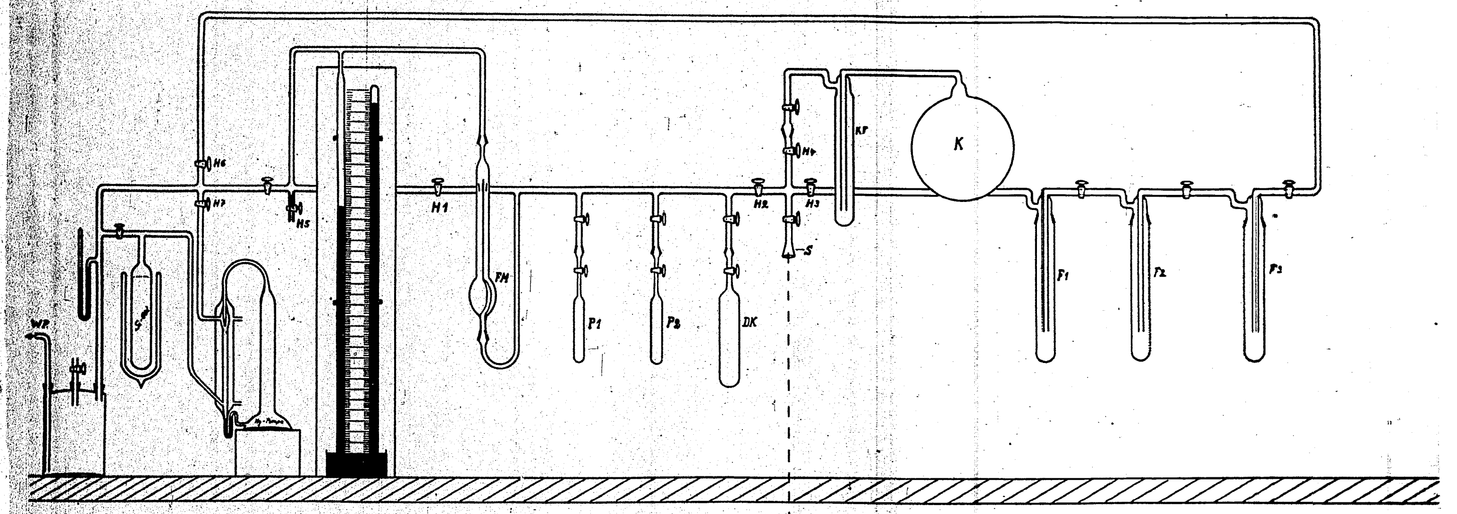
Beschreibung der Gasapparatur.

Die Apparatur zur Analyse des bei der Oxydation entstehenden Gasgemisches gliedert sich in zwei Hauptteile, die durch den Hahn H_1 voneinander getrennt sind. Der links des Hahnes H_1 befindliche Teil dient der Erzeugung des Vakuums und besitzt außer den beiden Pumpen ein Hg-Manometer, das mit dem Mantel des als Nullinstrument benutzten Glasfedermanometers verbunden ist. Der rechts vom Hahn H_1 gelegene Teil ist zur Aufnahme des Gasgemisches bestimmt und an den Innenraum des Glasfedermanometers angeschlossen. Die Druckmessung mit Hilfe eines Nullinstruments ist durch die Anwesenheit des quecksilberangreifenden Stickstoffdioxyds bedingt. Die zur Destillation und Kondensation der Gase benötigten Glaspulpen P_1 und P_2, der Dichtekolben DK, ein mit Ausfrierfalle versehener Glasballon K sowie drei Gasfallen F_1, F_2 und F_3 sind mittels Normalschliffen über einen Rohrsteg miteinander verbunden. Der rechte Destillationsteil der Apparatur kann unter Umgehung des Federmanometers über die drei Gasfallen direkt durch die Hg- bezw. Wasserstrahlpumpe evakuiert werden.

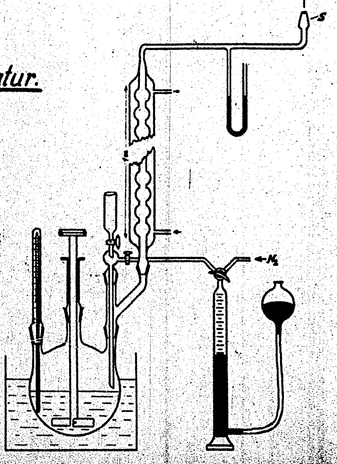
Das Volumen des Glasballons K einschließlich der Kondensfalle KF bis zum Schliff am Hahn H_4 war durch Auswägen mit Wasser bestimmt worden. Auf die gleiche Weise wurde das Volumen des für die Bestimmung des Molekulargewichts einer Gasfraktion benötigten Dichtekolbens DK in mehreren Versuchen festgelegt. Nun wurde auf Grund des Boyle-Mariotte-schen Gesetzes $p.v$ = konst. mit dem bekannten Volumen des Dichtekolbens und des Glasballons die verschiedenen Teilvolumina der Destillationsapparatur bestimmt. Die Empfindlichkeit des Glasfedermanometers gestattete, diese Volumenbestimmungen auf 0,5 ccm genau auszuführen.

Nachdem, wie oben beschrieben, die Oxydationsapparatur vorbereitet und die Gasapparatur evakuiert worden waren, wurde ein Stickstoffstrom zur Entfernung des Luftsauerstoffs einige Zeit durch den Rührkolben geleitet. Dann wurden die Apparaturen A und B über den

A. Apparatur zur Analyse des bei der Oxydation von Cyclohexanol mit HNO_3 entstehenden Gasgemisches.



B. Oxydations – Apparatur.



001592

001283

[illegible]

[illegible] wurde der [illegible]

[illegible] nommen. Dann wurde die [illegible]

[illegible] resorb. [illegible] CO_2-[illegible] [illegible] wurde [illegible]

[illegible] überprüft wurde. Bei [illegible] [illegible] [illegible]

allmählich die vom NO_2 herrührende braune Farbe des Gase[illegible]

Zeit wurde der Kolben wieder an Hahn H_4 angesetzt und das

Kalilauge erhaltene Restgas von N_2O und NO, soweit [illegible]

Verhältnis von NO : NO_2 = 1 : 1 in ursprünglichen Gasgem[illegible]

gewesen war, langsam durch die drei mit H_2 gefüllten

[illegible] abgesaugt. Das in der Falle [illegible]

[illegible] N_2O und NO. Nachdem in der [illegible]

[illegible] [illegible] war, wurde der die Kolben [illegible]

[illegible] nommen, die Kolbenhähne [illegible] [illegible]

CO_2-freier Luft [illegible] [illegible] von der aufgesaugten [illegible]

Page 100

001595

Berechnung der Gaszusammensetzung.

Für die Berechnung der Gaszusammensetzung auf Grund der Analyse der KOH sind folgende drei Fälle zu berücksichtigen:

1.) NO und NO_2 sind genau im Molverhältnis 1 :1 im Gasgemisch vorhanden, die Bildung von N_2O_3 ist gegeben. In diesem Falle reagiert das N_2O_3 mit der KOH nach folgender Gleichung:

$$NO + NO_2 + 2\ KOH = 2\ KNO_2 + H_2O,$$

d.h. es wird n u r Nitrit und k e i n Nitrat gebildet.

Der bei der $KMnO_4$-Titration gefundene NO_2'-N-Wert muß also mit dem Gesamtstickstoff-Wert übereinstimmen.

2.) Es ist ein Überschuß von NO über das zur Bildung von N_2O_3 nötige Molverhältnis vorhanden. Hierbei wird nur der zur Bildung des N_2O_3 benötigte Teil des NO aus dem Gasraum weggenommen. Der Rest bleibt als Restgas über der Kalilauge unabsorbiert. In der KOH ist ebenfalls nur Nitrit gebildet worden.

3.) Es ist ein Überschuß von NO_2 vorhanden. In diesem Falle reagiert ein Teil des NO_2 nach Maßgabe des vorhandenen NO zunächst in Form von N_2O_3 nach der Gleichung 1) $N_2O_3 + 2\ KOH = 2\ KNO_2 + H_2O$; der Rest des NO_2, d.h. der Überschuß über das als N_2O_3 gebundene, reagiert dann nach der Gleichung 2) $2\ NO_2 + 2\ KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O$. Für diesen Fall stellt sich die Berechnung des NO- und NO_2-Gehaltes dann folgendermaßen dar: Von der Gesamtstickstoffmenge wird zunächst der aus der $KMnO_4$-Titration berechnete Nitrit-Stickstoff abgezogen. Die Differenz entspricht dem Nitrat-Stickstoff. Da nun aber nach Gleichung 2) bei der Absorption des NO_2 die gleiche Menge NO_2'-N wie NO_3'-N entsteht, ist die dem im Gasraum vorhanden gewesenen NO entsprechende Menge aus der Differenz zwischen titriertem NO_2'-N und NO_3'-N zu errechnen. Zur deutlicheren Erklärung diene ein Beispiel:

Durch Analyse der KOH sei bestimmt worden: 1,58 g Gesamt-N
und 1,045 g Nitrit-N

dann ist

	1.580 g Gesamt-N
-	1.045 g Nitrit-N
	0.535 g Nitrat-N

Daraus errechnen sich:

2,14 mg N = 2,22,4 ccm NO_2
2,535 mg N = 2,856 ccm NO_2

Auf Grund der Gleichung 2:

1,045 g Nitrit N (gesamt)
- 0,535 g Nitrit-N (der dem NO_2 entspr.)
0,510 g Nitrit-N (der dem NO entspr.)

28 mg N = 22,4 ccm NO und 22,4 ccm NO_2
510 mg N = 408 ccm NO und 408 ccm NO_2,

Ergebnis: 408 + 856 = 1264 ccm NO_2 und 408 ccm NO.

Analyse des Restgases nach der KOH-Absorption:

Das in den drei Fallen F_1, F_2 und F_3 befindliche Restgas bestand nun aus einem wasserdampfenthaltenden Gemisch von NO und N_2O. Durch Destillation wurde zunächst das gesamte Restgas in der Falle F_3 gesammelt. Dann wurden zwei auf - 40° C eingestellte Pentan-Bäder unter die Fallen F_1 und F_2 gebracht und das Restgas langsam durch diese Fallen nach der Pulpe P_1 destilliert. Bei dieser langsamen Destillation wurde die gesamte Feuchtigkeit in den beiden auf -40° C gekühlten Fallen zurückgehalten.

Zur Trennung des NO vom N_2O wurde nun unter die Pulpe P_1 ein auf -150° C eingestelltes Pentanbad gebracht. Der Siedepunkt des N_2O liegt bei - 88,7° C, der des NO bei - 151,8° C, d.h. das N_2O besitzt bei - 150° C praktisch noch keinen Dampfdruck, während das NO bereits eine Atmosphäre Druck ausübt. Lag also NO vor, so stellte sich sofort ein erheblicher Druck ein, die Pulpe P_2 wurde mit fl. N_2 eingekühlt und das NO überdestilliert. Das Ende der Destillation war am Absinken des Druckes auf 0 zu erkennen. Nun befand sich also in P_1 das gesamte N_2O und in P_2 das NO. Die Bestimmung der Menge und des Molekulargewichts einer jeden Fraktion geschah in der Weise, daß zunächst die gesamte Gasfraktion in das aus Pulpe, Dichtekolben und Apparatur-Volumen bestehende, bekannte Volumen aufgegast und durch Druck- und

001597

Temperaturmessung mengenmäßig bestimmt wurde. Dann wurde das Gewicht des im Dichtekolben befindlichen Gasteiles ermittelt und daraus gemäß der Formel:

$$M = \frac{62400 \cdot T \cdot G}{P \cdot V}$$

das Molekulargewicht berechnet.

G = Gewicht des Gases im Dichtekolben; T = absolute Temperatur;
p = Gasdruck in mm Hg; V = Volumen des Dichtekolbens.

Beispiel einer Gasanalyse.

Oxydation Nr. 12 vom 24.6.39.

Im Rührkolben vorgelegt: 126 g 62%ige HNO_3 und 100 mg V_2O_5.

Bei 60° C zugetropft: 15,0 g Cyclohexanol in 20 Min.; Nachreakt.: 20 Min.
Angewandte Spül-Stickstoff-Menge: 947,0 ccm; p : 744,0 mm; t : 24,2° C;

$$v_o = \frac{744 \cdot 947 \cdot 273}{760 \cdot 297,2} = 852,0 \text{ ccm Spül-}N_2 \text{ unt.Norm.}$$

Erhaltene Gesamtgasmenge : p = 408 mm; v = 11171,21 ccm; t = 24,4° C.

$$v_o = \frac{408 \cdot 11171,21 \cdot 273}{760 \cdot 297,4} = 5505 \text{ ccm Gas einschl.Spülstick-stoff,}$$

d.h. 5505 ccm
- 852 ccm
4653 ccm gesamte bei der Reaktion entstandene Gasmenge.

Bestimmung des Kondensierbaren: p = 306,5 ; v =11171,21 ccm; t = 20,7°C

$$v_o = \frac{306,5 \cdot 11171,21 \cdot 273}{760 \cdot 293,7} = 4190 \text{ ccm kondensierbarer Gasteil.}$$

Demnach sind: 4653 - 4190 = 463 ccm Stickstoff = 9,95 % N_2.

Zur Absorption angewandt: 195 ccm KOH, welche auf Grund einer CO_2-Blind-Bestimmung bereits 106,8 mg CO_2 enthielten.

001598

Analyse der KOH nach der Absorption: gefunden 1,0200 g CO_2,
614 mg Nitrit-N und 861 mg Gesamt-N.

CO_2 : 1,0200 g CO_2
0,1068 g "
0,9132 g CO_2 ; 44 mg CO_2 = 22,4 ccm CO_2
913,2 mg " = 465 ccm CO_2

861 mg Gesamt-N
- 614 mg NO_2'-N 14 mg N = 22,4 ccm NO_2
247 mg NO_3'-N 247 mg N = 395,5 ccm NO_2

614 mg NO_2'-N-gesamt
- 247 mg NO_2'-N, die dem NO_2 entspr. 28 mg N = 22,4 ccm NO u. 22,4 ccm NO_2
367 mg NO_2'-N ; 367 mg N = 294 ccm NO u. 294 ccm NO_2.

Bestimmung des Restgases nach der KOH-Absorption:

Bei - 150° C kein Dampfdruck, d.h. nur H_2O vorhanden.

p = 633,5 mm Hg ; t = 22° C ; v = 3612,29 ccm ;

$$v_o = \frac{633,5 \cdot 3612,29 \cdot 273}{760 \cdot 295} = 2785 \text{ ccm} ;$$

Bestimmung des Molgewichts: Dichtekolben + Gas : 90, 8510 g
" " leer: 90, 5900 g
0, 2610 g

Volumen des Dichtekolbens: 171,79 ccm ;

Molgewicht $M = \frac{62400 \cdot 295 \cdot 0,261}{633,5 \cdot 171,79} = 44,1$

d.h. es liegt reines Lachgas (N_2O = 44,02) vor.

Zusammenstellung: 465,0 ccm CO_2
689,5 ccm NO_2
294,0 ccm NO
2785,0 ccm N_2O
4233,5 ccm Kondensierbar.

001599

d.h. die auf Grund der Analyse der KOH und der Restgasbestimmung errechnete Menge des Kondensierbaren differiert gegen die tatsächlich gemessene um 43,5 ccm, das sind 1,03 %.

E r g e b n i s :

465,0 ccm CO_2	=	9,90 % CO_2
689,5 ccm NO_2	=	14,68 % NO_2
294,0 ccm NO	=	6,26 % NO
2785,0 ccm N_2O	=	59,30 % N_2O
463,0 ccm N_2	=	9,86 % N_2
4696,5 ccm		100,00 %

Bei der Oxydation von 15,0 g Anol wurden nach dem Trocknen 18,50 g trockene Rohadipinsäure erhalten. Die Analyse der Säure ergab: 99,7 % Adipinsäure, 0,140 % N enthaltend. Ausbeute demnach: 84,5 % d.Th. An Filtrat wurden 95 ccm = 123,60 g erhalten. Es enthielt 43,7 % HNO_3 und 9,4 % organische Säure (berechnet als Adipinsäure).

Zur Feststellung des wiederverwertbaren Stickstoffs wurde auf Grund der Analyse der Adipinsäure und des Filtrats sowie der Gasanalyse die Verteilung des angewandten Stickstoffs errechnet. Zu diesem Zweck wurden sämtliche N-enthaltenden Gasbestandteile auf g Stickstoff umgerechnet.

Angewandt wurden: 125 g 62%ige HNO_3 = 17,22 g N.

Die Reaktionsprodukte enthielten Stickstoff:

Verlust N			Wiedergewinnbarer N		
Adipinsäure:	0,026 g N	= 0,15 % N	Filtrat:	12,01 g N	= 69,80 % N
gasf. N_2:	0,579 g N	= 3,36 % N	NO :	0,184 g N	= 1,07 % N
Lachgas:	3,485 g N	=20,24 % N	NO_2:	0,431 g N	= 2,56 % N
		23,75 % N			73,43 % N.

