

540000511

zu unterscheiden. Beim Siedepunkt des Schwefels verschwindet naturgemäß dieser Unterschied.

In der folgenden Tabelle 1 sind die bei den Berechnungen zugrundegelegten thermischen Daten zusammengestellt. Verwendet wurden die Angaben der International Critical Tables Bd. 7, ferner v. Landolt Börnstein und Lewis Randall, Thermodynamik, Seite 559. Der Dampfdruck und das Molgewicht des Schwefeldampfes (siehe Tabelle 2) wurde der Arbeit von Freuner und Schupp (Z. phys. Chem. 66, 129 (1910)) entnommen.

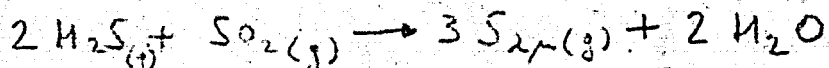
Tabelle 1.

	Wärmeinhalt cal/mol	freie Energie cal/mol F ₂₉₈	Molwärme p
H ₂ S (g)	-4800	-7840	8,44 8,81 - 0,0019T + 0,0000022 T ²
SO ₂ (g)	-70940	-69660	6,95 7,0 + 0,0071T - 0,00000186 T ²
H ₂ O (g)	-57840	-54507	8,44 8,81 - 0,0019T + 0,00000222 T ²
	+ 300	+ 93	~ = 6,9 ~ 5,4 + 0,005 T
S ₂ (g)	+ 29690	+ 18280	6,50 + 0,0010 T
S ₆ (g)	+ 22600	+ 11900	
S ₈ (g)	+ 20000	+ 10000	
	0	0	= 5,37 4,12 + 0,0047 T

Tabelle 2.

t (°C)	T (°K)	p (mm Hg)	ψ (= mittlere Atomzahl)
100	373	0,0085	7,77
125	398	0,053	-
150	423	0,23	7,65
175	448	0,70	-
200	473	2,26	7,52
225	498	4,6	-
250	523	12,0	7,40
275	548	27	-
300	573	48	7,26
325	598	77	-
350	623	128	7,05
400	673	378	6,80
450	723	828	6,71

I. Gleichgewicht der Reaktion:



nach den Werten der Tabelle ist $\Delta F_{298} = 23285 \text{ cal}$

daraus ergibt sich nach der Beziehung

$$\Delta F = -RT \ln K \quad \text{I.}$$

die Gleichgewichtskonstante $K_{298} = 8,7 \cdot 10^{-18}$ *)

Zur Berechnung der Konstanten bei 580 °K nach der Gibbs-Helmholtschen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{II.}$$

führt man für die negative Wärmetönung die Reaktion bei einer beliebigen Temperatur

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \Delta C_p (T - 298,2) \quad \text{III.}$$

kombiniert die Gleichungen II. und III. und integriert. Man erhält dann

$$\log \frac{K_{298}}{K_T} = \frac{\Delta H_{298}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,2} \right) - \Delta C_p z \quad \text{IV.}$$

wobei

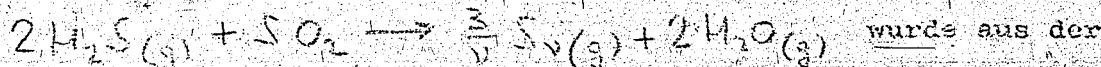
$$y = \frac{298,2 - T}{4,5787 \cdot 298,2 T} \quad \text{und} \quad \text{V.}$$

$$z = 2,982 y = \frac{1}{R} \log \frac{298,2}{T} \quad \text{VI. **)}$$

Zur numerischen Berechnung wurden die tabellierten Werte der Funktionen und (vgl. Lewis Randall, Thermodynamik (Anhang) verwendet.

Nach obigen ergibt sich $\log K_{580} = 23,8$ während die Umrechnung der Messung von Lewis und Randall $K_{580} = 23,5$ ergibt.

II. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

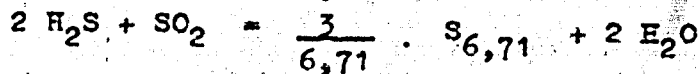


wurde aus der von Lewis und Randall gemessenen Gleichgewichtskonstante berechnet. Beim Siedepunkt des Schwefels hat nach Messungen von Freuner und Schupp (vgl. Tabelle 2) der Schwefel eine mittlere Atomzahl $v = 6,71$ (vgl. Tabelle 2).

*) Hier und im Folgenden ist unter Gleichgewichtskonstante die aus den Partialdrücken errechnete zu verstehen

***) Mit R ist hier und im Folgenden die molare Gaskonstante bezeichnet.

Die vorstehend erwähnte Gleichung wäre daher zu schreiben



und die von Lewis und Randall gemessene Konstante kann auch

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2 [\text{SO}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{S}_v]^{3/2}} \quad \text{aufgeschrieben werden}$$

wobei beim Siedepunkt des Schwefels das Glied $[\text{S}_v]^{3/2}$ gleich 1 wird. Bei beliebigen Temperaturen ergibt sich dann die Konstante des Gleichgewichtes mit gasförmigem Schwefel aus der des Gleichgewichtes mit flüssigen Schwefel nach der Beziehung

$$K_T^* = \frac{K_T}{[\text{S}_v]^{3/2}} \quad \text{wobei für } [\text{S}_v] \text{ VII.}$$

der Partialdruck des Schwefeldampfes bei der betreffenden Temperatur einzusetzen wäre. Nach obigem würde $K_{580} = 4,66$ errechnet.

Die graphische Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte in einem Diagramm, in dem $-\text{Rln } K$ gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen ist. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gleichung II. und der Konstanz von ΔH besteht dann ein linearer Zusammenhang zwischen den auf den Achsen des Diagrammes aufgetragenen Größen.

II. Messung des Gleichgewichtes.

Die experimentelle Untersuchung des Gleichgewichtes bei Temperaturen, die wesentlich unter dem Siedepunkt des Schwefels liegen, mußte insofern auf Schwierigkeiten stoßen als die zu erwartende Adsorption des Schwefeldampfes zu falschen Werten für seine Konzentration in der Gasphase und damit zu fehlerhaften Ergebnissen führen mußte. Statische Methoden für die Gleichgewichtsmessung schießen also von vornherein aus.

Bei einer Messung des Gleichgewichtes im strömenden Gas konnte aber ein Kontakt nicht entbehrt werden, und damit war eine gewisse Unsicherheit bezüglich des vollständigen Reaktionsablaufes und der Temperaturmessung gegeben. (Bei der Reaktion an einem Kontakt wäre als Reaktionstemperatur naturgemäß die an oder doch in der Nähe der aktiven Stellen einzusetzen. Diese Temperatur ist aber gerade bei einem relativ kleinen Kontaktofen praktisch nicht zu messen und weil die Reaktion stark exotherm ist, sicher nicht identisch mit der gemessenen mittleren Temperatur im Ofenraum).

Bei der Messung im strömenden Gas waren ferner die Gaskonzentrationen, bei denen gemessen werden konnte, eng begrenzt; nach oben durch die Konzentration, bei der eine Ausscheidung von flüssigen Schwefel eintreten mußte, die den Kontakt unwirksam gemacht hätte, nach unten durch die Konzentration, unterhalb der der Kontakt nicht mehr oder nicht gleichmäßig arbeitet. Praktisch konnten Gase mit etwa 1 .. 10 % Gesamtschwefel untersucht werden, Wasserdampf wurde bis 40 % zugesetzt.

Die Versuchsöfen waren teils mit elektrischer Heizung eingerichtet, teils wurde, um die Temperaturkonstanz besser zu gewährleisten, ein Siedebad von techn. Anthracen (324°C) benutzt. Bei den Messungen war die Kontaktbelastung nur 1/4 bis weniger als 1/20 der normalen (Normalbelastung 500 l Gas/n u. Liter Kontakt). Vor den Messungen wurde jeweils der Kontakt längere Zeit mit dem zu untersuchenden Gasgemisch gefahren; bis sich ein stationärer Zustand hinsichtlich der vom Kontakt aufgenommenen Gase und Dämpfe eingestellt hatte. Die Analyse vor und hinter dem Kontakt erfolgte in der üblichen Weise durch Absorption von $H_2S + SO_2$ in Jodlösung, wobei die Menge des zur Analyse angefangenen Gases jeweils der Menge Gesamtschwefel angepaßt wurde.

Die Gleichgewichtskonstante errechnet sich aus den analytischen Zahlen nach

$$K = \frac{[(a-a') + (b-b')]^3 [a-a'+a']}{[a]^3 [b]^{1/2}} \quad \text{VIII.}$$

dabei bedeutet: der Partialdruck des H_2S in Atmosphären. a
 " " " SO_2 " " b
 " " " Wassers " " a

a' und b' bedeuten die entsprechenden Werte nach der Reaktion.

Den Ausdruck $(a - a') + (b - b')$ kann man durch $c - c'$ ersetzen, wobei c bzw. c' den Gesamtschwefel bedeutet.

In der folgenden Tabelle 3 sind die Werte der Messung mit denen der Berechnung zusammengefaßt. Die gemessenen Werte bzw. deren Mittelwerte stimmen im allgemeinen gut mit dem berechneten Wert überein. Zu den einzelnen Messungen wäre noch zu bemerken:

Bei der Meßreihe A wurde ein Elektroofen benutzt, die Kontaktbelastung war

*) Wenn man statt den Partialdruck für a, b u. c die Volumenprocente einsetzt, dann hat man das Resultat mit $100 \left(1 - \frac{3}{2}\right)$ zu multiplizieren bzw. zum Logarithmus der Konstanten den Wert 1,1690 zu addieren.

etwa 1/4 der normalen, der Gesamtschwefel des Gases wurde zwischen 8 und 0,5 % variiert und das Gas enthielt 40 % H₂O-Dampf.

Reihe B unter den gleichen Verhältnissen wie oben, jedoch ohne Wasserzusatz mit 7 - 10 % Gesamtschwefel. Der Wasserdampf im Endgas ist dabei unter der Annahme berechnet, daß das Rohgas bei 25°C mit Wasserdampf gesättigt war.

Als Reihe C sind Versuchswerte bezeichnet, die bei Reihenversuchen mit neu entwickelten Kontakten erhalten wurden. Die Temperatur war 250°C. Wie zu erwarten war, ist infolge der hohen Belastung der Umsatz nicht zu Ende gegangen. Die erhaltene Konstante liegt zwar etwas tief, paßt sich aber doch, wenn man das obige berücksichtigt, gut den anderen Werten an.

Reihe D wurde bei 324°C ohne Wasserdampfzusatz mit extrem niedrigen Belastungen des Kontaktes erhalten. Gesamtschwefel vor dem Kontakt etwa 10 %.

Tabelle 3.