Das Verhältnis von wiedergewinnbarem Stickstoff zu verlorengegangenem ist

in der Gasphase:

NO :	0,184 g N	N_2 :	0,579 g N
NO_2:	0,431 g N	N_2O :	3,485 g N
	0,615 g N		4,064 g N

d.h. 13,15 % N sind wiederverwertbar:

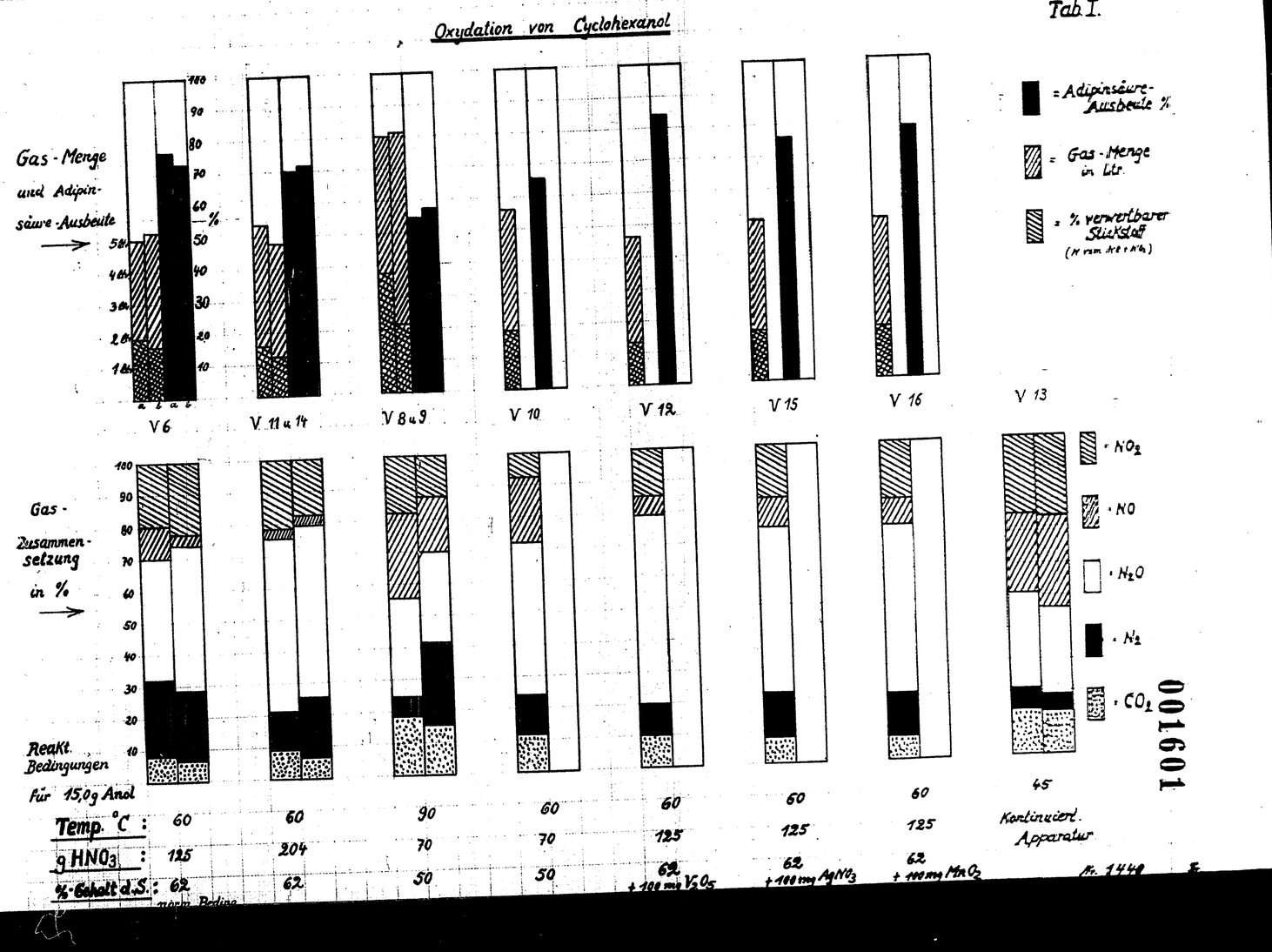
Aus obiger Aufstellung ist ersichtlich, daß die Hauptmenge des Stickstoffs (~ 70 %) in dem Filtrat der Adipinsäure steckt. Aus diesem Grunde wurde auch bald dazu übergegangen, den HNO_3-Gehalt des Filtrats durch Einleiten von Stickoxyden und Luft wieder auf die für eine neue Oxydation benötigte Höhe von 62 % aufzukonzentrieren. In betrieblichem Maßstabe hat sich hierbei gezeigt, daß diese Maßnahme solange wiederholt werden kann, bis durch Anreicherung der als Nebenprodukte entstehenden, organischen Säuren wie Bernstein- und Glutarsäure die Kristallisation und Filtration der Adipinsäure sehr erschwert wird. Wenn der Fremdsäurespiegel im Filtrat ungefähr 10 - 11 % erreicht, kristallisiert die Adipinsäure derart feinkörnig aus, daß das Absaugen der Säure auf den Nutschen Schwierigkeiten bereitet. In diesem Falle wird der Fremdsäurespiegel zweckmäßig durch Abgabe eines Teiles des Filtrats und Zusatz von frischer 62/iger HNO_3 erniedrigt und der Prozeß des Aufkonzentrierens kann nun wiederholt durchgeführt werden.

Die Ergebnisse einer Reihe derartiger Gasanalysen sind in den umstehenden Tabellen I und II graphisch dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die erwähnten Oxydationsversuche bei + 60° C unter Anwendung 62/iger HNO_3 im Molverhältnis 8 : 1 die höchsten Ausbeuten liefern. Diese Arbeitsbedingungen werden auch im Großen angewandt und künftig mit Normalbedingungen bezeichnet. Höhere Temperatur und dünnere Säure verschlechtern die Ausbeuten erheblich. Weiter ist der günstige Einfluß der Oxydationskatalysatoren gemäß DRP 473960 der Dehydag, vor allem des V_2O_5, erkennbar. Der CO_2-Gehalt der Abgase steht im umgekehrten Verhältnis zu den bei den verschiedenen Oxydationsbedingungen erzielbaren Ausbeuten. Mit sinkender Ausbeute steigt der CO_2-Gehalt in der Gasphase. Dies ist auf die Bildung von niedriger molekularen Nebenprodukten zurückzuführen. Während unter den Normalbedingungen die gesamte Gasmenge ungefähr 5 L und der wiederverwertbare Stickstoff

Tab. I.

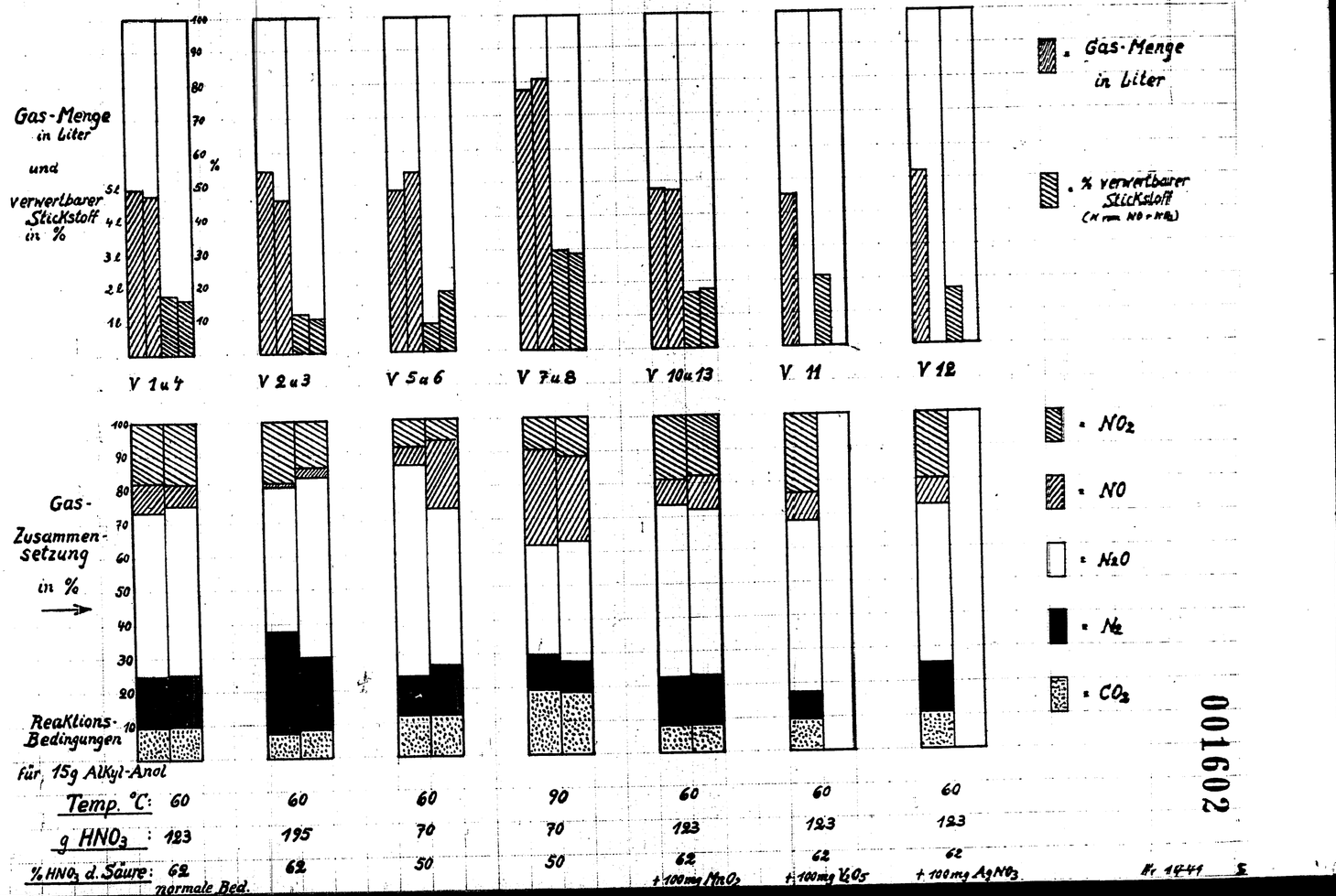
Oxydation von Cyclohexanol



001601

Oxydation von Alkyl-Cyclohexanolen

Tab II



Fr 1941 S.

001602

zwischen 13 und 18 % betragen, liegt der letztere bei höherer Temperatur und dünnerer Säure zwischen 25 und 30 %, und die Gesamtgasmenge steigt auf 8 L an. Die damit gleichlaufenden Verluste an organischer Substanz drücken sich durch ein Ansteigen des CO_2-Gehaltes aus.

Die Oxydation der Alkyl-Cyclohexanole zeigt genau den gleichen Verlauf, sodaß sich eine besondere Erörterung der Ergebnisse erübrigt.

Der in der Tabelle I mit V 13 bezeichnete Versuch betrifft die Analyse der aus einer halbtechnischen, kontinuierlichen Oxydationsanlage gewonnenen Gasproben. Im Gegensatz zur diskontinuierlichen Arbeitsweise im Betriebe werden bei diesem Verfahren Salpetersäure und Cyclohexanol unter Druck in einer Mischdüse zusammengeführt, und die eigentliche Oxydationsreaktion geht in einer geheizten Rohrschlange vorsich. In einem angeschlossenen, größeren Behälter findet die Nachreaktion statt und aus dem fertigen Reaktionsgemisch kristallisiert die Adipinsäure beim Erkalten aus. Die Analyse zeigte nun, daß die Gaszusammensetzung ungünstiger war als bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise. Der höhere CO_2-Gehalt der Abgase läßt auf das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen und damit geringerer Ausbeuten schließen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Ergebnisse der Gasanalysen die bereits vorher bei anderer Zielsetzung gemachten Erfahrungen bezüglich der optimalen Oxydationsbedingungen völlig bestätigten und außerdem zeigten, daß mit einem Stickstoffverlust von ungefähr 23% des angewandten N gerechnet werden muß.

Die Möglichkeiten einer Verwertung des entstehenden Laugases wurde bisher noch nicht bearbeitet. Bei Gewinnung von N_2O würden sich die Stickstoffverluste auf 4 - 5 % herabdrücken lassen.

2.) Versuche zur Gewinnung von Alkyladipinsäuren.

Nach der Oxydation von Anolgemisch, bestehend aus etwa 50 % Cyclohexanol, 30 % Methylanol und 20 % Dimethylanol, welches aus SR II Phenolöl gewonnen wurde, kristallisiert beim Abkühlen nur die dem Cyclohexanol entsprechende Adipinsäure aus. Methyl — und

Dimethyl-Adipinsäure bleiben in Lösung. Es zeigte sich, daß die direkte Gewinnung der beiden löslichen Alkyladipinsäuren durch Eindampfen unter Atmosphärendruck zu stark dunkel gefärbten, schmierigen Produkten führte. Aus diesem Grunde wurde bald dazu übergegangen, das Eindampfen im Vakuum vorzunehmen. Als Eindampfapparatur wurde ein üblicher Claisen-Kolben verwendet, auf dessen einem Hals ein T-Stück mit Tropftrichter und die Siedekapillare mittels Normalschliff aufgesetzt waren. An den Kolben waren ein langer Liebig-Kühler und ein mit Eis gekühlter Rundkolben als Vorlage angeschlossen. Das Vakuum wurde durch eine gut wirkende Wasserstrahlpumpe erzeugt und mit einem U-Manometer fortlaufend kontrolliert.

Um den Verlauf des Eindampfens aufzuklären, wurden gleich große Fraktionen des Destillats während der Destillation abgenommen und analysiert. Der HNO_3-Gehalt wurde durch eine Titration mit Phenolphthalein ermittelt. Durch Abzug der der Salpetersäure entsprechenden Menge NaOH von der gesamten verbrauchten Menge NaOH wurde dann der Gehalt an organischer Säure errechnet. Da zweibasische organische Säuren nicht wasserdampfflüchtig sind, konnte es sich in diesem Falle im wesentlichen nur um Monokarbonsäuren handeln. Die zum Eindampfen gelangende Menge Lösung wurde vor dem Einsatz in den Claisen-Kolben genau analysiert und volumenmäßig bestimmt, sodaß die Menge der anfangs eingeführten Salpetersäure bekannt war. Aus der Bestimmung der in den einzelnen Fraktionen übergegangenen HNO_3-Menge konnte nun rechnerisch die während der einzelnen Phasen des Eindampfens im Kolben zurückgebliebene Salpetersäure festgelegt werden.

Bei diesen Versuchen wurde folgendes festgestellt:

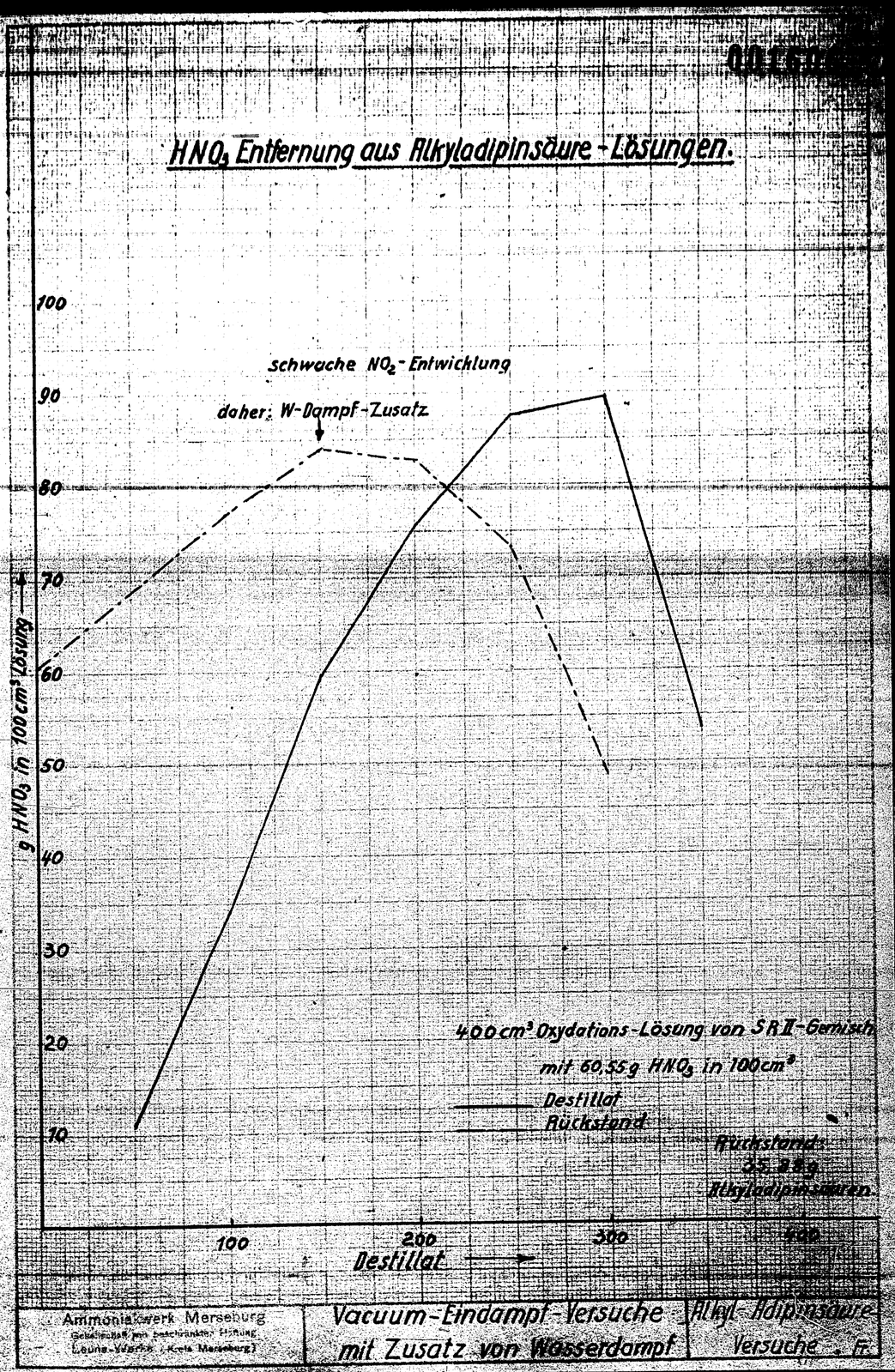
Hatte das zur Eindampfung gelangende Filtrat der Adipinsäure anfangs 43 % HNO_3, so ging zunächst eine ungefähr 17%ige Säure über; die Konzentration der im Kolben zurückbleibenden Säure stieg allmählich an; in dem Augenblick, wo diese ungefähr 56 % erreichte, trat eine offenbar durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanz hervorgerufene Entwicklung größerer Mengen von Stickoxyden ein. Die dadurch bedingte Druckentwicklung war derart stark, daß der

001605

Unterdruck in der Apparatur fast aufgehoben wurde. Das bei dieser Art des Eindampfens erhaltene Produkt war eine gleichfalls stark dunkel gefärbte Masse, die zwar bereits wesentlich konsistenter war als die unter Atmosphärendruck erhaltene. Außer der lebhaften NO_2-Entwicklung trat noch ein sehr starkes Schäumen der Masse im Dest.Kolben ein, sodaß manchmal Teile des Kolbeninhalts mitübergerissen wurden.