T	T	berechnet		Mittelwert	gemessen	Meßreihe
		aus ΔF	aus K ₇₁₈			
- RlnK	298	78,1	80,0			
	580	23,8	23,5			
- RlnK	718				12,87	
- RlnK	298	63,7				
	580	21,3	21,3	22,1	21,2	A
	580				20,9	
	580				24,7	
	580		21,3	18,8	19,3	B
	580				18,8	
	580				18,4	
	523		26,0	24,0	(23,0)	C
	523				(24,5)	
	523				(24,7)	
	597		20,0	19,6	20,4	D
	597				20,5	
	597				18,8	
	597				19,5	
	597				19,6	

Beim Vergleich der Meßreihen miteinander fällt auf, daß es so scheint, als ob das Gleichgewicht sich bei der Anwesenheit von Wasserdampf leichter einstellt würde. Diese Tatsache würde gut mit den Anschauungen übereinstimmen, die über die Wirkungsweise des Kontaktes an verschiedenen Stellen geäußert sind. Auf diese Erscheinung wird im Zusammenhang mit den Versuchen zur Auffindung eines neuen Kontaktes näher eingegangen.

Hinsichtlich der Genauigkeit in der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten muß noch bemerkt werden, daß die Stelle hinter dem Dezimalpunkt des Wertes von $-R \ln K$ unsicher ist. Die stellenweise gute Übereinstimmung der errechneten mit den experimentellen Werten und die gegenseitige Abweichung dieser mag zwar eine größere Genauigkeit vortäuschen, es ist aber andererseits auch zu berücksichtigen, daß eine Anzahl Versuche erheblich abweichende Zahlen geliefert hatten; die wegen ihrer relativ großen Fehler nicht verwertet wurden. Dabei ist es nicht immer gelungen, einen Grund für diese Abweichung zu finden.

III. Auswertung der Zahlen.

Zur Berechnung des Gleichgewichtes werden am besten Werte der Konstanten dem Diagramm 1 entnommen. Je nachdem, ob im vorliegenden Beispiel der gasförmige oder flüssige Schwefel vorliegen soll, ist dabei die Konstante K' oder K zu verwenden. Dividiert man die für die Versuchstemperatur abgelesene Zahl durch 4,579, so erhält man den Briggschen Logarithmus und aus diesem K . Setzt man nun den K -Wert in die Formel VIII. ein, dann sind die gesuchten Konzentrationen aus den gegebenen Anfangskonzentrationen zu ermitteln. Allerdings führt die Rechnung wegen der nicht ganzzahligen, scheinbaren Atomzahl des Schwefels auf eine transzendente Gleichung. Um die Auswertung der Resultate zu erleichtern, wurde ein Diagramm gezeichnet, dem die im Endgas verbleibende $H_2S + SO_2$ -Menge direkt entnommen werden kann. Das Diagramm ist unter der Annahme errechnet, daß das Rohgas 10 % $H_2S + SO_2$ im stöchiometrischen Verhältnis enthält. Es sind Kurven für das Gleichgewicht mit flüssigen und mit gasförmigen Schwefel eingezeichnet, ferner solche für verschiedene Wassergehalte im Rohgas. Ob der Schwefel als Gas oder auch flüssig anfallen wird, ist in Abhängigkeit von der Konzentration im Rohgas und der Temperatur nach den Angaben der Tabelle 1 (Schwefeldampfdruck, und) berechenbar. Für ein Gas mit 10 % $H_2S + SO_2$ im stöchiometrischen Verhältnis ist in Tabelle 4 der tatsächliche Dampfdruck des Schwefels jenem Dampfdruck gegenübergestellt, der sich einstellen (bzw. einstellen würde, wenn keine Kondensation einträte), wenn das Gas quantitativ umgesetzt wird.

Tabelle 4.

°C	10 % H ₂ S + SO ₂ geben mm Hg S - Druck	S-Dampfdruck mm Hg
150	9,95	0,23
175	10,20	0,70
200	10,35	2,26
250	10,5	12,--
300	10,7	48
350	11,0	128

IV. Zusammenfassung:

Die Gleichgewichtskonstanten der Clausofenreaktion und ihre Abhängigkeit von der Temperatur werden rechnerisch und experimentell bestimmt.
 Hilfsmittel zur graphischen Berechnung des Gleichgewichtes in einer Reihe von wichtigen Fällen werden angegeben. Die Anwesenheit von H₂O und Schwefel beeinflusst die Lage des Gleichgewichtes in der nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartenden Weise.

- Ø Herren
 OI. Sabel
 Dr. Braus
 Dr. Merold
 Dr. Jeltsch
 Dr. Menschick
 Dr. Grimm
 Dr. Bankowski
 Dr. Rast
 Dr. Orlicek

Orlicek

3 x Akten.

ALLE ABLEITUNGEN DER SO_2 -H $_2$ S-KONTAKTFLÜSSIGKEIT
 IM ERGEBNIS VON EINER GEMISCHTSTREIFENKONTAKT-
 STUFE 2. DER 10% H_2 S- SO_2 -MIXTURES

GRAD

40

30

20

10

0

0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.5 2 3 4 5 6 7 8 9 10

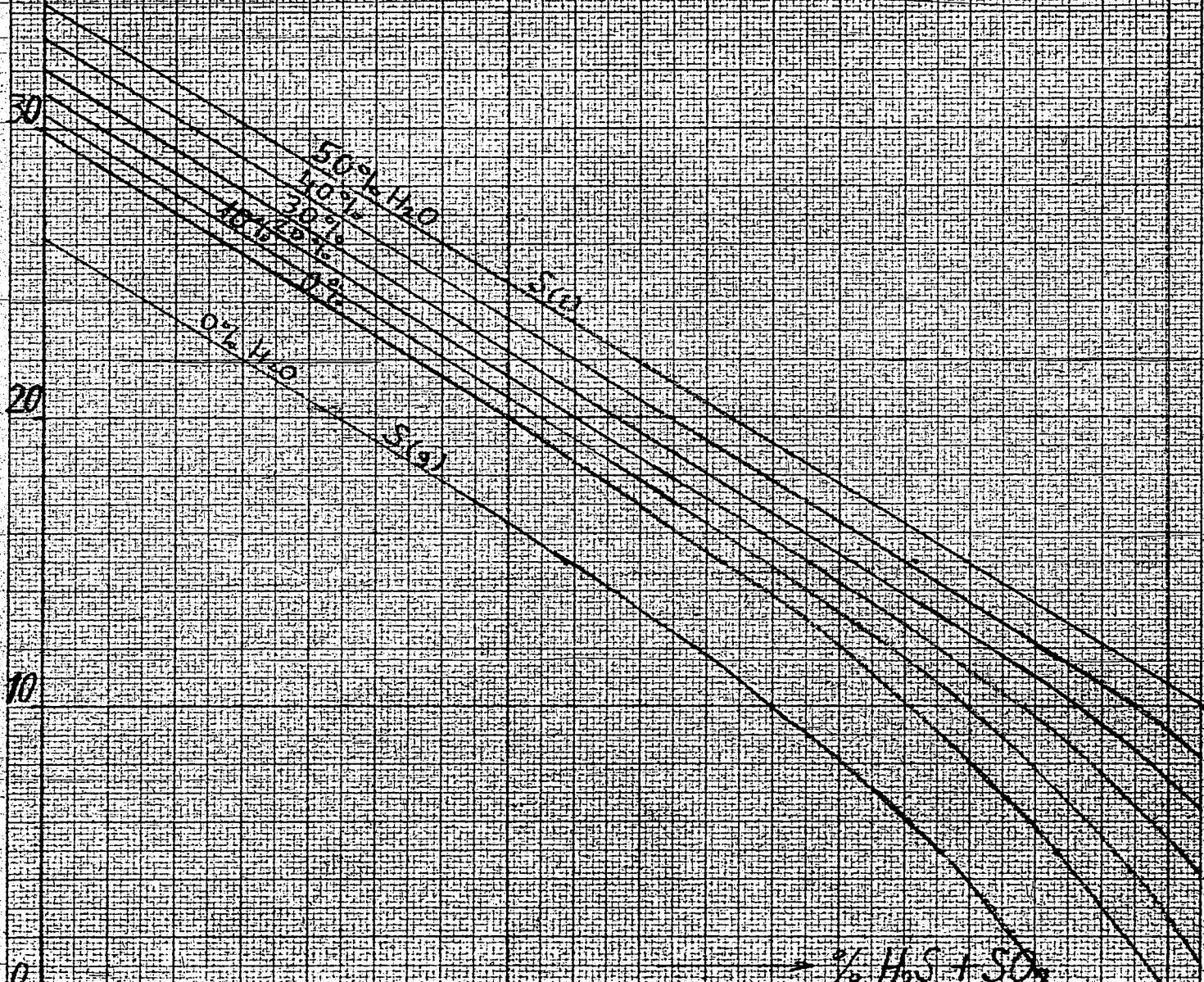
Ammoniakwerk Merseburg
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Dr. Orlitzky