Zur Behebung aller dieser Schwierigkeiten wurde zunächst versucht, kurz vor dem Eintreten des Schäumens und der NO_2-Entwicklung kleine Portionen Wasser zuzusetzen, um damit die Konzentration der Salpetersäure im Kolben zu erniedrigen. Der gewünschte Effekt trat zwar ein, die NO_2-Entwicklung und das Schäumen hörten sofort auf, die Destillationsdauer wurde aber durch diese Maßnahme wesentlich verlängert, sodaß dazu übergegangen wurde, anstelle von Wasser Wasserdampf während der Destillation in den Kolben einzublasen. Die Anwendung von Wasserdampf erbrachte jedoch nicht die gewünschte Verkürzung der Destillationsdauer, sodaß es also im Endeffekt gleichgültig war, ob man Wasserdampf oder öfters kleine Portionen Wasser zusetzte. Im Labor-Versuch wurde nun so verfahren, daß zunächst bis zur beginnenden schwachen NO_2-Entwicklung ohne Zusatz eingedampft und dann ungefähr 5 % des ursprünglich angewandten Flüssigkeitsvolumens während der Destillation langsam eingetropft wurde. Nun wurde wiederum bis zur eben beginnenden NO_2-Entwicklung weiter eingedampft und eine zweite Portion von 5 % Wasser zugetropft. Diese Maßnahme wurde solange fortgesetzt, bis beim weiteren Eindampfen die Gasentwicklung nicht mehr auftrat und ein in der Wärme zähflüssiges, gelb gefärbtes Produkt entstand, das dann beim Abkühlen zu einer gelben, fast festen Masse erstarrte, die ungefähr die Konsistenz von Margarine aufwies. Die bei dieser Art der Destillation auftretenden Konzentrationsverhältnisse der Salpetersäure im Destillat und in der Destillierblase sowie die Fahrweise des Verfahrens sind aus umstehendem Kurvenbild zu ersehen. In mehreren Versuchen wurde festgestellt, daß das zur Erreichung des oben beschriebenen Effektes nötige Minimum an Wasser ungefähr 22 % des Anfangsvolumens der einzudampfenden Flüssigkeit betragen muß.

HNO_3 Entfernung aus Alkyladipinsäure-Lösungen.



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Vacuum-Eindampf-Versuche
mit Zusatz von Wasserdampf

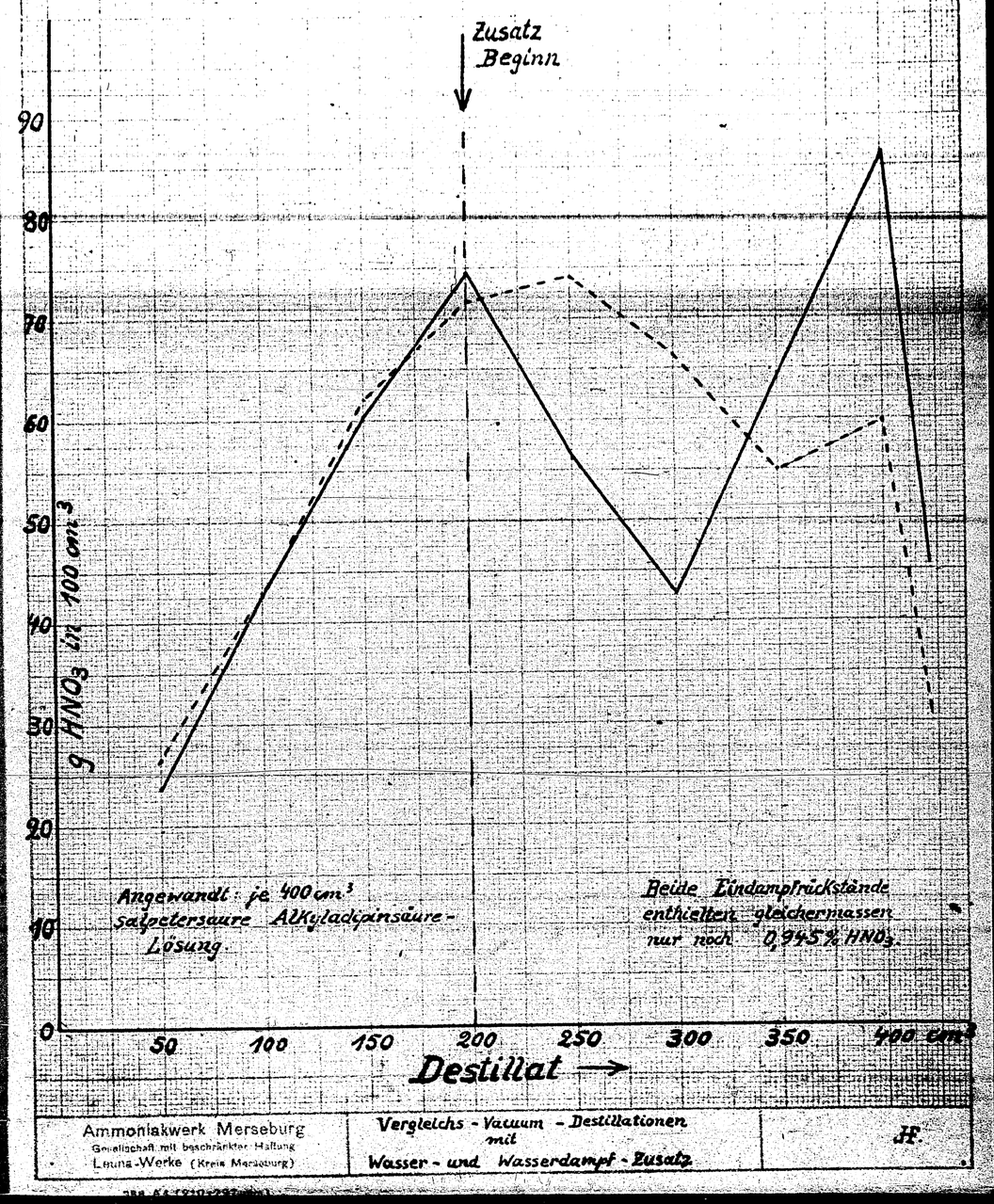
Alkyl-Adipinsäure
Versuche . Fr.

001607

HNO_3 Entfernung aus Alkyladipinsäure - Lösungen

1.) mittels Wasser-Dampf ----

2.) mittels Wasser - flüssig ——



Angewandt: je 400 cm³ salpetersaure Alkyladipinsäure-Lösung.

Beide Eindampfrückstände enthielten gleichermassen nur noch 0,945% HNO_3.

Ammoniakwerk Merseburg Gesellschaft mit beschränkter Haftung Leuna-Werke (Kreis Merseburg)	Vergleichs - Vacuum - Destillationen mit Wasser - und Wasserdampf - Zusatz	JF.

Bei einem Vakuum von 20 mm Hg destilliert anfangs die verdünnte Salpetersäure bei 44° C, allmählich steigt die Destillationstemperatur auf 55° C; bei dieser Temperatur geht die Hauptmenge über. Um gegen Ende der Destillation die letzten Anteile Wasser bezw. verdünnte Säure aus der bereits zähflüssig gewordenen Masse herauszubekommen, muß die Badtemperatur des Dest.Kolbens langsam auf eine Maximaltemperatur von + 110° C erhöht werden. Ein Überschreiten dieser Temperatur führt immer zu einer Braunfärbung des Produktes. Außerdem ist es von großer Wichtigkeit, die Aufhebung des Vakuums zwecks Ausfüllen des Produktes erst dann vorzunehmen, wenn die Temperatur der Masse unter 60° C gesunken ist, da andernfalls weitergehende Zersetzung unter Verfärbung der Alkyladipinsäuren leicht eintritt.

Bei 55° C bis 60° C ist die Masse eben noch geschmolzen und gießbar. Beispiel: 200 g eines SRII-Phenol-Gemisches wurden mit 1634 g 61,7%iger Salpetersäure bei 60° C oxydiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurden 139,5 g Rohadipinsäure (90,52 % Adipinsäure) abgeschieden und abfiltriert. Das Filtrat der Adipinsäureabscheidung 1565,3 g ((d_{20} = 1,301) mit 44,1 % HNO_3 wurde bei 20 mm unter Zusatz von 22 % Wasser (bezogen auf das einzudampfende Flüssigkeitsvolumen) eingedampft. Dabei wurden 133 g eines hellgelben, bald erstarrenden Rückstandes erhalten, der geringe Mengen Bernstein- und Glutarsäure enthält und im wesentlichen aus Methyl- und Dimethyl-Adipinsäure besteht.

3) Versuche zur Reinigung von salpetersäuren Abfallsäuren und Alkyladipinsäuren.

1) Beim Abnutschen der Adipinsäure aus dem salpetersauren Reaktionsgemisch fallen verhältnismäßig große Mengen Abfallsäure mit einem Gehalt von etwa 38 - 40 % HNO_3 an. Diese werden im Großen durch Verarbeitung zu Kalksalpeter beseitigt. Die Abfallsäuren enthalten Stoffe, die das Auflösen von Kalk durch starkes Schäumen und die Qualität des Kalksalpeters durch Gelbfärbung beeinträchtigen. Über die Art dieser Verunreinigungen war nichts Genaues bekannt; es wurden organische Nitroverbindungen vermutet. Zur Beseitigung dieser Störungen, die unregelmäßig und verschieden stark auftraten, wurden Adsorptions- und Reduktionsversuche ausgeführt.

Der direkte Zusatz von A-Kohle zum salpetersauren Filtrat der Adipinsäure-Abscheidung war nicht angängig, da selbst bei einer Verdünnung des Filtrats mit Wasser im Verhältnis 1 : 50 eine lebhafte Reaktion mit der A-Kohle unter Gasentwicklung eintrat. Es wurde daraufhin eine Spezial-entfärbungskohle "Carboraffin-Kohle" angewandt, welche zwar mit dem salpetersauren Filtrat nur sehr schwach reagierte, aber auch keinen Entfärbungseffekt gab. Auch nach dem Wegkochen der Nitrose brachte der Zusatz von C-Kohle nicht einmal eine Aufhellung der Farbe. Es wurde, wie erwähnt, vermutet, daß die gelbe Farbe des Filtrats sowohl wie die der Eindampfrückstände durch organische Nitroverbindungen verursacht sind. Diese sollten durch Reduktion in Aminoverbindungen übergeführt werden. Aus diesem Grunde wurde das Filtrat nach dem Wegkochen der Nitrose mit reduzierenden Stoffen wie Eisenfeile, Zinkstaub, Formaldehyd und schwefliger Säure behandelt. Diese Versuche scheiterten aber sämtlich an der Anwesenheit von Salpetersäure. Wurde die Lösung mit Lauge oder Ammoniakwasser genau neutralisiert, verstärkte sich ihre Färbung und die Zugabe von A- oder C-Kohle sowie von Silikagel blieb gänzlich ohne Einwirkung.

Versuche zur Reinigung der gelbgefärbten Alkyladipinsäuren wurden durch Zuhilfenahme von Reduktionsmitteln begonnen. So wurden z.B. 150 g Roheindampfrückstand in wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 40%iger Natronlauge auf ein p_H von 7,0 eingestellt. Dann wurden ungefähr 12 g ARNDT'sche Legierung zugesetzt und einige Stunden gekocht, wobei merkliche Mengen Ammoniak entwichen. Darauf wurde die Lösung mit konz. Salzsäure stark angesäuert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde am Rückflußkühler während 2 Stunden mit Propyläther gekocht, die Lösung abfiltriert und der Äther im Vakuum abdestilliert. Es blieben 65,0 g gelb gefärbter Rückstand, der nur noch 0,00978 % N enthielt.

Trotz des erheblichen Rückganges im Stickstoffgehalt war kein Unterschied in der Farbe des Ausgangsmaterials und des behandelten Produktes festzustellen.

Auch das Einleiten von SO_2 in geschmolzenen Eindampfrückstand blieb ohne Erfolg. Die Farbe war eher noch dunkler geworden.

Da die Reduktionsversuche ergebnislos verlaufen waren, wurde versucht, die gelbe Färbung der Rückstände mit Hilfe von selektiv wirkenden Lösungsmitteln zu entfernen. Hierbei wurde festgestellt, daß Äther, Essigester, Azeton und Alkohol die gesamte Substanz leicht ohne

Rückstand lösen. Pentan, Benzin und Schwefelkohlenstoff lösen dagegen nichts.

Eine Sonderstellung nehmen Benzol und Chloroform ein, da beide Lösungsmittel nur Methyl- und Dimethyl-Adipinsäure, nicht aber Adipinsäure lösen. Die Gelbfärbung verursachenden Körper wurden ebenfalls mitgelöst, sodaß eine weiße Adipinsäure im Rückstand verblieb. Die benzolische oder $CHCl_3$-Lösung der Alkyladipinsäuren gab natürlich beim Abdampfen des Lösungsmittels wiederum stark gelb gefärbte Rückstände. Auf Grund der Analyse der bei der Extraktion mit Benzol oder Chloroform im Rückstand verbleibenden Adipinsäure wurde festgestellt, daß für den Zweck der Abtrennung der Adipinsäure in möglichst reiner Form Chloroform das geeignetere Lösungsmittel ist. Selbst bei einer Extraktion mit kaltem $CHCl_3$ gelingt eine gute Trennung der Säuren.

Der eigentlich beabsichtigte Effekt, nämlich die Beseitigung der färbenden Verunreinigungen, gelang aber auch auf diese Weise nicht.

Nun wurde versucht, die Entfärbung der Alkyladipinsäuren nach der Abtrennung der Adipinsäure mittels $CHCl_3$-Extraktion durch Vakuum-Destillation zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden 200 g Eindampfrückstand zweimal kalt mit je 200 ccm Chloroform extrahiert. Der Rückstand betrug 70 g = 35 % reine Adipinsäure vom Schmelzpunkt 151° C.

Die chloroformische Lösung der Alkyladipinsäuren wurde zunächst unter Atmosphärendruck eingeengt, dann wurde der Rest des Chloroforms im Vakuum entfernt. Der nunmehr verbleibende Rückstand wurde unter Zuhilfenahme einer Quecksilberpumpe bei 1 mm destilliert. Bei 73° C ging ein intensiv gelb gefärbtes Destillat über, welches nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur flüssig blieb. Oberhalb 100° C bis 200° ging der gesamte übrige Rückstand über, ohne daß ein Haltepunkt des Destillationsthermometers zu beobachten gewesen wäre. Dieses Destillat (125,7 g) erstarrte beim Abkühlen zu einem gut kristallisierenden, nur noch ganz schwach gelblich gefärbten Produkt. 125,7 g = 62,8 %.

Im Destillationskolben blieb ein kohliger Rückstand von 7 g.

001611

Die Voraussetzung für ein Gelingen der Vakuum-Destillation von Alkyladipinsäuren ist: 1) die vorangegangene Abtrennung der Adipinsäure mittels Chloroform-Extraktion, da diese infolge ihres höheren Siedepunktes schwerer destilliert und zur Verkrackung neigt und 2) die Anwendung eines guten Vakuums. Der mit einer guten Wasserstrahlpumpe erzielbare Druck von 10 - 12 mm Hg abs. reicht nicht aus, es muß mindestens 1 mm oder noch darunter erreicht werden, um eine thermische Zersetzung der organischen Substanz zu verhindern.

4) Destillationsanalysen des als Ausgangsmaterial verwandten Cyclohexanol- und SR II-Gemisches.

Um die Vermutung zu bestätigen, daß es sich bei den gelb gefärbten Verunreinigungen der Alkyladipinsäuren um Nitroverbindungen handele, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf im Cyclohexanol oder Alkylanol-Gemisch vorhandene Phenole entstanden sein können, wurden einige vergleichende Siedeanalysen von verschiedenen Ausgangsmaterialien vorgenommen, deren einzelne Fraktionen dann einer Oxydation unterworfen wurden. Als beste Destillationseinrichtung für diesen Zweck hat sich die bekannte Widmer-Kolonne erwiesen. Diese hatte eine Länge von 260 mm und lieferte bei langsamem Destillieren ausgezeichnete Ergebnisse, wie an Hand von Kontroll-Destillationen von Gemischen bekannter Zusammensetzung nachgewiesen wurde. Die in der neusten Literatur empfohlene Feindestillationskolonne von H.Grosse-Oetringhaus (Oel und Kohle 16/35 (1939)599) wurde ebenfalls geprüft, hatte aber den Nachteil, daß sie verhältnismäßig große Substanzmengen erfordert und außerdem einen zu großen Teil der zuletzt übergehenden Fraktion in dem 850 mm langen Dest.-Rohr zurückhält. Die Handhabung der Widmer-Kolonne gestaltete sich wesentlich einfacher und brachte bei einiger Übung und vorsichtigem Destillieren mindestens gleich gute Ergebnisse.

Die Beurteilung der einzelnen Destillationsfraktionen geschah in der Weise, daß diese gesondert mit Salpetersäure oxydiert wurden; dann wurde die Adipinsäure abfiltriert und mit dem salpetersauren Filtrat Kalksalpeterproben hergestellt, deren Färbungen untereinander verglichen wurden.

Bei der Verarbeitung eines aus Phenolöl SRII gewonnenen Anolgemisches wurde z.B. gefunden:

001612

Kolonne:	Einsatz: 724,7 g			Farbe d.Kalksalpeters
1. Fraktion: 97-160° C	14,4 g	=	1,9 %	rein weiß
2. Fraktion: 162-164°C	497,4 g	=	67,0 %	rein weiß
3. Fraktion: 164-171°C	163,2 g	=	22,0 %	schwach gelblich
4. Fraktion: 171-201°C	51,2 g	=	6,9 %	intensiv gelb
Rest:	8,5 g	=	1,1 %	
			98,9 %	

Die aus den Filtraten der Adipinsäure unter Zusatz von Wasser im Vakuum hergestellten Alkyladipinsäuren zeigten bezüglich der Färbung genau das gleiche Bild wie die Kalksalpeterproben.

Damit war die Vermutung bestätigt, daß die um 180° oder höher siedenden phenolischen Verunreinigungen (bezw. deren Hydrierungsprodukte) der Ausgangsmaterialien die Ursache für die Gelbfärbung der Produkte und der Absäuren bilden.