Me 431 - Nr. 12785

18 Juli

398 A4 (210x297-mm)

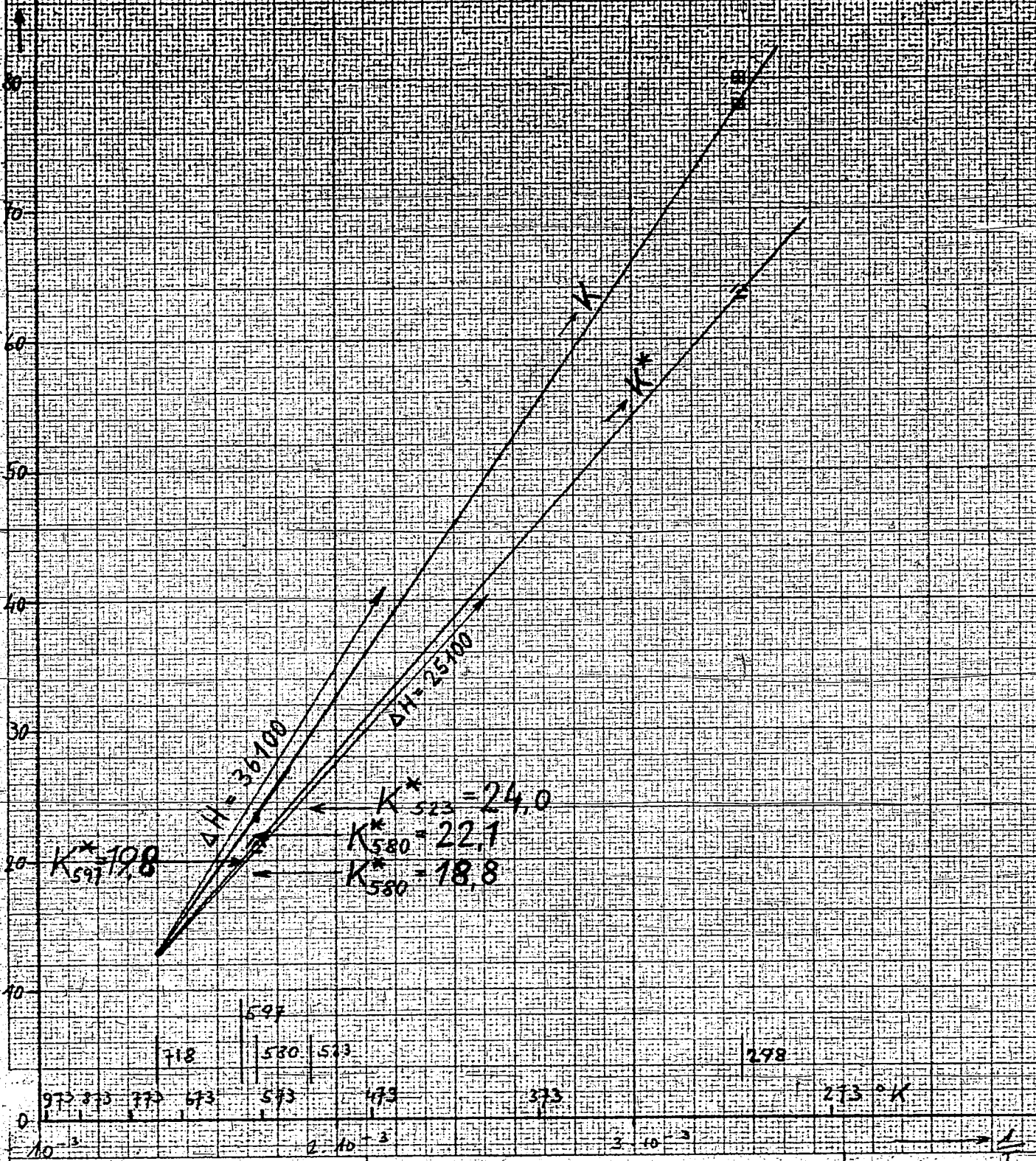


Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[NH_3]^2 [H_2O]}{[N_2] [H_2]^3}$$

$$K^* = \frac{[NH_3]^2 [H_2O]}{[N_2] [H_2]^3}$$

RT ln K



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

Th. Ober...

Me 431 - 27-7218a

Dr. Vuh.

Königs Wk. Nr. 1, d. 9. 9. 92

3042-54
80/4.02Versuchsbericht 1/12.Über die Verwendung von aus Generatorschlacke synthetisch hergestellten Montmorilloniten zur Aufarbeitung von Altölen.Einleitung und Aufgabenstellung.

Zu einem höchst aktuellen und dringlichen Thema ist das Problem der Schaffung einer rationellen Ölwirtschaft in industriellen Betrieben geworden. Es muß unbedingt erreicht werden, die Abfallöle derart aufzuarbeiten und zu reinigen, daß sie wieder ihrem ursprünglichen Verwendungszweck zugeführt werden können. In den meisten Betrieben werden die Abfallöle nur einer Reinigung durch Zentrifugieren unterworfen. Dadurch werden lediglich die mechanischen Verunreinigungen und Wasser aus dem Öl entfernt. Die Hauptschädlinge aber, welche die Korrosion der Maschinenteile verursachen, bleiben im Öl zurück und üben nach wie vor ihre zerstörende Wirkung aus. Die Abfallöle werden bestenfalls geschönt aber nicht verbessert. Dieses Verfahren liefert also keine einwandfrei gereinigten Öle, außerdem ist es sehr unwirtschaftlich, da das aufgearbeitete Öl teils mit Frischöl gemischt werden muß oder gar, wie beim Heißdampfzylinderöl (HD-Öl) nur als minderwertiges Schmiermittel verwendet werden kann.

Auch in unserem Werk erfolgt die Reinigung nur durch Zentrifugieren. Dadurch sind wir beispielsweise gezwungen, das gebrauchte HD-Öl, welches etwa 60 % unserer gesamten anfallenden Altölmengen ausmacht, lediglich für Kompressorenschmierung zu verwenden. Außerdem müssen andere Öle, wie Turbinenöl, bei einem gewissen Grad der Abnutzung aus dem Betrieb genommen und durch Frischöl ersetzt werden.

Zur Verbesserung unserer Ölreinigung sind daher seit längerer Zeit Versuche im Gange, um die auf Grund der neueren Forschung über das Verhalten der Öle entwickelten Verfahren der Altölgeneration zu prüfen und anzuwenden. Dabei haben sich im Verlauf der notwendigen Arbeiten weitere neue Gesichtspunkte und Verbesserungen ergeben, deren vorläufige Ergebnisse in diesem Versuchsbericht zusammengefaßt sind.

Es ist bekannt, daß das Verderben der mineralischen Schmieröle eine Folge von Oxydationsvorgängen durch Einwirkung des Luftsauerstoffes ist, die durch hohe Temperaturen und Feuchtigkeit begünstigt werden. Nun bestehen die Mineralöle in der Hauptsache aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, welche gegen Sauerstoff beständig sind, sie können jedoch bei Anwesenheit von katalytisch wirkenden Stoffen oxydiert werden. Daneben sind aber in den Ölen stets geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden, die gegen die Einwirkung des Luftsauerstoffes empfindlich sind, sie werden dabei polymerisiert und zu organischen Säuren oxydiert. Aus den sauren Produkten entstehen dann mit dem Metall der Lagerteile Metallseifen und gerade diese wirken nun zusammen mit den Polymerisationsprodukten als Katalysatoren bei der Oxydation der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Dadurch wird das Verderben der Öle eingeleitet und je nach den Bedingungen mehr oder weniger rasch vollendet.