Auf Grund dieser Erkenntnis wurde nun dafür gesorgt, daß die im Betrieb zur Oxydation gelangenden Cyclohexanole und Alkyl-Anole vorher einer Destillation unterworfen wurden. Dadurch wurden die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Herstellung des Kalsalpeters weitestgehend behoben. Ebenso verschwand die intensiv gelbe Farbe der Adipinsäure-Eindampfrückstände. Die Reaktionsprodukte waren normalerweise nur noch ganz schwach gelblich gefärbt.

B. Versuche, die bisher benutzte Rohstoffgrundlage "Phenol" durch "Benzol" zu ersetzen.

Die bisher bekannten Verfahren zur Gewinnung von Adipinsäure gehen im wesentlichen vom Rohstoff Phenol aus, der durch Hydrierung Cyclohexanol liefert. Da Phenol kein billiger Rohstoff ist und außerdem für zahlreiche andere Produktionen benötigt wird, sollte zunächst in Labor-Versuchen die Möglichkeit untersucht werden, unter Vermeidung von Phenol von anderen Verbindungen auszugehen. Als einfachster Weg ergab sich hier die Oxydation von Cyclohexan, evtl. seiner Derivate. Im Verlauf der Beschäftigung mit dem Problem wurden folgende Reaktionsmöglichkeiten untersucht:

1.	2.	3.
Benzol Cyclohexan Adipinsäure	Benzol Nitrobenzol Cyclohexylamin Adipinsäure	Benzol Cyclohexan Cyclohexylchlorid Adipinsäure
4.	**5.**	**6.**
Benzol Cyclohexan Cyclohexylchlorid Cyclohexen Adipinsäure	Benzol Cyclohexan Cyclohexylchlorid Cyclohexen Cyclohexylester Adipinsäure	Benzol Cyclohexan Cyclohexylchlorid Cyclohexen Cyclohexanol Adipinsäure.

1. Versuche, Cyclohexan mit Salpetersäure zu oxydieren.

ratur.

Ziemlich zur gleichen Zeit wurden von Markownikoff (Ann.302 (1898)34) und von Aschan (Ber. 32 (1899)1771) Arbeiten über die Oxydation von Cyclohexan (Hexanaphten) mittels Salpetersäure veröffentlicht. Die Ergebnisse beider Arbeiten sind hinsichtlich der zu erreichenden Adipinsäure-Ausbeuten völlig unbefriedigend. Markownikoff gibt als ergiebigste Methode die Oxydation des Hexanaphtens mit Salpetersäure vom spez.Gewicht 1,235 in zugeschmolzenen Röhren an und erhält dabei 32 % Adipinsäure. Wurde die Oxydation am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ausgeführt, so wurden sechs Volumen Salpetersäure, spez.Gew. 1,510 = 98,10%ig, auf ein Volumen Kohlenwasserstoff angewendet und die Mischung zehn Stunden lang bis zum schwachen Sieden des letzteren erhitzt. Von 20 g KW blieben 3,5 g unverändert; aus den in Reaktion getretenen 16,5 g wurden 3,32 g reine Adipinsäure erhalten, was einer Ausbeute von nur 11,6 % d.Th. entspricht.

Aschan (l.c.) will nun in seiner ein Jahr später veröffentlichten Arbeit die Methode Markownikoffs verbesert und zu einer ergiebigen Darstellungsweise für Adipinsäure ausgearbeitet haben. Er erhitzt den Kohlenwasserstoff mit der 10-fachen Menge Salpetersäure vom spez.Gew. 1,42 = 69%ig während 50-60 Stunden. Die Temperatur wird nicht angegeben. Der Abdampfrückstand wird dann über das Ammoniumsalz der Adipinsäure gereinigt, aus dem durch Ansäuern mit konz. Salzsäure reine Adipinsäure gewonnen wird. Aschan gibt an, auf diese Weise aus 100 g KW 17-18 g Adipinsäure erhalten zu haben. Die Ausbeute wäre demnach nur 10 %.

001614

Oxydations-versuche.

Beim Eintropfen des Cyclohexans in 80° warme Salpetersäure vom spez.Gew. 1,38 war keinerlei Einwirkung der Säure auf den Kohlenwasserstoff festzustellen. Um die Verteilung des Cyclohexans in der Säure zu vergrößern, wurde eine mit "Frittenrohr"-Apparatur bezeichnete Vorrichtung gewählt, die aus einem 50 mm weiten und 650 mm langen Jenaer Glasrohr bestand, an dessen oberen Ende eine 1,5 l fassende, kugelige Erweiterung und darauf ein Rückflußkühler mittels Normalschliff aufgesetzt waren. Am unteren Ende war eine Jenaer Glasfritte Nr. 2 eingeschmolzen und der darunter befindliche, verjüngte Teil des Rohres mit einem T-Stück und Hahn versehen. Auf diese Weise konnte möglicherweise sich bildendes Kondensat abgelassen werden. An das T-Stück war ein nach oben abgebogenes Glasrohr angesetzt, das durch den das gesamte Reaktionsrohr umgebenden Heiz- oder Kühlmantel aus Glas hindurchgeführt danach wagerecht abgebogen und mit einem dreifach tubulierten Rundkolben von 250 ccm verbunden war. Dieser Rundkolben diente zur Vergasung des zu oxydierenden Stoffes. Auf den mittleren Tubus war mittels Normalschliff ein mit einem Hahn versehener Rückflußkühler aufgesetzt. Durch den rechten Außenschliff des Kolbens wurde ein Gaseinleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens eingeführt. Der Rundkolben befand sich in einem geheizten Wasserbade, dessen Temperatur bis nahe an oder auch über den Siedepunkt des zu vergasenden Kohlenwasserstoffs eingestellt wurde. Gleichzeitig wurde ein Stickstoff- oder Kohlensäure-Strom durch den Kolben geleitet, dessen Stärke an der Zahl der in einer Hg-Tauchung auftretenden Gasblasen gemessen wurde.

Während zunächst bei geöffneten Hahn des Rückflußkühlers nur ein sehr geringer Teil des siedenden KW durch den N_2- oder CO_2-Strom mitgeführt wurde, konnte je nach Einstellung der Hahnöffnung die in die Frittenapparatur gelangende Menge des KW geregelt werden. Zwei Drittel der Reaktionsrohr-Höhe war mit angewärmter Salpetersäure gefüllt, die von dem mit Kohlenwasserstoff beladenen Trägergas in feiner Verteilung durchstrichen werden mußte.

So wurden z.B. 700 ccm 62%ige Salpetersäure im Frittenrohr auf 95° C angewärmt. Dann wurden 16 ccm Cyclohexan bei 84° C

001614

...e Oxydations-
...versuche.

Beim Eintropfen des Cyclohexans in 80° warme Salpetersäure vom spez.Gew. 1,38 war keinerlei Einwirkung der Säure auf den Kohlenwasserstoff festzustellen. Um die Verteilung des Cyclohexans in der Säure zu vergrößern, wurde eine mit "Frittenrohr"-Apparatur bezeichnete Vorrichtung gewählt, die aus einem 50 cm weiten und 650 mm langen Jenaer Glasrohr bestand, an dessen oberen Ende eine 1,5 l fassende, kugelige Erweiterung und darauf ein Rückflußkühler mittels Normalschliff aufgesetzt waren. Am unteren Ende war eine Jenaer Glasfritte Nr. 2 eingeschmolzen und der darunter befindliche, verjüngte Teil des Rohres mit einem T-Stück und Hahn versehen. Auf diese Weise konnte möglicherweise sich bildendes Kondensat abgelassen werden. An das T-Stück war ein nach oben abgebogenes Glasrohr angesetzt, das durch den das gesamte Reaktionsrohr umgebenden Heiz- oder Kühlmantel aus Glas hindurchgeführt danach wagerecht abgebogen und mit einem dreifach tubulierten Rundkolben von 250 ccm verbunden war. Dieser Rundkolben diente zur Vergasung des zu oxydierenden Stoffes. Auf den mittleren Tubus war mittels Normalschliff ein mit einem Hahn versehener Rückflußkühler aufgesetzt. Durch den rechten Außenschliff des Kolbens wurde ein Gaseinleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens eingeführt. Der Rundkolben befand sich in einem geheizten Wasserbade, dessen Temperatur bis nahe an oder auch über den Siedepunkt des zu vergasenden Kohlenwasserstoffs eingestellt wurde. Gleichzeitig wurde ein Stickstoff- oder Kohlensäure-Strom durch den Kolben geleitet, dessen Stärke an der Zahl der in einer Hg-Tauchung auftretenden Gasblasen gemessen wurde.

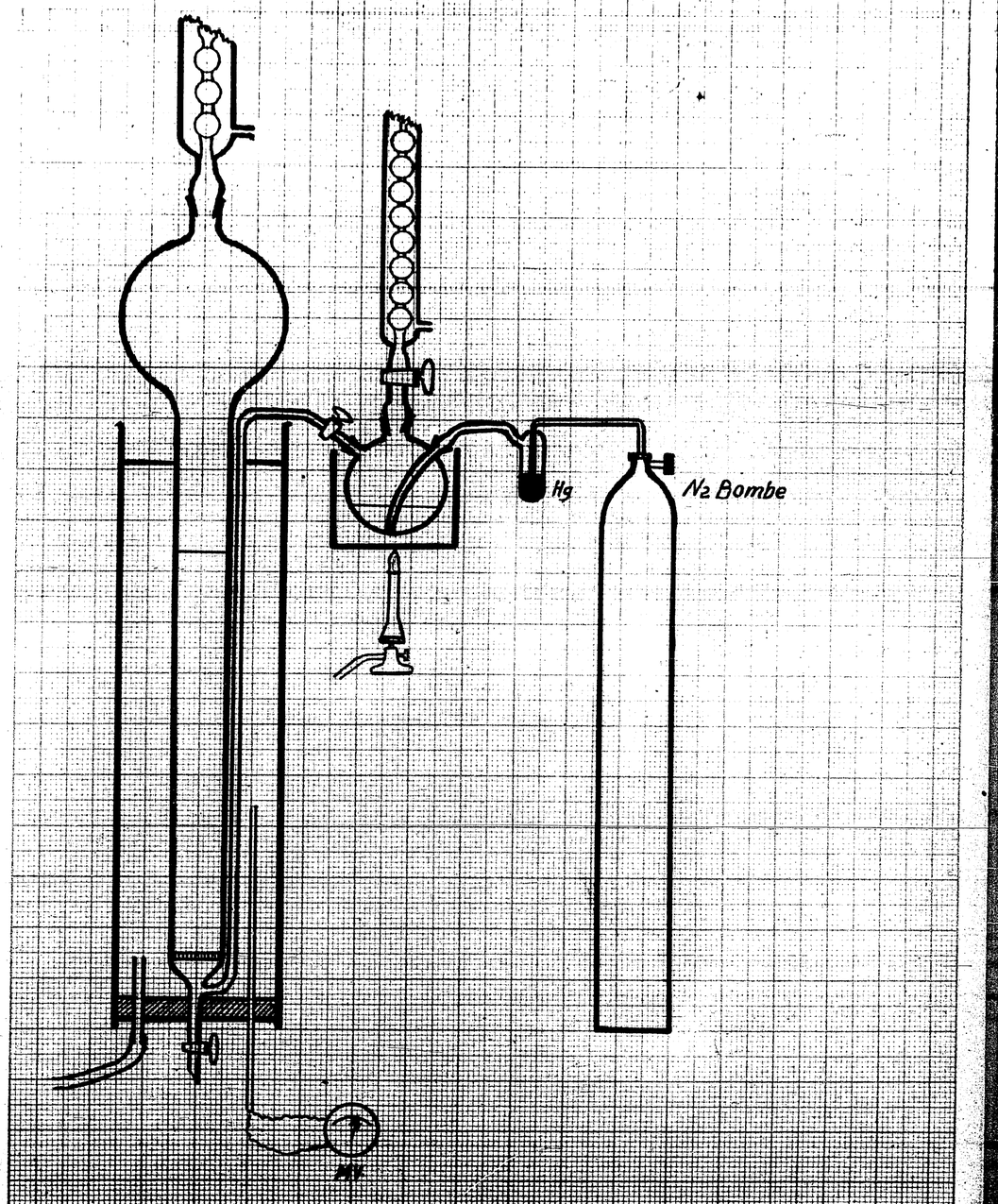
Während zunächst bei geöffneten Hahn des Rückflußkühlers nur ein sehr geringer Teil des siedenden KW durch den N_2- oder CO_2-Strom mitgeführt wurde, konnte je nach Einstellung der Hahnöffnung die in die Frittenapparatur gelangende Menge des KW geregelt werden. Zwei Drittel der Reaktionsrohr-Höhe war mit angewärmter Salpetersäure gefüllt, die von dem mit Kohlenwasserstoff beladenen Trägergas in feiner Verteilung durchstrichen werden mußte.

So wurden z.B. 700 ccm 62%ige Salpetersäure im Frittenrohr auf 95° C angewärmt. Dann wurden 16 ccm Cyclohexan bei 84° C

A 10106.

001615

„Frittenrohr"-Oxydationsapparatur.



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

S.P. 46262.

L.Pl d. 29.8.40 /Dr. Fi/Ha/Im

im N_2-Strom vergast und durch die heiße Säure geleitet. Es trat keine Reaktion ein und das Cyclohexan schied sich nach beendetem Versuch unverändert auf der Salpetersäure ab.

Zusätze von Hg-Salzen, $Fe(NO_3)_3 9H_2O$, V_2O_5, MnO_2 als Katalysatoren blieben ohne Einwirkung. Verschiedene Mengen konz. Schwefelsäure waren ebenfalls nicht in der Lage, eine Reaktion in Gang zu bringen. Selbst die Steigerung der Salpetersäurekonzentration auf 99%ige Säure erbrachte kein befriedigendes Ergebnis. In 600 g 99%ige HNO_3 wurden bei 80° C unter gutem Rühren im Rundkolben 25 ccm Cyclohexan eingetropft. Die Temperatur wurde 3 Stunden lang [illegible] Beim Abkühlen schieden sich 22 ccm nichtumgesetztes Cyclohexan ab. Nach dem Abdampfen der Säure im Vakuum wurden 12 g einer dunkelbraunen, zähen [illegible] erhalten, [illegible] roch und keinerlei adipinsäureähnliche Eigenschaften aufwies.

Sämtliche Versuche hatten gezeigt, daß Cyclohexan gegen Salpetersäure verschiedenster Konzentration außerordentlich beständig ist. Um das Cyclohexanmolekül reaktionsfreudiger zu machen, wurden Substituenten und zwar NH_2, Cl und C_6H_5 eingeführt. Die mit diesen Verbindungen durchgeführten Versuche hatten folgendes Ergebnis:

2.) Oxydation von Cyclohexylamin.

In einen mit Schliffrührer, Eintropftrichter und Rückflußkühler versehenen 500 ccm Rundkolben wurden 280 g 62%ige Salpetersäure vorgelegt. Aus dem Tropftrichter wurden dann unter Rühren der Säure einige Tropfen Cyclohexylamin zugegeben. Dabei trat starke weiße Nebelbildung und erhebliche Wärmeentwicklung ein. Bei schnellem Eintropfen des Amins waren einige Male Flammerscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff an der Kolbenwandung zu beobachten. Durch Verlängerung des Eintropfrohres bis zum Eintauchen in die Säure wurden weitere explosionsartige Zersetzungen vermieden. Trotzdem mußte die Zugabe des Amins noch sehr langsam und vorsichtig erfolgen, um die Neutralisationsreaktion zu mässigen. Nachdem die gesamte Menge von 20 g $C_6H_{11}NH_2$ zugegeben war, wurde die Lösung langsam erhitzt. In Vorversuchen war festgestellt worden, daß die Oxydation des Cyclohexylamins erst bei Temperaturen um 90° C mit ausreichender Geschwindigkeit vonstatten geht. Bei 70° C tritt zwar nach einiger Zeit schwache Stickoxydentwicklung

ein, aber die Reaktion ist bei dieser Temperatur zu träge. Die salpetersaure Cyclohexylamin-Nitrat-Lösung wurde also unter Rühren auf 90° erhitzt, wobei regelmäßig die Stickoxydentwicklung etwa nach 1/2-3/4 stündigem Rühren eintrat. Nach ungefähr 15-20 Stunden ließ die Gasentwicklung merklich nach und beim Abkühlen der Lösung auf 15° C schied sich die entstandene Adipinsäure aus, welche dann abfiltriert, gewogen und analysiert wurde. Im Filtrat wurden der HNO_3-Stickstoffgehalt und durch Phenolphthalein-Titration die organischen Säuren, berechnet als Adipinsäure, bestimmt.

Versuchsergebnisse

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Versuche zusammengestellt. Als auffallendste Erscheinung der Cyclohexylamin-Oxydation [illegible] ergab sich, daß es sehr selten, uns zwei unter völlig gleichen Verhältnissen durchgeführten Versuchen einigermaßen übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Die Ausbeute-Unterschiede lagen bisweilen zwischen 20 und 30 %.

Während bei der Cyclohexanol-Oxydation höhere Temperaturen als 70° C erwiesenermaßen Ausbeuteverminderung verursacht, muß man bei der Oxydation des Cyclohexylamins mindestens 90° wählen, um die Reaktion genügend in Gang halten zu können. Trotzdem sind Reaktionszeiten [illegible] wenigstens 15-20 Stunden nicht zu umgehen, da ein vorzeitiger Abbruch zu wesentlicher Verschlechterung der Ausbeute führt. Diese Reaktionszeiten betragen demnach das 10-fache der für die Anol-Oxydation benötigten.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus lag es nahe, zu vermuten, daß das zuerst gebildete Cyclohexylaminnitrat durch Spuren salpetriger Säure zunächst diazotiert wird; das Diazoniumsalz wird sofort verseift, es bildet sich Cyclohexanol und dieses wird dann durch die Salpetersäure zu Adipinsäure oxydiert. Auf diese Weise läßt sich das langsame Inganghommen der Reaktion erklären, da zunächst in der 62%igen Salpetersäure nur äußerst wenig HNO_2 vorhanden ist, die nach obiger Auffassung der anfangs allein reagierende Teil ist. Mit allmählich fortschreitender Oxydation des Cyclohexanols bildet sich in gleichem Maße weitere salpetrige Säure, sodaß nun größere Mengen des Aminnitrats angegriffen werden können. Diese Auffassung konnte [illegible] bestätigt werden.

daß es gelang, durch Zufügen von 0,5 g Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung des Cyclohexylamins die Reaktion sofort in Gang zu bringen, während ohne diesen Zusatz des $NaNO_2$ mindestens 1/2-3/4 Stunde vergingen, bis die ersten Anzeichen der einsetzenden Oxydation auftraten.