Von einer Regeneration derart verdorbener Betriebsöle kann nur dann die Rede sein, wenn es gelingt, aus ihnen in erster Linie die schädlichen Oxidations- und Polymerisationsprodukte restlos zu entfernen und sie natürlich auch von mechanischen Verunreinigungen und etwa beigelegtem Wasser zu befreien. Mit jeder Methode, durch welche dies erreicht wird, können Öle regeneriert werden, aber deshalb muß das betreffende Verfahren noch lange nicht für die Praxis geeignet sein, denn dazu muß es auch billig und leicht durchführbar sein, sodaß seine Anwendung in jedem ölverbrauchenden Betrieb ohne besondere Fachkenntnis möglich ist. Es wurde mehrfach vorgeschlagen, die Abfälle einer Raffination mit Schwefelsäure, Natronlauge usw. zu unterwerfen. Diese Methode kommt aber für die Wirtschaft in industriellen Betrieben nicht in Betracht, weil die Raffination von Schmierölen große Erfahrung erfordert und besonders hohe Ansprüche an den Raffineur stellt. Es gibt aber Methoden, durch welche die Schädlinge aus den verdorbenen Ölen restlos entfernt werden können und die ohne jegliche Fachkenntnis durchzuführen sind. Es ist damit an jene Methoden gedacht, die auf der sogenannten "Adsorption" gewisser Stoffe beruhen.

Die Adsorptionmittel, zu denen z.B. die aktivierten Kohlen, Silicagel, Fullererden usw. gehören, haben, je nach der Art des Materials, in stärkerem oder schwächerem Grade die Eigenschaft, sauerstoffhaltige Verbindungen und hochmolekulare Polymerisationsprodukte zu absorbieren. Nun sind aber wie weiter oben gezeigt wurde, gerade diese Stoffe die Schädlinge in den erkrankten Betriebsölen, und es lag deshalb nahe, diese schädlichen Bestandteile durch Behandeln der verdorbenen Öle mit Adsorptionmitteln zu entfernen.

Man ist sich in Fachkreisen schon seit längerer Zeit darüber klar, daß die Adsorptionsmethode das einzig richtige und einfachste Verfahren zur Regeneration verdorbener Öle ist, und es handelt sich nur mehr darum, unter den vielen Adsorptionmitteln das für diesen Zweck geeignete zu finden. Dieses muß die Eigenschaft besitzen, gleichzeitig ungesättigte labile Verbindungen, Metallseifen, saure Oxidationsprodukte und Polymerisationsprodukte zu absorbieren. Außerdem muß damit neben der chemischen Reinigung eine Entfernung von Wasser und mechanischen Verunreinigungen aller Art, z.B. auch von kolligal verteiltem Schmutzstoff in den Abfällen aus Oessmaschinen und Explosionsmotoren möglich sein.

Die Versuche ergeben haben, erfüllt z.B. das sogenannte "Floridin" diese Aufgabe. Dieses wird aus Floridaerde durch Aktivierung mit Salzsäure gewonnen und kommt als kerniges Produkt in den Handel. Der russische Petrochemiker S. I. T. s. c. h. a. w. s. nach, daß "Floridin" das einzige Adsorptionmittel ist, die Eigenschaft besitzt, ungesättigte Verbindungen zu polymerisieren, sodaß bei erfolgter Polymerisation zu absorbieren. Diese Entdeckung hat auch die moderne Textilindustrie zuerst zunutze gemacht. Heute werden alljährlich viele Tausende Liter Cracksazin nach dem sog. S r a y -Prozeß mittels Floridin von der dunklen Farbe und dem widerlichen Geruch, der dieses Produkt anhaftet, befreit. Genau das gleiche Verfahren verfährt über Floridin filtriert, werden nicht nur die in erkrankten Ölen vorhandenen Oxidations- und Polymerisationsprodukte absorbiert, sondern auch eine große Menge der unlöslichen obersten Teil des Filters eine Polymerisation der ungesättigten labilen Verbindungen statt, die sich vorübergehend im Öl auflösen und durch die unteren Teiles des Filters von Floridin absorbiert werden. Neben diesen Vorgängen kehrt das feinkörnige Material nach mechanische Verunreinigungen und Wasser zurück, sodaß die Öle nach der Filtration im Aussehen und in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften dem ursprünglichen Öl gleich sind.

Diese Eigenschaften des Floridins werden in dem "Bonmann-Floridin-Verfahren" benutzt. Danach wird aus dem durch Schleudern entwässerten Altöl zunächst durch Zusatz von etwa 5 % konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 100°C die Hauptmenge der vorhandenen Oxidations- und Polymerisationsprodukte als Schlamm ausgefällt und nach dem Absitzen abgetrennt. Das so vorbereitete Öl filtriert man dann je nach der Viskosität des Öles bei Temperaturen von 60-100°C durch eine etwa 20-cm starke Schicht von Floridin. In dieser Schicht werden die noch vorhandenen schädlichen Bestandteile adsorbiert. Das Verfahren selbst ist in einer sehr einfachen Apparatur leicht auszuführen, die Ausbeute beträgt durchschnittlich 80 % und die Kosten sind sehr gering.

Zur praktischen Prüfung auf Signung und Wirkungsgrad des Verfahrens wurde 1941 in unserer Ölreinigung eine kleinere derartige Anlage aufgestellt. Es zeigte sich, daß Altöle bis zu mittlerer Viskosität, wie gebrauchte Maschinen-, Sismaschinen-, Turbinen- und Getriebeöle einwandfrei aufgearbeitet werden können und Produkte ergeben, die dem Frischöl mindestens gleichwertig sind. Dagegen ist die Regeneration von gebrauchtem HD-Öl nicht durchführbar, da dieses infolge seiner hohen Viskosität und Asphaltgehalte selbst bei Temperaturen über 150°C äußerst schlecht durch die Filterschicht läuft.

Dieser Nachteil des Verfahrens ist um so ausschlaggebender, als gebrauchtes HD-Öl die Hauptmenge des anfallenden Altöles ausmacht und außerdem Augenblicklich die Belieferung mit Frischöl sehr schwierig und dessen Qualität schlechter geworden ist. Weiterhin ist die zur Herstellung von Floridin notwendige Floridiererde als ausländisches Produkt nicht mehr zu erhalten. Es wird schon seit längerer Zeit durch eine in Moosbierbaum hergestellte aktive Erde, die Bleicherde R10, ersetzt. Aber auch damit ist es nicht möglich, nach dem obigen Verfahren gebrauchtes HD-Öl auszuarbeiten.

Über die Regenerationsmittel selbst ist noch folgendes zu bemerken: Sie bereits eingangs erwähnt wurde, muß eine derartige zur Altölaufarbeitung notwendige Substanz die Eigenschaft besitzen, ungesättigte labile Verbindungen zu polymerisieren und dann zu absorbieren, außerdem Metallseifen und saure Oxidationsprodukte aus dem Mittel zurückzuhalten. Es sind also Stoffe notwendig, die chemosorpative Eigenschaften besitzen. Die Bezeichnung des Moosbierbaumer Produktes ist also an sich irreführend, es besitzt allerdings nebenbei noch bleichende also rein absorptive Wirkung.

Das Floridin und die Bleicherde R10 bestehen auf Grund analytischer und röntgenographischer Untersuchungen aus dem Mineral Montmorillonit mit der chemischen Zusammensetzung $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Dieses Mineral besitzt neben den bereits genannten Eigenschaften noch die Fähigkeit Wasser aufzunehmen.

Als bei Versuchen zur Verwendung der im Werk anfallenden Generatorschlacke im Kalz-Betrieb durch Herrn Dr. Kohlschütter die Synthese von Montmorillonit gelang, wurden in unserem Labor der Sauerstoff-Fabrik Untersuchungen anstellt, um auf Grund dieser Synthese ein Produkt herzustellen, das zur Regeneration verwendet werden kann. Außerdem wurden Versuche angestellt um durch ein einfaches Verfahren auch gebrauchte HD-Öle aufzuarbeiten.

Herstellung der Floridiererde

Die synthetische Herstellung von Montmorillonit ist auf sehr verschiedene Art schon möglich gemacht worden. In unserem Falle wird erstmalig von der in großen Mengen anfallenden Generatorschlacke ausgegangen. Beim Aufschluß der gebrauchten Schlacke mit Salzsäure verbleibt ein Rückstand von SiO_2 und Al_2O_3 , der nach dem Auswaschen in dem Verhältnis 1:1 durch hydrothermale Behandlung, d.h. durch Einwirkung von Wasser unter Druck bei höherer Temperatur (etwa 200°C), zu Montmorillonit umgewandelt werden kann. Es war bei dieser herartigen Synthese durch Variationen verschiedenster Art besonders die Eigenschaften der entstehenden Produkte beeinflussen zu kann, was die Möglichkeit gegeben, Produkte herzustellen, die viel leicht in ihren Eigenschaften wesentlich besser und spezifischer wirken, als die aus dem natürlichen Mineral hergestellte Substanz.

Es wurden zunächst reiner Montmorillonit und dann durch Zugabe verschiedener Mengen NaOH bei der hydrothermalen Behandlung Montmorillonite mit wechselndem Na_2O -Gehalt hergestellt. Dabei konnte die Alkalisugabe bis zu 0,8 Mol Na_2O erhöht werden, sodaß Montmorillonite von der Zusammensetzung $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \cdot (0-0,8) Na_2O$ entstanden. Ebenso wurden durch Zugabe verschiedener Mengen MgO magnesiinoxidhaltige Montmorillonite hergestellt. Es gelang dabei, in den Montmorillonit bis zu

1 Mol MgO einzubauen. Dadurch bilden sich also Stoffe mit der Zusammensetzung $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + (0-1) MgO$.

Ein Teil der so erhaltenen Produkte wurde für eine weitere Versuchsreihe ähnlich der Behandlung der natürlichen Erden durch Behandlung mit HCl aktiviert, und die dabei herausgelassenen Stoffe, wie Al_2O_3 und Na_2O oder MgO quantitativ herausgewaschen.

Durch diese Nachbehandlung wird zwar ein großer Teil von Al_2O_3 bzw. Na_2O oder MgO aus dem Kontaktfilter entfernt, wobei dessen Kristallstruktur bleibt bestehen, wenn auch sehr viel Fehlstellen vorhanden sind. Jedoch gerade diese Fehlstellen verursachen bekanntlich eine hohe chemisch aktive und absorptive Wirkung, weshalb bei den aktivierten Produkten besonders gute Ergebnisse zu erwarten waren.

Bei der Herstellung der Kontaktfilter wurde streng darauf geachtet, daß außer dem weichen Innensichts von 200 bzw. 250 alle übrigen Versuchsbedingungen, wie Reaktionstemperatur, Art der Aktivierung mit Salzsäure usw., gleich blieben. Die Dauer der nachgeschalteten Nachbehandlung betrug bei den NaCl-Kontaktfiltern stets 48 Stunden und bei den $MgCl_2$ -Kontaktfiltern 24 Stunden.

Analysen der Produkte.

Die Analysen der synth. Kontaktfiltere auf ihre Verwendbarkeit zur Regeneration von Katalysatoren sind im folgenden zusammengefaßt, in so dieses die schärfsten Analysen der synth. Kontaktfiltere sind. Hart- und Versäuerungszahl gestellt worden. Die Analysen sind im folgenden in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Analysenwerte sind:

Wasserlöslichkeit	1,08
Hartzahl	0,48
Versäuerungszahl	0,58
Neutralisationszahl	4,21
Wasserlöslichkeit	9,00

Die synth. Kontaktfiltere wurden vor ihrer Anwendung zur Regeneration des Katalysators durch Erhitzen mit Wasser und Glukose bei 350° C im Wasserbad für 24 Stunden, in die verdünnte Form gebracht, aus der durch Erhitzen auf 70° C ein Feststoff von etwa 0,5 mm Korngröße erhalten werden konnte.