Versuche zur Cyclohexylamin-Oxydation.

Oxydations-Bedingungen	Temperatur in °C	Reakt.Zeit in Stunden	Ausbeute in %
62%ige HNO_3	90-100	35	38
62%ige HNO_3	100	20	46
62%ige HNO_3	100	27	55
62%ige HNO_3 + 0,5 g $NaNO_2$ + V_2O_5	95-100	25	66
62%ige HNO_3 + 15 g $NaNO_2$	98	17	46
62%ige HNO_3 + 3 % N_2O_4 + V_2O_5	100	36	61
62%ige HNO_3 + platiniert. Kugeln	105	20	39
62%ige HNO_3 + 0,5 g $Hg(NO_3)_2$	105	39	43
73%ige HNO_3 ohne Zusatz	95	20	54
78%ige HNO_3 + V_2O_5	90	20	85
78%ige HNO_3 + platiniert. Kugeln	100	22	51
82%ige HNO_3 + V_2O_5	110	26	61 x)
85%ige HNO_3 ohne Zusatz	100	18	55
98%ige HNO_3 " "	10	Explosion	
nach Höchst	(70) (114)	(3,5) (12)	46,6

x) Beim Eintropfen Flammenerscheinung unter Rußbildung !

Sämtliche Versuchsergebnisse beziehen sich auf die Anwendung von

20,0 g $C_6H_{11}NH_2$.

Außer dem Natriumnitrit als Initialreagens wurden noch verschiedene Katalysatoren angewandt, welche bereits beim Cyclohexanol ihren günstigen Einfluß auf die Oxydationsreaktion erwiesen hatten, z.B. MnO_2, V_2O_5, $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2\ H_2O$ und platinierte Porzellankugeln. Diese Katalysatoren bewirkten aber keine Verkürzung der langen Reaktionszeiten, sondern nur eine schwache Erhöhung der Adipinsäureausbeute um ungefähr 5-10 %.

Die Anwendung höherer Säurekonzentration als 62 % brachte eine geringere Verbesserung der Ausbeute als dem Aufwand an stärkerer Säure entsprach. Außerdem wurde das Einbringen des Cyclohexalamins in die stärkere Säure schwieriger. Bei Konzentrationen um 85 % traten einige Male Explosionen auf.

Die außerordentlich langen Reaktionszeiten, ungenügende Ausbeute, mangelnde Reproduzierbarkeit und die Erschwerung, bei Temperaturen über 90° arbeiten zu müssen, waren der Anlaß, die Versuche mit Cyclohexylamin als Ausgangsmaterial abzubrechen.

Die in dem Referat von Höchst vom 28.4.39 über "Adipinsäure aus Cyclohexalamin" von Dr. Hilpert und Dr. Bestian angegebene Arbeitsvorschrift wurde in einigen Versuchen nachgearbeitet, es konnten jedoch die von den Verfassern angegebenen Ausbeuten nicht erreicht werden. Die Höchster Versuche unterscheiden sich von den oben beschriebenen hiesigen dadurch, daß man auf ein Mol zunächst vorgebildetes Cyclohexylaminnitrat 1-2 Mole Natriumnitrit in der Kälte einwirken läßt, dann unter starker Kühlung die zur Oxydation erforderliche Salpetersäure zugibt und schließlich durch nachfolgendes Erhitzen, gegen Ende der Reaktion sogar bis auf Siedetemperatur, die Oxydationsreaktion durchführt. Es sollen 71,2 % d.Th. erreicht werden. Bei der Nacharbeitung wurden nie mehr als 50 % d.Th. erhalten.

Oxydationsversuche mit Cyclohexylchlorid.

Das nach dem Reaktionsschema 3 durch Chlorierung des Cyclohexans leicht darzustellende Monochlorcyclohexan (Cyclohexylchlorid) wurde nur in wenigen, orientierenden Versuchen einer Oxydation mit Salpetersäure unterworfen.

Der Reaktionsverlauf ähnelte dem der Cyclohexylamin-Oxydation, indem die Reaktion ebenfalls erst bei Temperaturen um 90° C in Gang kam. Bei 60 - 70° C war keine Einwirkung festzustellen. Bis zur Beendigung der Stickoxyde-Entwicklung waren gleichfalls Reaktionszeiten von 15 - 20 Stunden für 35 g $C_6H_{11}Cl$ nötig. Die Ausbeute lag bei 20 % d.Th.; in keinem Falle waren bessere Umsätze zu erreichen. In einem abschließenden Versuch wurden in 90 - 100° heiße, 62%ige HNO_3 gleichzeitig Cyclohexan eingetropft und gasförmiges Chlor eingeleitet. Es war keine Reaktion festzustellen, das Chlor verließ die Apparatur unverändert und das Cyclohexan schied sich nach Stillstand des Rührers auf der Salpetersäure ab.

Da das Cyclohexylchlorid nicht nur wegen der Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure, sondern auch wegen der bei Übertragung des Prozeßes in betrieblichen Maßstab zu erwartenden Materialschwierigkeiten als Ausgangsmaterial ungeeignet erschien, wurde das wesentlich aussichtsreichere Cyclohexen herangezogen.

Versuche mit Cyclohexen.

Die direkte Oxydation des Cyclohexens: Cyclohexen läßt sich nach dem D.R.P. 254 473 der B.A.S.F. durch Überleiten von Monochlorcyclohexan über Katalysatoren wie $BaCl_2$ und Al_2O_3 bei Temperaturen von 300 - 400° C oder nach dem russischen Patent Nr. 42 550 vom 30.4.1935 durch Abspaltung von HCl aus Cyclohexylchlorid mittels aktivierter pflanzlicher oder tierischer Kohle darstellen. Bei dem russischen Verfahren sollen Cyclohexen-Ausbeuten bis zu 92,3 % zu erreichen sein.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cyclohexen berichtet Markowmikoff (Ann.302(1898)28), daß "rauchende Säure sehr heftig mit Cyclohexen reagiert. Läßt man das Naphthylen tropfenweise zur Salpetersäure fließen, so wird es explosionsartig oxydiert unter reichlicher Bildung von Stickstoffdioxyd, das mit dem zufließenden Naphthylen eine in Nadeln kristallisierende Verbindung eingeht. Bei mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° mit einem Überschuß von Salpetersäure und darauffolgendem vollständigen Abdampfen der Säure wurde sehr wenig Adipinsäure, in der Hauptsache aber eine sirupartige Substanz erhalten, die leicht in Äther und Wasser löslich war und einen Schmelzpunkt von 137 bis 139° besaß."

001621

Bevor mit der quantitativen Untersuchung der Cyclohexen-Oxydation begonnen wurde, zeigten einige Reagensglas-Versuche das qualitative Verhalten des Olefins gegen Salpetersäure verschiedener Konzentration und Temperatur. Es wurde festgestellt, daß 40%ige, siedende Salpetersäure Cyclohexen nur sehr schwer angreift. 55%ige Säure muß erst auf 70 - 80° erwärmt werden, ehe die Reaktion in Gang kommt. Bei 62%iger HNO_3 genügt eine Vorwärmung auf 55 - 60°. Die Oxydationsreaktion zeigte im Reagensglase folgenden Verlauf: In die auf 60° erwärmte 62%ige HNO_3 wurden einige Tropfen Cyclohexen gegeben, die sich zunächst als helle Schicht auf der Säure vereinigten. Nach kurzer Zeit begannen aus der Grenzfläche Säure / Kohlenwasserstoff einige Gasbläschen aufzusteigen und die C_6H_{10}-Schicht wurde intensiv grün. Die Gasentwicklung verstärkte sich sehr schnell und plötzlich wurden erhebliche Mengen Stickstoffdioxyd ausgestoßen, wobei die grüne Schicht allmählich verschwand. Nach dem Einengen und Abkühlen der salpetersauren Lösung schied sich etwas Adipinsäure aus. Außerdem wurde häufig das Auftreten von gelbbraunen Öltropfen beobachtet, die bei 0° zu einer braunen, schlecht kristallisierenden Masse erstarrten, bei Zimmertemperatur aber wieder flüssig wurden.

ntitative
ersuche.

Bei den im Nachstehenden beschriebenen quantitaven Oxydations-Versuchen wurden auf ein Mol Cyclohexen zehn Mole 62%ige Salpetersäure angewandt. In der bereits beschriebenen Rührapparatur wurden z.B. 184,5 g 62,5%ige HNO_3, der 200 mg V_2O_5 zugesetzt waren, auf 70° erwärmt. Dann wurden 15,0 g Cyclohexen langsam unter Rühren eingetropft. Um die Reaktion nicht zu stürmisch werden zu lassen, mußte das Eintropfen der 15 g C_6H_{10} auf 5/4 Stunden ausgedehnt werden. Die freiwerdende Reaktionswärme wurde durch Kühlung abgeführt. Wenn durch zeitweiliges Nachlassen der Kühlung die Temperatur im Kolben 80° überschritt, zeigte sich im unteren Teil des Kühlers ein intensiv grünes, öliges Destillat, das allmählich unter starker NO_2-Entwicklung verschwand. Nach beendeter Umsetzung wurden beim Abkühlen auf 12° 7,0 g 77%ige Adipinsäure erhalten, In der Mutterlauge befanden sich noch 3,0 g Säure, sodaß insgesamt 8,4 g reine Adipinsäure entstanden waren, was einer Ausbeute von 31,4 % d.Th. entspricht.

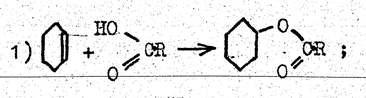
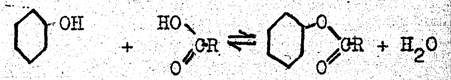
In anderen gleichartigen Versuchen wurden Zusätze von MnO_2, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ und $Hg(NO_3)_2.1/2\ H_2O$ angewandt, die aber keinen merkbaren Einfluß auf den Reaktionsverlauf zeigten. Übereinstimmend wurden bei diesen Versuchen Ausbeuten zwischen 30 und 33 % d.Th.

erhalten. Auch die gasförmige Oxydation des Cyclohexens in der beim Cyclohexan beschriebenen Frittenrohr-Apparatur brachte keine Ausbeuteverbesserung. Es wurden ebenfalls 30 % erhalten. Lediglich die Menge des gelblichen, öligen Nebenproduktes war bei dieser Art der Oxydation wesentlich größer geworden. Auf die Identifizierung dieses, wahrscheinlich eine Nitro- oder Nitroso-Verbindung des Cyclohexens darstellenden Körpers wurde verzichtet. Das Öl war mit frischer, 62%iger, siedender Salpetersäure nicht zu weiterer Reaktion zu veranlassen.

Die direkte Oxydation des Cyclohexens wurde nun fallengelassen und dazu übergegangen, die Oxydierbarkeit von Cyclohexen-Derivaten zu untersuchen. (Ziffer 5 des Reaktionsschemas).

Darstellung und Oxydation der Cyclohexyl-Ester:

"Beim Erhitzen des Cyclohexens mit organischen Säuren auf höhere Temperaturen entstehen die Ester des Cyclohexanols."
(Brunel, Anal.d.Chim.et de Phys. 8 6,215).

1)  ; 2) 

Während die Bildung dieser Cyclohexylester aus Cyclohexanol und Säure eine echte Veresterungsreaktion darstellt, indem Ester und Wasser entstehen, tritt bei ihrer Gewinnung aus Cyclohexen lediglich eine Anlagerung der Säure an die Doppelbindung des Olefins ohne Wasserabspaltung ein. Die entstehenden Ester sind aber in beiden Fällen die gleichen. Wird der auf die eine oder andere Art gewonnene Cyclohexylester in bekannter Weise einer Verseifung unterworfen, entstehen immer dieselben Produkte, nämlich Cyclohexanol und Säure. Aus diesem Grunde war die Annahme berechtigt, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Ester zum Zwecke der Oxydatio zunächst Cyclohexanol frei wird, das dann sofort mit bekannt guter Ausbeute in Adipinsäure umgewandelt wird.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde zuerst die Anlagerungsverbindung der Essigsäure an Cyclohexen, das Cyclohexylazetat herangezogen. Der bequemeren Darstellungsweise wegen wurde der Ester einfach

aus Cyclohexanol und Essigsäureanhydrid hergestellt. Das Rohprodukt wurde rektifiziert. Kp_{17} : 64 - 65° C.

ation des Cy-
oxylazetats.

In 447 g 62%ige HNO_3 (mit wenig V_2O_5 versetzt) wurden bei 75° C 62,5 g reines Cyclohexylazetat eingetropft. Die Reaktion kam sofort in Gang und zeigte einen mit der Anol-Oxydation übereinstimmenden Verlauf. Nach dem Abkühlen auf 12° und Abfiltrieren wurde eine rein weiße Adipinsäure erhalten. 56,22 g Adipinsäure = 87,6 % d.Th. Dieses gute Ergebnis konnte in mehreren Versuchen bestätigt werden, sodaß damit die grundsätzliche Frage, ob sich Cyclohexylester genau so gut wie Cyclohexanol oxydieren lassen, positiv beantwortet war. Als nächste Aufgabe galt es, die in der Literatur angegebenen Herstellungsverfahren der Cycloheylester zu prüfen und gegebenenfalls derart auszubauen, daß befriedigende Ausbeuten mit Sicherheit erhalten werden können.

uche zur Dar-
lung verschiede-
Cyclohexylester.

Die von BRUNEL (l.c.) angegebene Darstellungsmethode schied von vornherein aus, da sie zu geringe Ausbeuten liefert und durch neuere Literaturangaben überholt ist. BRUNEL erhitzt organische Säuren, z.B. Essigsäure, zusammen mit Cyclohexen während 48 Stunden auf 180° bis 230°. Es bilden sich nur sehr kleine Mengen der entsprechenden Ester, "weniger als ein Dreißigstel der theoretischen Mengen". Die in den Berichten 64 (1931)2104 von FRIESE veröffentlichte Vorschrift liefert dagegen eine Ausbeute von 89,9 % d.Th. an Cyclohexylazetat. Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift konnten sogar Ausbeuten von 95,6 % d.Th. erhalten werden.

"In eine Lösung von 16,4 g Cyclohexen und 75 ccm Eisessig werden 12 ccm Schwefelsäure eingetragen, wobei nur schwache Erwärmung stattfindet. Nach dem Stehen über Nacht wird 30 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, die Reaktionslösung in 150 ccm Eiswasser eingegossen und ausgeäthert, der ätherische Auszug von sauren Anteilen mit Natriumkarbonatlösung befreit und der Rückstand nach dem Wegdunsten des Äthers fraktioniert. Zuerst gehen bei 82-84° 5,2 g unverändertes Ausgangsmaterial über, die Hauptfraktion (25,5 g) siedet zwischen 169° und 171° bei 720 mm."

Diese Arbeitsweise wurde nun in mehreren Versuchen hinsichtlich Schwefelsäurekonzentration, Reaktionstemperatur und Reihenfolge der Vorlage und Zugabe variiert. Ebenso wurden andere Katalysatoren

z.B. H_3PO_4, $ZnHPO_4$, rauchende Salzsäure, gasförmige HCl, Trichloressigsäure, $ZnCl_2$ und 70%ige Überchlorsäure angewandt. Alle diese Katalysatoren erwiesen sich als völlig unbrauchbar; allein die Schwefelsäure und nur in Form der 98%igen Säure zeitigte gute Ergebnisse.

Im Band I der "Chemie der Petroleum-Kohlenwasserstoffe" von Ellis (1937), Seite 331, wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Veresterung des Cyclohexens über den Schwefelsäurehalbester verläuft. Das Gesamtbild der mannigfachen Veresterungsversuche in unserem Laboratorium bestätigt diese Annahme durchaus. Die sich daraus ergebenden Folgerungen treten im nachfolgenden Kapitel der Cyclohexen-Hydratisierung noch deutlicher hervor.

Wie bereits erwähnt, hatte sich die Schwefelsäure als einzig brauchbarer Katalysator herausgestellt, und zwar mußte sie bei der Veresterung bezw. Anlagerung organischer Säuren in Form von konzentrierter Säure angewandt werden. Während bei Verwendung von 98%iger H_2SO_4 Ausbeuten von 89-93 % erhalten wurden, gingen diese mit 80%iger H_2SO_4 auf 60,6 % und mit 60%iger Säure auf~ 50 % zurück. Mit dem der steigenden Verdünnung der Schwefelsäure entsprechenden Mehrgehalt an Wasser ging der Prozentsatz an nichtumgesetzten Cyclohexen parallel. Außerdem konnte die Notwendigkeit des von Friese angegebenen Eisessigüberschusses über die zur Esterbildung theoretisch erforderliche Menge bestätigt werden.

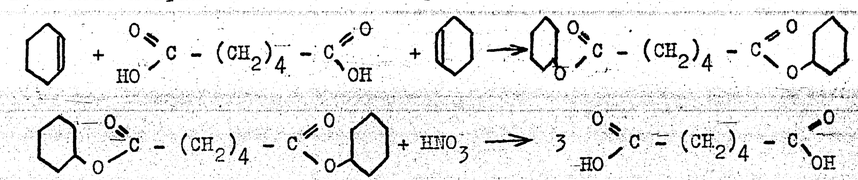
Die Oxydation des Cyclohexylazetats mit Salpetersäure hatte zwar, wie oben beschrieben, ein durchaus befriedigendes Ergebnis betr. der Adipinsäure-Ausbeute gebracht, für die Übertragung des Verfahrens in den technischen Maßstab stellen sich aber zwei wesentliche Mängel heraus: 1). Ist die Aufarbeitung der Absäure zwecks Weiterverwendung der Salpetersäure und die damit verbundene Abtrennung der Essigsäure schwierig und 2.). bedeutet die Notwendigkeit der Verwendung 98%iger Schwefelsäure eine erhebliche Verteuerung des Verfahrens. Während des Versterungsprozesses erleidet die Schwefelsäure eine Verdünnung auf 15 % und müßte dann wieder bis zu 98 % aufkonzentriert werden.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde versucht,

001625

vom Dicyclohexylester der Adipinsäure auszugehen. Bei der Oxydation dieses Produktes war als Endprodukt lediglich eine salpetersaure Adipinsäurelösung zu erwarten. Man benutzt also einen Teil des bei dem Verfahren entstehenden Endproduktes als Hilfe bei der Umsetzung, braucht keine fremden Säuren anzuwenden und ist der Notwendigkeit enthoben, diese in zusätzlichen Arbeitsgängen wieder gewinnen zu müssen.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob sich die Oxydation des Dicyclohexyladipats mit Salpetersäure ebenso gut durchführen ließ wie die des Cyclohexylazetats. Aus einem Mol Ester waren theoretisch drei Mole Adipinsäure zu erwarten gemäß den Umsetzungsgleichungen:



(Molgew. 310).

40 g reiner destillierter, aus Cyclohexanol und Adipinsäure hergestellter Dicyclohexylester der Adipinsäure wurden mit 211 g 62%iger HNO_3 (Molverhältnis 1 : 8) bei 70° oxydiert.

Erhalten: 49,02 g Adipinsäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 150° C besaß.

Ausbeute demnach: 87 % d. Th.

Versuche zur Darstellung der Cyclohexyl-Adipinsäure-Ester.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß ohne die Mitwirkung von Schwefelsäure eine Anlagerung von Adipinsäure an Cyclohexen auch bei längerer Umsetzungsdauer weder bei Zimmertemperatur noch bei höheren Temperaturen zu erreichen ist.

Die weiteren Versuche wurden zunächst in Anlehnung an die bei der Cyclohexen-Bisessig-Anlagerung bewährten Versuchsbedingungen mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator vorgenommen. In 30 g 98%iger H_2SO_4 wurden 70 g in der Achatschale feinst gepulverte Adipinsäure suspendiert und in diese Suspension unter gutem Rühren 70 g Cyclo-

001626

hexen eingetropft. Darauf wurde das Gemisch bei 80° während 22 Stunden gerührt, dann abkühlen gelassen, die nicht umgesetzte Adipinsäure abfiltriert und das Filtrat in Eiswasser gegossen. Nach dem Ausäthern der wässerigen Schicht wurde die ätherische Lösung mit $MgSO_4$ getrocknet und der Äther sowie das nichtumgesetzte Cyclohexen abdestilliert. Auf diese Weise wurde ein dunkelgefärbter Rohesterrückstand von 80,0 g, der aus Cyclohexen-Polymerisat und Dicyclohexyladipat bestand, erhalten. Zur Feststellung des Estergehaltes wurde nun nicht etwa der bei jedem der zahlreichen Veresterungsversuche anfallenden Rohesterrückstände im Vakuum destilliert, sondern der wesentlich einfacheren Oxydations-Ausbeute-Bestimmung der Vorzug gegeben. Ein aliquoter Teil des Rohesters wurde mit 62%iger Salpetersäure oxydiert, von der erhaltenen Adipinsäure die im Ester bereits eingeführte Menge Adipinsäure abgezogen und aus der restlichen Säuremenge die Ausbeute in Bezug auf das zur Veresterung angewandte Cyclohexen berechnet.

So lieferte der oben angegebene Veresterungsversuch eine Ausbeute von nur 25 % d.Th., d.h. wenn man die Oxydationsausbeute zu 87 % ansetzt, wären demnach nur 29 % des angewandten Cyclohexens in den Ester übergeführt worden, 10 % waren nicht umgesetzt und 61 % wurden polymerisiert. In den zahlreichen folgenden Versuchen wurden die Schwefelsäure-Konzentration, die Reaktionstemperatur und die Reihenfolge der Substanzenzugabe variiert. Die dabei erreichten Ausbeuten an Adipinsäure, bezogen auf das eingesetzte Cyclohexen, betrugen im günstigsten Falle nur 42 % d.Th. Die angewandte H_2SO_4-Konzentration war 54 %, die Umsetzungstemperatur 78 - 80° und die Rührdauer 15 Stunden. Der Zusatz von $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 als Katalysatoren, die sich sonst bei Veresterungen im allgemeinen bewährt haben, erbrachten keine Verbesserung.

Schließlich wurde die Anlagerung des Cyclohexens an Adipinsäure unter Druck versucht, indem unter Verwendung von festen Katalysatoren, wie 80%ige Phosphorsäure auf Asbest oder $ZnHPO_4$, die Umsetzung im Rührautoklaven bei 180° C und 7-8 atü ausgeführt wurde. Die hierbei erzielten Ausbeuten betrugen jedoch nur 10 % und weniger, sodaß die Anlagerungsversuche zurückgestellt wurden. Als letzte Möglichkeit der Gewinnung von Adipinsäuren aus Cyclohexan wurden dann Versuche aufgenommen, durch Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol zu gelangen, Ziffer 6 des Reaktionsschemas.

001627

Versuche zur Darstellung von Cyclohexanol durch Hydratisierung von Cyclohexen.

Die technische Darstellung des Cyclohexanols wird gewöhnlich durch Hydrieren von Carbolsäure über Nickelkontakten vorgenommen. Die weitere Möglichkeit, nämlich durch Anlagerung von Wasser an Cyclohexen zum Cyclohexanol zu gelangen, ist zwar in der Patentliteratur bereits beschrieben, die betreffenden Verfahren haben jedoch in der Technik noch keinen Eingang gefunden.

Der Grund dafür mag in den hierbei erreichten, maximalen Ausbeuten von nur 65 - 75 % d.Th. liegen. Bei der an sich bekannten Anlagerung von Wasser an Olefine unter der Mitwirkung von Schwefelsäure bestimmter Konzentration wird die Anwendung von komplexen Schwermetallverbindungen oder die Innehaltung bestimmter Temperaturen als patentbegründendes Merkmal angegeben. Bei der Nacharbeitung dieser Patente wurden in mehreren Versuchen Ausbeuten von nur 60 bis höchstens 65 % d.Th. erhalten.

Die Schwierigkeit der zu lösenden Aufgabe bestand darin, unter weitestgehender Zurückdrängung der Polymerisation des Cyclohexens solche Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen die der Hydratisierung des Cyclohexens entgegenlaufende Reaktion der Wasserabspaltung aus dem gebildeten Cyclohexanol vermieden wird; durch konzentrierte Schwefelsäure oder andere wasserentziehende Mittel kann Cyclohexen sehr leicht aus Cyclohexanol gewonnen werden. Es war demnach anzunehmen, daß ein eng begrenztes Temperatur- und Konzentrationsgebiet bestehen müßte, in dem die Hydratisierungsreaktion vorherrscht.

Die Versuchsanordnung und Arbeitsweise war folgende:

In einen mit Schliffrührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurde eine gewisse Menge Schwefelsäure bekannter Konzentration vorgelegt; dann wurde unter gutem Rühren der Säure eine gewogene Menge Cyclohexen aus dem Tropftrichter langsam eingetropft. Nach der Absorption der ersten Cyclohexentropfen trat eine allmählich intensiver werdende Rotfärbung der Säure auf, die mehr oder weniger rasch, je nach den Versuchsbedingungen, in braun und schließlich fast in schwarz überging. Gleichzeitig erwärmte sich der

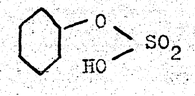
001628

Kolbeninhalt erheblich, sodaß zur Einhaltung bestimmter Reaktionstemperaturen gekühlt werden mußte. Bei Temperaturen über 50° C färbte sich die Masse wesentlich schneller dunkel und, was sich später herausstellte, die Polymerisation des Cyclohexens erreichte damit höhere Werte als bei niederen Temperaturen. Die Geschwindigkeit der Dunkelfärbung sowie ihre Intensität konnten als visuelles Maß für die Cyclohexen-Polymerisation und damit für die Beurteilung eines Versuches dienen, während er noch im Gange war.

Nach Beendigung des Eintropfens des Cyclohexens wurde die Rührung des nun dunkel und viskos gewordenen Reaktionsproduktes noch eine Weile bei Zimmertemperatur fortgesetzt; dann wurde die Masse unter Rühren langsam in eine bestimmte Menge Eiswasser eingegossen und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei destillierten Cyclohexanol, Wasser und nichtumgesetztes Cyclohexen über. Im Rückstand blieb eine ölige, dunkelgefärbte Cyclohexen-Polymerisat-Schicht, die auf der verdünnten Schwefelsäure schwamm und beim Erkalten zu einer zähen, gummiartigen Masse erstarrte.

Aus dem Destillat wurde im Scheidetrichter das wässerige Kondensat abgetrennt, das mit Äther gesondert extrahiert wurde. Nach der Vereinigung dieses ätherischen Auszuges mit der Cyclohexanol-Cyclohexen-Schicht wurde die gesamte Lösung in der Widmer-Kolonne fraktioniert.

In den ersten Versuchen wurde zunächst die optimale Schwefelsäurekonzentration bestimmt. Es zeigte sich, daß nur bei Verwendung von 80%iger H_2SO_4 relativ gute Ausbeuten zu erzielen waren. Höhere Konzentration verursachte stärkere Polymerisation und bei Konzentrationen unter 75 % wurde der Prozentsatz der nichtumgesetzten Cyclohexens größer. Bezüglich der anzuwendenden Menge 80%iger H_2SO_4 wurde festgestellt, daß die zur Bildung des H_2SO_4-Halbesters



theoretisch notwendige Menge genügte.

001629

Unter diesen Bedingungen wurden folgende Durchschnittswerte erhalten: Anolausbeute ~ 50 %, nichtumgesetztes C_6H_{10} ~ 20 % und Polymerisationsverlust ~ 30 %.

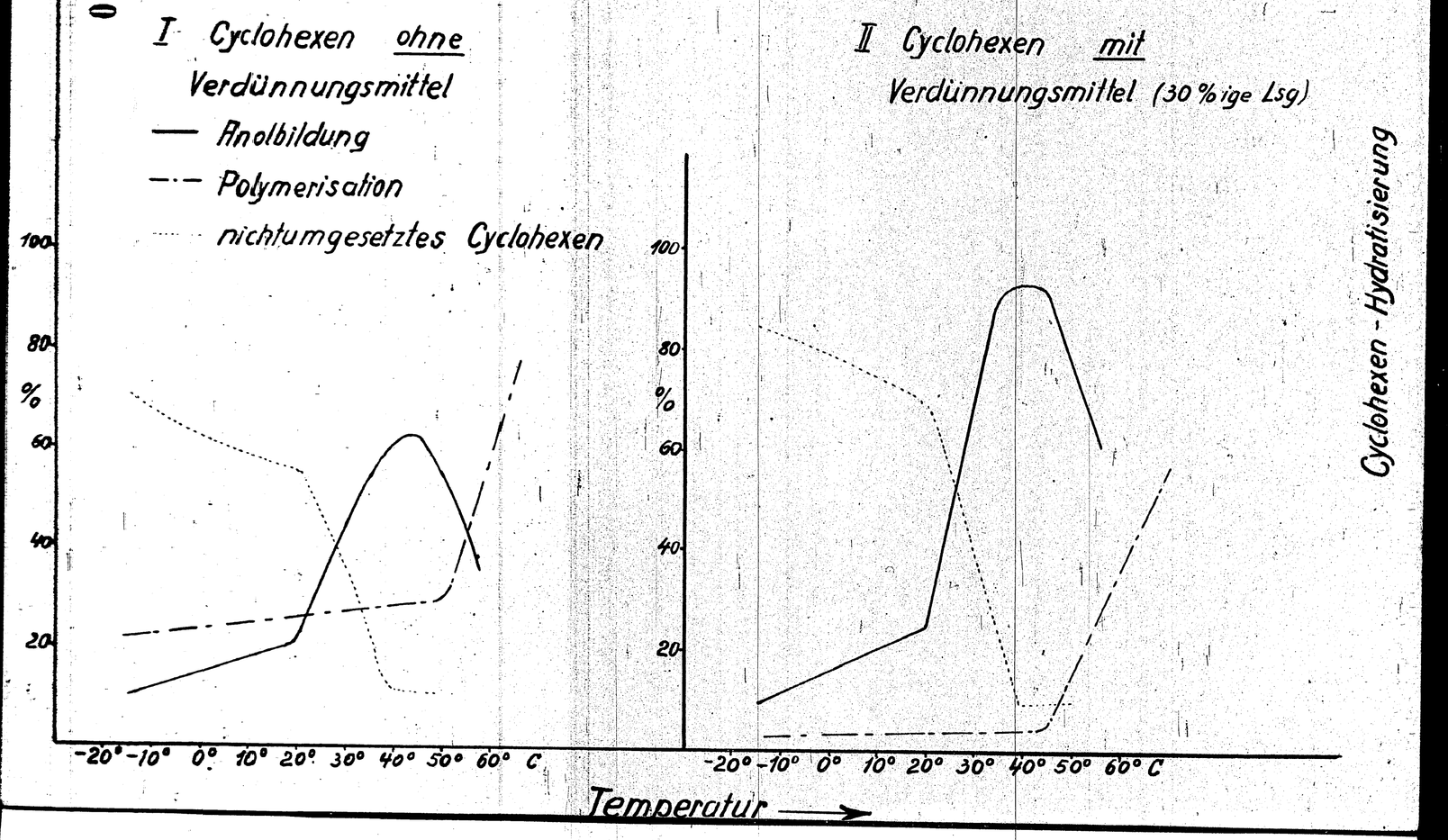
Zur Feststellung des Einflusses der Wasserdampfdestillation auf die Anolbildung wurden einige Destillationen unter vermindertem Druck durchgeführt, z.B. bei 630 mm Hg und 60° C. Der Umsatz des Cyclohexens ging hierbei auf 30 % zurück. Anscheinend genügte die Temperatur von 60° nicht, um die Zerlegung des Halbesters in Cyclohexanol und verdünnte Schwefelsäure zu bewirken. Da die Esterbildung unter erheblicher Wärmeentwicklung verläuft, muß die Aufspaltungsreaktion des Esters eine endotherme Reaktion sein. Zur Feststellung der erforderlichen Temperatur wurde der Halbester mit einer genügenden Menge Wasser nur auf 60 und 80° C erwärmt, dann mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung fraktioniert. Lediglich 20-30 % des Cyclohexens waren auf diese Weise in Anol überzuführen. Ebenso lieferte die direkte Destillation des mit Wasser verdünnten Reaktionsproduktes sehr schlechte Ausbeuten, da in diesem Falle die Schwefelsäure auf die organische Substanz zersetzend einwirkte, wobei erhebliche Mengen SO_2 entwichen und die Lösung eine grünschwarze Farbe annahm. Daraus ergab sich, daß die Wasserdampfdestillation zur vollständigen Zerlegung des Esters unbedingt nötig ist.

Die folgenden W-Dampf-Destillationen wurden wieder unter Atmosphärendruck vorgenommen, wobei der W-Dampf überhitzt wurde. Die Menge des gebildeten Anols erreichte nun die frühere Höhe von 60-65 %, der Polymerisationsverlust ging etwas zurück, betrug jedoch immer noch ~ 20 % des angewandten Cyclohexens.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse ließen vermuten, daß die Ursache für die Cyclohexen-Verluste bezw. den schlechten Umsatz zu Anol nicht bei der Wasserdampfdestillation zu suchen sei, indem möglicherweise die rückläufige Reaktion der Wasserabspaltung aus dem gebildeten Anol unter der Einwirkung der Schwefelsäure und der hohen Temperatur eintritt, sondern daß die Versuchsbedingungen bei der Herstellung des Halbesters von ausschlaggebender Bedeutung seien.

001630

Polymerisation, Anolbildung und Cyclohexen-Rückstand in Abhängigkeit von der Temperatur



Um den Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation des Cyclohexens festzustellen, wurde bei einigen Versuchen die Herstellung des Halbesters bei 0° und -15° C vorgenommen. Auch bei diesen niedrigen Temperaturen trat die Verfärbung der Lösung mit derselben Schnelligkeit ein wie bei höheren. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit, mit der das Cyclohexen von der Schwefelsäure absorbiert wurde, erheblich absank, sodaß längere Umsetzungszeiten notwendig wurden.

Die ungefähre Abhängigkeit der Polymerisation und der Anolbildung von der Temperatur ist aus nebenstehender Darstellung zu ersehen. Danach erscheint als günstigstes Temperaturgebiet 35-45° C.

Entsprechend dem Anstieg der Reaktionstemperatur über 45° wuchs der Polymerisationsverlust; unter 45° war er ziemlich konstant.

Die Menge des nichtumgesetzten Cyclohexens stieg dagegen mit fallender Temperatur an.

Daraus ergab sich, daß die Temperatur nicht der allein ausschlaggebende Faktor für die Polymerisation des Cyclohexens zu sein schien. Es wurde daher versucht, durch Änderung der physikalischen Bedingungen die Polymerisation bereits bei der Herstellung des Halbesters zu beeinflußen. Durch intensiveres Rühren konnte eine Verminderung des Polymerisationsverlustes um ~ 5 % erreicht werden. Durch Zusatz von Emulgatoren wie Nepasinsulfosäure und Ähnl. wurde die Herstellung einer Schwefelsäure-Cyclohexen-Emulsion versucht. Die geringe Beständigkeit der anfänglich entstehenden Emulsion, verursacht durch die 80%ige Säure und die erhöhte Temperatur, ließ den gewünschten Effekt nicht eintreten. Wurde dagegen zunächst aus Cyclohexen + Emulgator und einer geringen Menge Wasser eine gute Emulsion hergestellt, die dann in die entsprechend zur Bildung des Halbesters erforderliche Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetropft wurde, so blieb die Emulsion eine zeitlang erhalten, die schwächere Polymerisation machte sich in einer helleren Farbe des Reaktionsproduktes bemerkbar und die auf diese Weise erzielbaren Ergebnisse werden am besten durch nachfolgend geschilderten Versuch veranschaulicht:

80 g Cyclohexen wurden mit 1 ccm Hepanisulfosäure versetzt; zu dieser Lösung wurde unter gutem Rühren 30 ccm Wasser gegeben, wobei eine weiße Emulsion entstand. Innerhalb 1 Stunde wurden dann 100 g konz. Schwefelsäure zugetropft, das Reaktionsprodukt ½ Stunde weitergerührt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde die rotbraune Lösung auf 300 g Eis gegossen und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Nach der Abtrennung des wässerigen Kondensats wurde dieses im Scheidetrichter mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ fraktioniert. Das hierbei anfallende Cyclohexanol wurde mit dem bei der fraktionierten Destillation der Kohlenwasserstoffschicht erhaltenen Anol vereinigt und gewogen. Der bei 83° übergehende Vorlauf bestand aus nichtumgesetztem Cyclohexen.

D e f i n i t i o n e n.

1.) Umsatz = 100 % - % nichtumgesetztes Cyclohexen

2.) Anol-Ausbeute = Anolbildung in % vom eingesetzten Cyclohexen

3.) Anolbildung = % Anol aus umgesetztem Cyclohexen

4.) Polymerisation = Umsatz - Anolausbeute.

Es wurden erhalten:

53,6 g Anol und 22,0 g Cyclohexen = 27,5% nichtumgesetztes C_6H_{10}.

Der Umsatz beträgt also 72,5 %; d.h. 58,0 g C_6H_{10} umgesetzt, die theoretisch 70,8 g Anol ergeben müßten; da nur 53,6 g Anol erhalten wurden, beträgt die Anolbildung 75,7 %.

Die insgesamt eingesetzten 80 g Cyclohexen ergeben theoretisch 97,5 g Anol.

Die Anolausbeute ist demnach: 55 %.

Der durch Polymerisation bedingte Verlust errechnet sich aus der Differenz zwischen Umsatz und Anolausbeute:

Umsatz:	72,5 %
- Anol-Ausbeute:	55,0 %
	17,5 % = Polymerisationsverlust.

001633

Eine derartige Arbeitsweise, nämlich die Aufteilung der erforderlichen 80%igen H_2SO_4 in 98%ige Säure und Wasser, welche zur Herstellung der Emulsion benötigt wurde, brachte aber den großen Nachteil, daß die nach der Wasserdampfdestillation auf ungefähr 25 - 30 % verdünnte Schwefelsäure nun nicht mehr auf 80 %, sondern auf 98 % konzentriert werden mußte. Das bedeutet einen erheblichen Wärmeaufwand an Dämpfen.

Aus diesem Grunde wurden die folgenden Versuche wieder mit 80%iger Säure ohne Emulgator durchgeführt, wobei anstelle des Emulgators ein gegen Schwefelsäure beständiges aliphatisches oder aromatisches Lösungsmittel verwendet wurde, welches den Zweck hatte, das Cyclohexen nur in verdünnter Form mit der Schwefelsäure reagieren zu lassen.

Wie aus dem eingangs gezeigten Reaktionsschema Nr. 6 ersichtlich ist, wird zur Gewinnung des Cyclohexens Cyclohexan als Zwischenprodukt benötigt. Da es vorteilhaft ist, die Chlorierung des Cyclohexans nur bis zu einer verdünnten Cyclohexylchlorid-Lösung zu treiben, um die Entstehung höher gechlorter Produkte zu vermeiden, kann durch fraktionierte Destillation eine Cyclohexylchlorid-Cyclohexan-Lösung beliebiger Konzentration hergestellt werden, die nach der Abspaltung des Chlorwasserstoffs dann eine Lösung von Cyclohexen in Cyclohexan gleicher oder ähnlicher Konzentration ergibt.

Es lag also nahe, Cyclohexan als Verdünnungsmittel anzuwenden. Cyclohexan erwies sich im Gegensatz zu Toluol, Xylol, Benzol und Benzin als für diesen Zweck ausgezeichnet, da es keinerlei Reaktionen mit der Schwefelsäure eingeht.

Die folgenden Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, daß die Cyclohexen-Cyclohexan-Lösung (im folgenden kurz mit KW-Lsg. bezeichnet) verschiedener Konzentration in einem cylindrischen, mit Stufenrührer versehenen Gefäß vorgelegt und auf mindestens 30° C vorgewärmt wurde; dann wurde die zur Halbesterbildung theoretisch erforderliche Menge 80%iger Schwefelsäure unter intensivem Rühren zugetropft. Unter Wärmeentwicklung ging nun die Halbesterbildung vor sich, wobei das Reaktionsprodukt eine braunrote Farbe annahm und viskos wurde. Nach beendetem Zusatz der Schwefelsäure wurde noch einige Zeit weiter gerührt.

001634

Bei Verwendung von KW-Lösungen von > 70 % C_6H_{10} in C_6H_{12} war das Reaktionsprodukt eine beständige, viskose Emulsion; bei Konzentrationen von <70 % trat nach beendetem Rühren Abtrennung der KW-Schicht ein. Beide Schichten wurden in Eiswasser gegossen und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die weitere Aufarbeitung war nun genau dieselbe wie die bereits oben beschriebene. Bei der Wasserdampfdestillation im Laboratorium fiel ungefähr das 10-12fache Volumen des Anols an wässerigem Kondensat an. Durch die Extraktion mit Äther wurde im Mittel 12 % des gesamten gebildeten Anols aus dem wässerigem Kondensat gewonnen.

Da die Siedepunkte des Cyclohexans (Kp80°) und Cyclohexens (Kp82°) nur um 2° auseinanderliegen, wurde bei der Fraktionierung der KW-Schicht eine zwischen 75 und 82° übergehende Fraktion erhalten, die etwas Wasser, Cyclohexan und das nichtumgesetzte Cyclohexen enthielt. Letzteres wurde durch Titration mit Kaliumbromatlösung bestimmt.

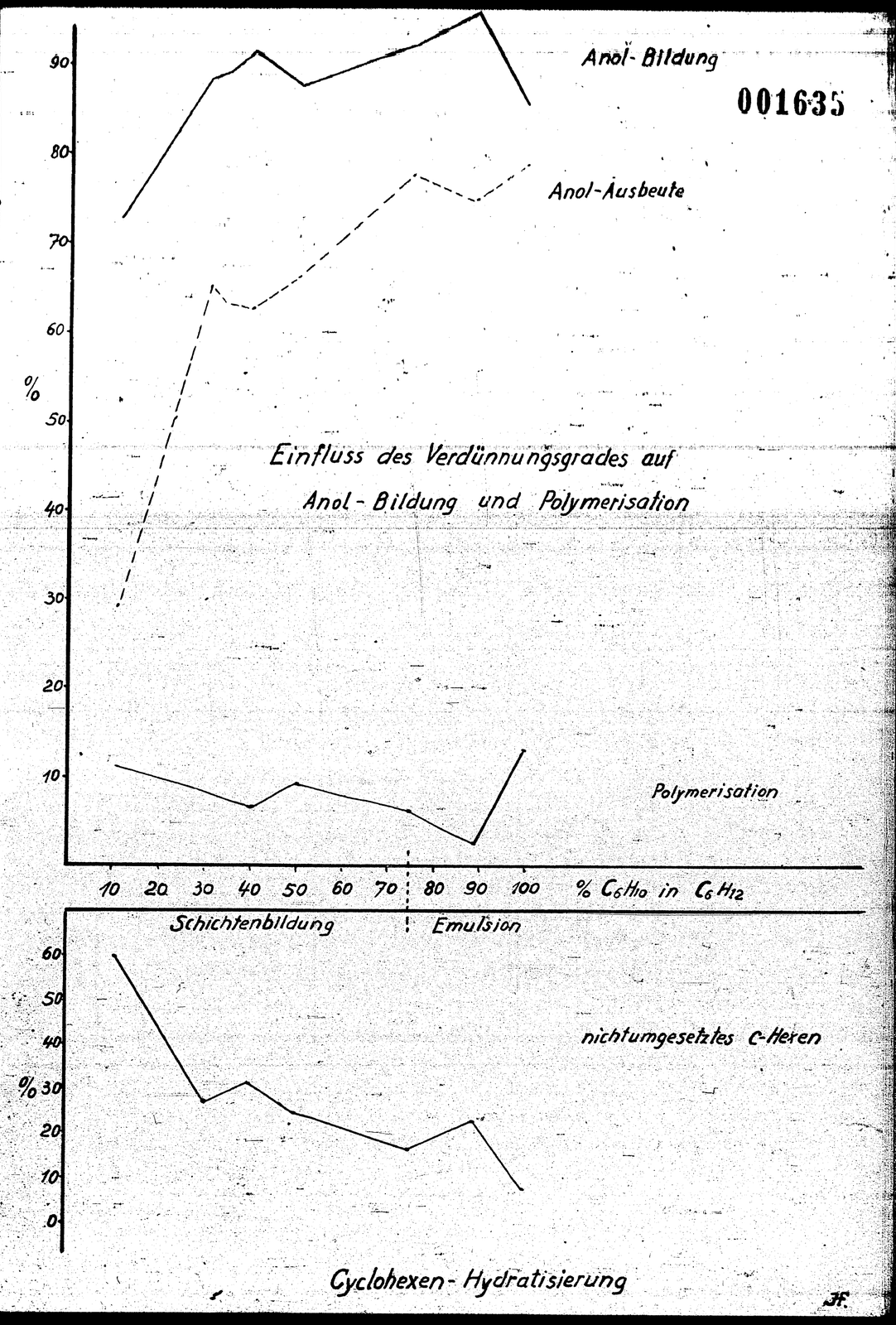
Versuche zur Aufklärung der Veresterungsreaktion.

Bei den zahlreichen folgenden Versuchen wurden die Reaktionstemperatur und der Verdünnungsgrad der Cyclohexen-Cyclohexan-Lösung variiert. Die Ergebnisse sind aus den anliegenden graphischen Darstellungen zu ersehen. Es zeigte sich, daß auch hier die bereits vorher gemachte Erfahrung bestätigt wurde, daß die Reaktionstemperatur zwischen 30 und 40° liegen muß, um eine genügend schnelle und vollständige Reaktion mit der Schwefelsäure zu erreichen.

Bei tieferen Temperaturen steigt die Menge des nichtumgesetzten Cyclohexens an, während bei Temperaturen über 40° die Polymerisation in den Vordergrund tritt. Letztere besitzt bis zu 35° einen ziemlich konstanten Wert, sodaß die Durchführung der Halbesterbildung bei tieferen Temperaturen und entsprechend längeren Umsetzungszeiten keinen Vorteil bringt.

Bezüglich der günstigsten Konzentration der KW-Lsg. ist aus dem Schaubild zu ersehen, daß Lösungen zwischen 80 und 90 % Cyclohexen im Cyclohexan beste Ergebnisse zeigen. Der Umsatz beträgt 78 %, die Anolbildung 95 %. 22 % des angewandten Cyclohexens werden zurückgewonnen, während 3 % in Polymerisat übergehen.

001635


Anol- Bildung
Anol-Ausbeute
%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Einfluss des Verdünnungsgrades auf
Anol - Bildung und Polymerisation
Polymerisation
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 % C6H10 in C6H12
Schichtenbildung
Emulsion
60
50
40
%30
20
10
0
nichtumgesetztes C-Hexen
Cyclohexen - Hydratisierung

Abhängigkeit des Umsatzes, der Anol-Ausbeute, Polymerisation und der Anolbildung von der Konzentration der Kohlenwasserstoff-Lösung

Vers. Nr.	Konz. der KW-Lsg. %	nichtumgesetztes C_6H_{10} %	Umsatz %	Anol-Ausbeute %	Polymerisat %	Anolbildg. %
163	100	7,0	92,2	78,9	13,3	85,6
180 B	89	22,55	77,5	74,8	2,65	96,4
162 a	75,4	17,14	84	77,7	6,16	92,6
160	50	24,25	75,8	67,4	9,35	87,8
175 b	40,6	31	69	62,5	6,5	91,6
153	34	29	71	63,3	7,7	89,3
158	31	26,8	73,3	65,0	8,25	88,8
154 b	11	59,9	40	29,1	11,0	72,6

Es war noch von Interesse festzustellen, ob bei Anwendung stärker verdünnter KW-Lösungen, die nach beendetem Umsatz mit der Schwefelsäure bez. Halbesterlösung zwei Schichten bilden, eine Abtrennung der restlichen KW-Schicht und alleinige W-Dampfdestillation der Halbesterschicht zu einer Verminderung der Anolausbeuten führt. Letzteres war der Fall. So ging z.B. bei Anwendung einer 32%igen KW-Lsg., Abtrennung der restlichen KW-Schicht und alleinigen W-Dampfdestillation der Halbesterlösung der Umsatz von normalerweise 65% auf 57% zurück. Es wurde nun angenommen, daß ein kleiner Teil des Cyclohexens als Schwefelsäure-Diester vorliegen möge, der in der KW-Schicht infolge Fehlens einer freien OH-Gruppe wesentlich löslicher sein muß als etwa der Halbester.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die KW-Lösung zur Entfernung der freien Schwefelsäure mehrmals mit Natriumbikarbonat-Lsg. gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Aus dem durch Verbrennungsanalyse ermittelten Schwefelwert wurde der Gehalt an Diester und aus diesem die entsprechende Menge Cyclohexen bezw. Anol errechnet. Es ergab sich, daß bei einer 33%igen KW-Lsg. nach dem Umsatz ungefähr 5 - 6 % des angewandten Cyclohexens als Diester in der restlichen KW-Schicht vorliegen. Bei Abtrennung der Schicht vor der Wasserdampfdestillation wird demnach der Diester der Verseifung entzogen, es muß also zwangsläufig eine Umsatz- bezw. Anolbildungs-Verminderung um mindestens 5 % eintreten.

001637

Wie bereits oben erwähnt, werden die besten Ausbeuten mit 88-90%igen KW-Lösungen erhalten. Bei derartigen Konzentrationen findet nach beendeter Halbesterbildung keine sofortige Abtrennung der Cyclohexanschicht von der Halbesterlsg. statt.

Zur Feststellung des Umsatzes, d.h. wieweit das eingesetzte Cyclohexen in den Halbester bezw. Diester übergeführt wird, wurde eine mit 89%iger KW-Lösung hergestellte Halbesterlösung mehrmals mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Die erhaltenen Cyclohexan-Lösungen wurden vereinigt und zur Entfernung freier Schwefelsäure und der schwefligen Säure mit Natriumbikarbonat-Lösung gewaschen. Die Titration mit Kaliumbromat ergab einen Cyclohexen-Gehalt, der 2 % des eingesetzten C_6H_{10} entsprach. Mithin waren 98% in den Halb- bezw. Diester übergeführt worden.

Die vom nichtumgesetzten Cyclohexen befreite Halbester-Lsg. wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 20 % des eingesetzten Cyclohexens zurückerhalten wurden.

Der Umsatz war demnach von 98 % nach der Halbester-Bildung auf 78 % nach der Verseifung zurückgegangen.

Als Erklärung dieser Erscheinung sind zwei Möglichkeiten denkbar:

1.) Rückläufiger Zerfall des Cyclohexylesters in Cyclohexen und Schwefelsäure oder

2.) Wasserabspaltende Wirkung der Schwefelsäure auf bereits gebildetes Anol.

Im Modellversuch wurde daher eine den Verhältnissen der Labor-Wasserdampfdestillation entsprechende Menge reines Anol mit 27%iger Schwefelsäure mit W-Dampf destilliert. Hierbei wurden ungefähr 5 % des Anols in Cyclohexen übergeführt. In den vorangegangenen Versuchen wird bei der Verseifung des Halbesters zwar die vierfache Menge an Cyclohexen gegenüber dem Modellversuch frei, man kann jedoch annehmen, daß das in statu nascendi freiwerdende Anol reaktionsfähiger ist und leichter der wasserabspaltenden Wirkung der Schwefelsäure unterliegt.

001638

Um während der Verseifung die unerwünschte Nebenwirkung der freiwerdenden Schwefelsäure zu verhindern, wurde die mit Wasser verdünnte Halbester-Lsg. vor der Verseifung mit Wasserdampf mit NH_3-Wasser, Ammonbikarbonat, Kaliumazetat oder Kalilauge unter guter Kühlung in dem Maße versetzt, daß die gesamte freiwerdende Säure neutralisiert wurde. Sämtliche alkalischen Zusätze führten jedoch zu einer Herabsetzung der Anolausbeute um etwa 30 %. Beim Eindampfen der mit W-Dampf ausgeblasenen Lösung wurde neben dem schwefelsauren Alkalisalz stets das entsprechende Alkalisalz des sauren Esters gefunden, das nicht wasserdampfflüchtig ist und daher die Ausbeuteverminderung hervorruft. Der Zusatz neutralisierender Substanzen wurde daher aufgegeben.

Untersuchung von Lösungsmitteln auf die Verseifungsreaktion.

Bei weiteren Verseifungsversuchen wurde der Einfluß von Lösungsmittelzusätzen zur Halbesterlösung auf die Verseifungsreaktion untersucht.

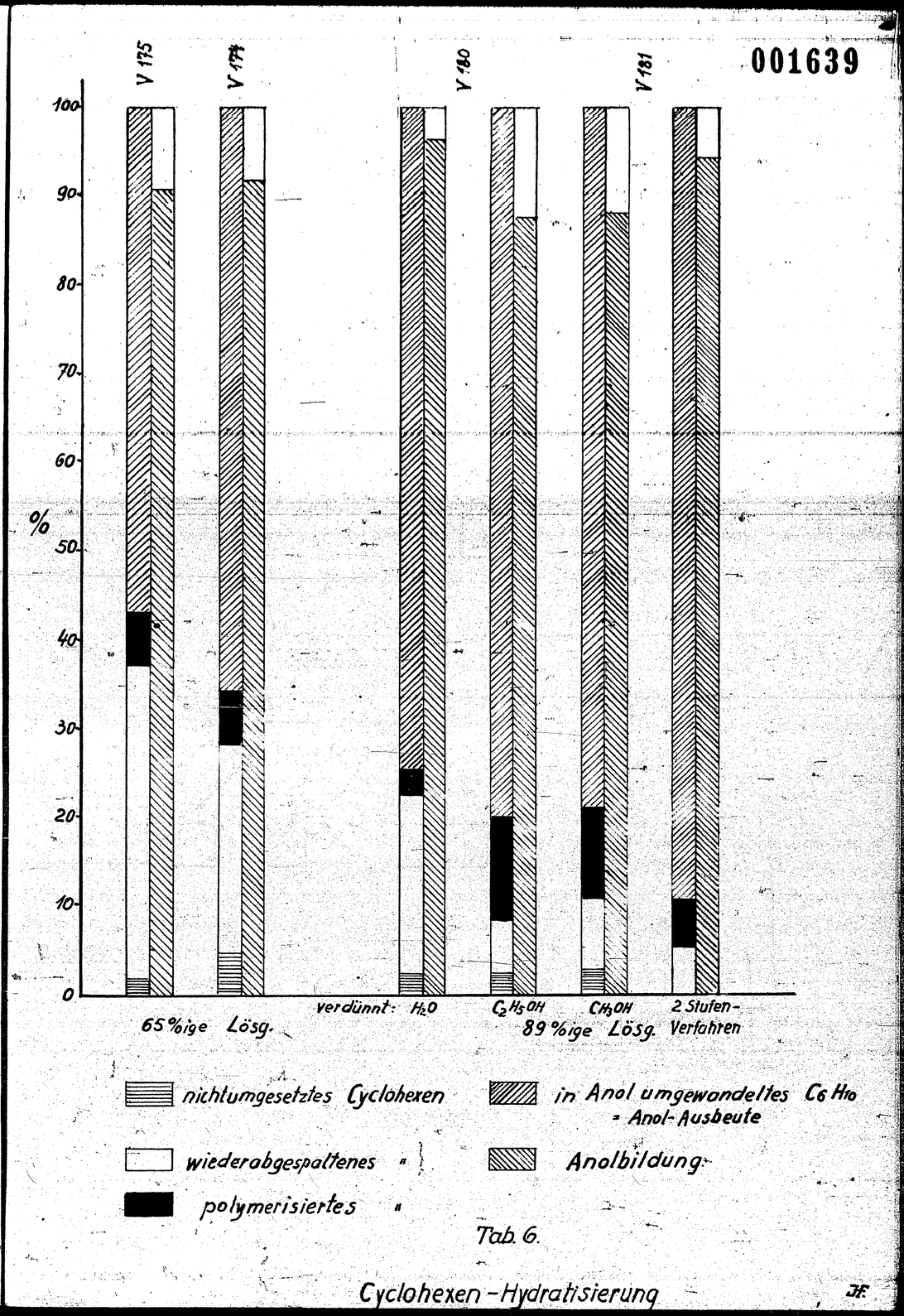
Die schwefelsaure Halbesterlösung wurde unter guter Kühlung u und Rühren in Methylalkohol, Äthylalkohol oder norm. Butylalkohol eingegossen. Diese alkoholischen Lösungen wurden dann ebenfalls unter guter Kühlung und Rühren mit Eiswasser verdünnt, langsam angewärmt und schließlich mit Wasserdampf destilliert.

Die in Tabelle 6 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß auf diese Weise zwar die rückläufige Abspaltung des Cyclohexens vermindert werden kann, es tritt aber andererseits eine erhöhte Polymerisation ein. Es ist demnach vorteilhafter, die Verdünnung der Halbesterlösung nur mit Wasser bei tiefer Temperatur vorzunehmen und die nach der Verseifung anfallende ungefähr 65%ige KW-Lösung in einer zweiten Stufe einer nochmaligen Hydratisierung zu unterwerfen.

Folgende Umsätze und Ausbeuten werden im Zweistufen-Verfahren erhalten:

	1.Stufe	2.Stufe	Gesamt
Umsatz :	78 %	76 %	94,75 %
Anol-Ausbeute :	75 %	66,4 %	89,6 %
Anolbildung :	96,4 %	88 %	94,4 %
Polymerisation :	2,5 %	9,6 %	5,1 %.

001639



Tab. 6.

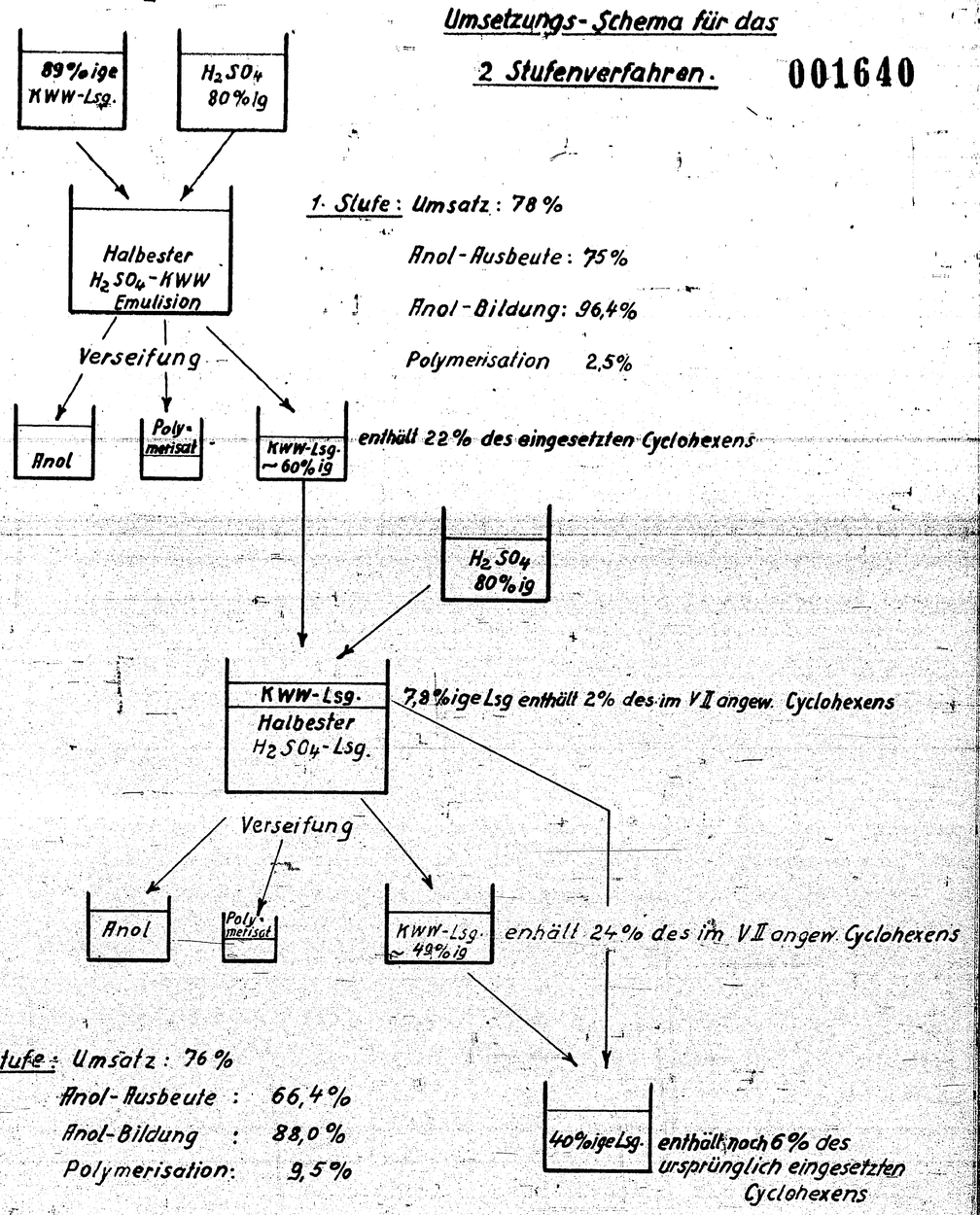
Cyclohexen-Hydratisierung

JF.

I.

Umsetzungs-Schema für das 2 Stufenverfahren.

001640



1. Stufe: Umsatz: 78%
Anol-Ausbeute: 75%
Anol-Bildung: 96,4%
Polymerisation 2,5%

2. Stufe: Umsatz: 76%
Anol-Ausbeute: 66,4%
Anol-Bildung: 88,0%
Polymerisation: 9,5%

Gesamt

Umsatz: 94,75%
Anol-Ausbeute: 89,6%
Anol-Bildung: 94,4%
Polymerisation: 5,1%

001641

Katalysatoren.

In Anbetracht der bei normalen Veresterungsreaktionen bekannt guten katalytischen Wirksamkeit von Silbersalzen wurden einige Hydratisierungsversuche unter Zusatz von CH_3COOAg oder Ag_2SO_4 vorgenommen. Der Silberzusatz hatte jedoch bei diesen Versuchen keinen Einfluß auf die Ausbeute oder Reaktionsgeschwindigkeit.

Bestimmung des Schwefelsäure-Verbrauchs.

Nachdem die günstigsten Versuchsbedingungen für die Herstellung des Cyclohexylschwefelsäure-Esters festgestellt waren, blieb noch die Frage offen, ob während des Hydratisierungsprozeßes Verluste an Schwefelsäure einträten und ob die entstandene verdünnte Säure ohne Schwierigkeiten auf 80 % eingedampft und für neue Ansätze wiederverwendet werden könnte. Aus diesem Grunde wurde bei mehreren Hydratisierungsversuchen eine Schwefelsäure-Bilanz aufgestellt. Nach Verdünnen des Halbesters mit der erforderlichen Wassermenge wurde sowohl eine titrimetrische wie auch gewichtsanalytische Bestimmung der H_2SO_4 ausgeführt. Dann wurde die Wasserdampfdestillation vorgenommen und darauf gleichfalls der H_2SO_4-Gehalt des Destillationsrückstandes bestimmt. Schließlich wurde der nun ungefähr 27 % H_2SO_4 enthaltende Rückstand nach Abtrennung des Polymerisats bei 50 mm Hg eingeengt, bis der H_2SO_4-Gehalt auf 80 % gestiegen war. Die bei 50 mm Hg erforderlichen Eindampftemperaturen lagen bei 40° bis 135° C. Die auf diese Weise erhaltene 80%ige H_2SO_4 war zwar etwas dunkel gefärbt, ließ sich aber ohne Schwierigkeiten für einen neuen Hydratisierungsansatz verwenden. Es ergab sich, daß bereits bei der Herstellung des Halbesters ungefähr 3 - 4 % der angewandten Schwefelsäure in Form von SO_2 verloren gehen. Die anschließende Behandlung der H_2SO_4 verlief ohne Verluste, sodaß also 96 % der ursprünglich angewandten Schwefelsäure wieder als 80%ige Säure für einen neuen Versuch zur Verfügung standen.

Bei der Oxydation der aus Cyclohexen und organischen Säuren hergestellten Ester mit Salpetersäure muß angenommen werden, daß in erster Reaktion eine Verseifung des Esters zu Cyclohexanol und organ. Säure eintritt. In zweiter Stufe wird dann das gebildete Cyclohexanol von der Salpetersäure zu Adipinsäure oxydiert.

Direkte Halbester-Oxydation.

Es lag nun nahe, diese Möglichkeit der direkten Oxydation des Esters unter der verseifenden und oxydierenden Wirkung der Salpetersäure auch auf den Cyclohexyl-schwefelsäure-Ester zu übertragen. Die dahinzielenden Versuche blieben aber sämtlich ohne Erfolg, da 1.) die bei der Verseifung des Esters freiwerdende Schwefelsäure die nitrifizierende Wirkung der Salpetersäure gegenüber der oxydierenden Wirkung in den Vordergrund treten läßt, sodaß größere Mengen von nitrierten Nebenprodukten entstanden und 2.) erhöht die freiwerdende Schwefelsäure die Löslichkeit der Adipinsäure, sodaß die Isolierung der gebildeten Adipinsäure erschwert wird.

Es ergab sich also, daß im Interesse der Ausbeute und der Reinheit der darzustellenden Adipinsäure der Umweg über die Wasserdampfdestillation und Abtrennung des reinen Anols in Kauf genommen werden muß.

Die im Vergleich zu den bisher veröffentlichten Ergebnissen als sehr gut zu bezeichnende Ausbeute von durchschnittlich 90 % des umgesetzten Cyclohexens lassen das geschilderte Hydratisierungsverfahren als günstigste Möglichkeit für die Gewinnung von Adipinsäure auf der Basis "Benzol" erscheinen.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Im Teil A der vorliegenden Arbeit werden die gasanalytische Untersuchung der Cyclohexanol-Oxydation sowie Versuche zur Gewinnung und Reindarstellung von Alkyladipinsäuren beschrieben.

Der Teil B bringt die Bearbeitung der Frage nach der Möglichkeit, Adipinsäure auf der Basis "Benzol" zu gewinnen.

In zahlreichen Laboratoriumsversuchen wurden Cyclohexan und seine Derivate auf die Oxydierbarkeit mit Salpetersäure geprüft.

Als geeignetstes Material wurde schließlich Cyclohexen gefunden, für dessen Umwandlung in Cyclohexanol ein Hydratisierungsverfahren entwickelt wurde, das Ausbeuten von 90% d.Th. liefert.

Leuna-Werke, den 10.12.40/26.5.41.

Wöllisch.

Vertraulich

über Zig

Hydrierbenzin-Synthese-Werke

in Leuna

Bericht Nr. [illegible] 001643

1. Halbjahr 1939

3977-36/4022-443

001644

Leuna Werke, Ende September 1939

B e r i c h t

erstes Halbjahr 1939 über die Kohlenwasserstoff-Synthese-Versuche in Leuna.

Bericht Me - KW - 2

Stand der Versuche:

I. Laboratoriumsarbeiten
II. Halbtechnische Versuche
III. Kalkulation für Primärprodukt

A n h a n g
(in einem Sonderband)

Einzelheiten über Laborarbeiten

Einzelheiten zur Kalkulation

3979-30/4.02-110

001645

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Stand und Weiterführung der Versuche	2 - 4
I. Laboratoriumsarbeiten: Berichterstatter Dr.Zerrweck	5 - 31
Einfluß der Synthesebedingungen auf die Synthese	5 - 6
1.) Einfluß der Temperatur auf die Synthese	6 - 8
2.) Einfluß von Laufzeit und Kontakt auf die Synthese	8 - 14
Verrußung bei erhöhten Synthesetemperaturen	12 - 13
Absorption höherer Kohlenwasserstoffe am Kontakt	13 - 14
3.) Einfluß der Kontaktraumbelastung	14 - 16
4.) Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Synthese	17 - 21
Das Verhältnis CO : H_2	17 - 19
Inerte im Synthesegas	19 - 20
Ofenendgase und andere Entspannungsgase	20 - 21
5.) Einfluß des Synthesedruckes	21 - 25
6.) Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe u.Kohlenwasserstoffe > C_{18}	25 - 28
7.) Das Verhalten von Zusätzen zum Synthesegas	28 - 29
8.) Gesamtverteilung der Kohlenwasserstoffe unter verschiedenen Synthesebedingungen	29 - 30
9.) Zusammenfassung	31
II. Halbtechnische Versuche: Berichterstatter Dr.Laudenklos	32 - 47
Synthese mit erhöhten Raumgeschwindigkeiten; drucklos	32 - 36
Versuche in 4 Synthesestufen	36 - 40
Erhöhte Raumgeschwindigkeiten bei 5-atü-Druck	40 - 41
Einfluß der Kontaktschichthöhe auf Ausbeute u. Raumleistung	41
Einfluß von Gasströmungsgeschwindigkeit	42 - 44
Versuche zur Paraffinsynthese	44 - 47
III. Kalkulation für Primärproduktpreise auf Basis Koks: (Dr.Wirth)	48 - 53
Kalkulationsunterlagen	48 - 50
Ergebnisse der Kalkulation	50 - 51
Diskussion der Kalkulationsergebnisse	51 - 52
a) Einfluß der Raumgeschwindigkeit	51 - 52
b) Einfluß der Kontaktlebensdauer	
c) Einfluß des Kokspreises	
d) Einfluß der spez. Ausbeute	
Gesamtdarstellung der Kalkulation im Raumbild	52
Zusammenfassung	52 - 53

001646

Stand und Weiterführung der Versuche

Im ersten Halbjahr 1939 wurden die Versuche in der im Bericht vom Februar angegebenen Weise fortgeführt.

Die vorgesehenen Versuche mit Eisenkontakten sind in Arbeit, jedoch noch nicht so weit fortgeschritten, daß in dem vorliegenden Bericht Ausführungen darüber gemacht werden könnten.

Die vorgesehenen Versuche zur Paraffinerzeugung wurden in einer umfangreichen Reihe in den technischen Versuchsöfen durchgeführt. Sie haben insofern nicht das erhoffte Ergebnis gebracht, als festgestellt werden mußte, daß bei den angewandten Kontakten und Drücken eine Maximalausbeute von 70 - 80 g flüssig + fest pro cbm Idealgas nicht überschritten werden konnte. Von dem anfallenden Primärprodukt waren nur rund 50 % Paraffin. Weiter konnte die normale Raumgeschwindigkeit nicht gesteigert werden ohne starken Abfall der Leistung. Da in der technischen Versuchsapparatur z.Zt. keine Möglichkeiten gesehen werden, die Paraffinerzeugung durch Änderung der Fahrweise oder der Apparatur zu verbessern, wurden diese Versuche abgebrochen und ins Laboratorium zurückverlegt.

Die Wälzgasversuche in der technischen Versuchsanlage haben bestätigt, daß durch Anwendung von Wälzgas in den vorhandenen Öfen erhebliche Mehrleistungen an Ausbeute und Kontaktraumleistung zu erzielen sind. Mit Zwischenkühlung und Herausnahme von Produkt aus dem Wälzgasstrom ist eine 10 - 12%ige Mehrleistung des Ofens gegen die normale Fahrweise zu erzielen. Noch besser werden die Verhältnisse, wenn im Wälzgasstrom keine Zwischenkühlung vorgenommen wird und das gebildete Produkt zusammen mit dem Wälzgasstrom umgewälzt wird. Es wurden Mehrleistungen gegenüber der normalen Ofenfahrweise bis 42 % erzielt. Diese Wirkung tritt sowohl bei Plattenöfen als auch bei Röhrenöfen ein.

Bei dem vorgesehenen Vielstufenversuch konnte durch die neue Fahrweise die Leistung des Kontaktraumes gegenüber der üblichen 2-Stufenanordnung etwa verdoppelt werden bei gleichzeitiger Verbesserung der Lebensdauer des Kontaktes. Die Ergebnisse des 4-Stufenversuchs sind in einer Kalkulation, die dem Bericht beiliegt, ausgewertet. Die Verbilligung pro kg Primärprodukt kann mit etwa 4 Pfennig angenommen werden.