Die synth. Kontaktfiltere wurden vor ihrer Anwendung zur Regeneration des Katalysators durch Erhitzen mit Wasser und Glukose bei 350° C im Wasserbad für 24 Stunden, in die verdünnte Form gebracht, aus der durch Erhitzen auf 70° C ein Feststoff von etwa 0,5 mm Korngröße erhalten werden konnte. Die synth. Kontaktfiltere wurden vor ihrer Anwendung zur Regeneration des Katalysators durch Erhitzen mit Wasser und Glukose bei 350° C im Wasserbad für 24 Stunden, in die verdünnte Form gebracht, aus der durch Erhitzen auf 70° C ein Feststoff von etwa 0,5 mm Korngröße erhalten werden konnte.

Der zusammenfassende Vergleich der Versuchsergebnisse hat ergeben, daß der Wirkungsgrad des synth. Montmorilloniten sehr stark abhängig ist von seinem Gehalt an gebundenem Na_2O bzw. MgO . Diese Abhängigkeit ist graphisch in den beiden Figuren 1 und 2 wiedergegeben.

Die ersten Versuche wurden mit Na_2O -haltigen Montmorilloniten in nicht aktivierten und aktivierten Zustand durchgeführt. In Fig. 1 sind die analytisch ermittelten Regenerationszahlen des regenerierten Turbinenöls in Abhängigkeit vom Na_2O -Gehalt aufgetragen. Aus der blauen Kurve für die nicht aktivierten Produkte ist ersichtlich, daß mit reinem, d.h. MgO -freiem, synthetischem Montmorillonit die anfangs vorhandene Regenerationszahl von 1,00 auf 0,35 also auf etwa $1/3$ gefallen ist. Der Wirkungsgrad ist noch nicht so gut wie bei Floridin und MgO , die jedoch bereits aktiviert sind. Bei dem Wert 0,35 angegeben (violette gestrichelte Linie). Je mehr aber der Alkali-Gehalt des synthetischen Produktes ansteigt, umso stärker fällt der Regenerationsgrad ab. Bei $1/2$ Mol Na_2O -Gehalt ist ein Minimum mit einer Regenerationszahl von 0,1 erreicht. Wenn man sie mit höher werdendem Alkali-Gehalt wieder auf 0,15 Mol Na_2O wieder die Versuche abgebrochen.

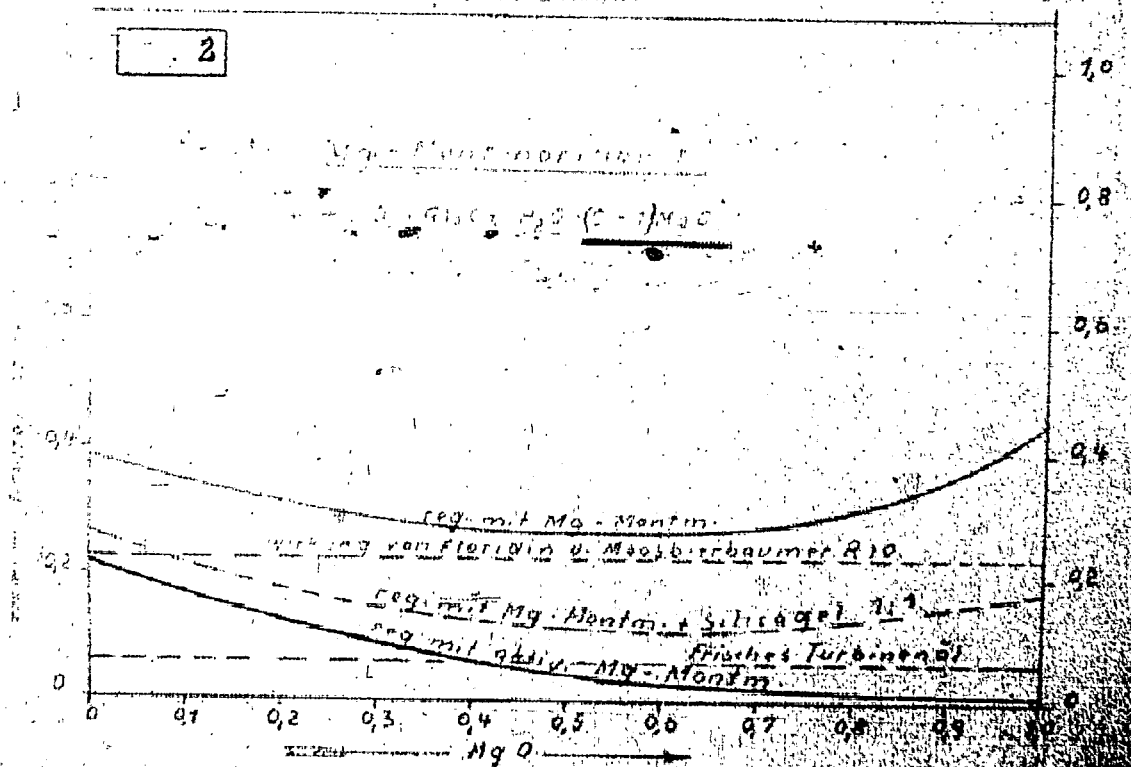
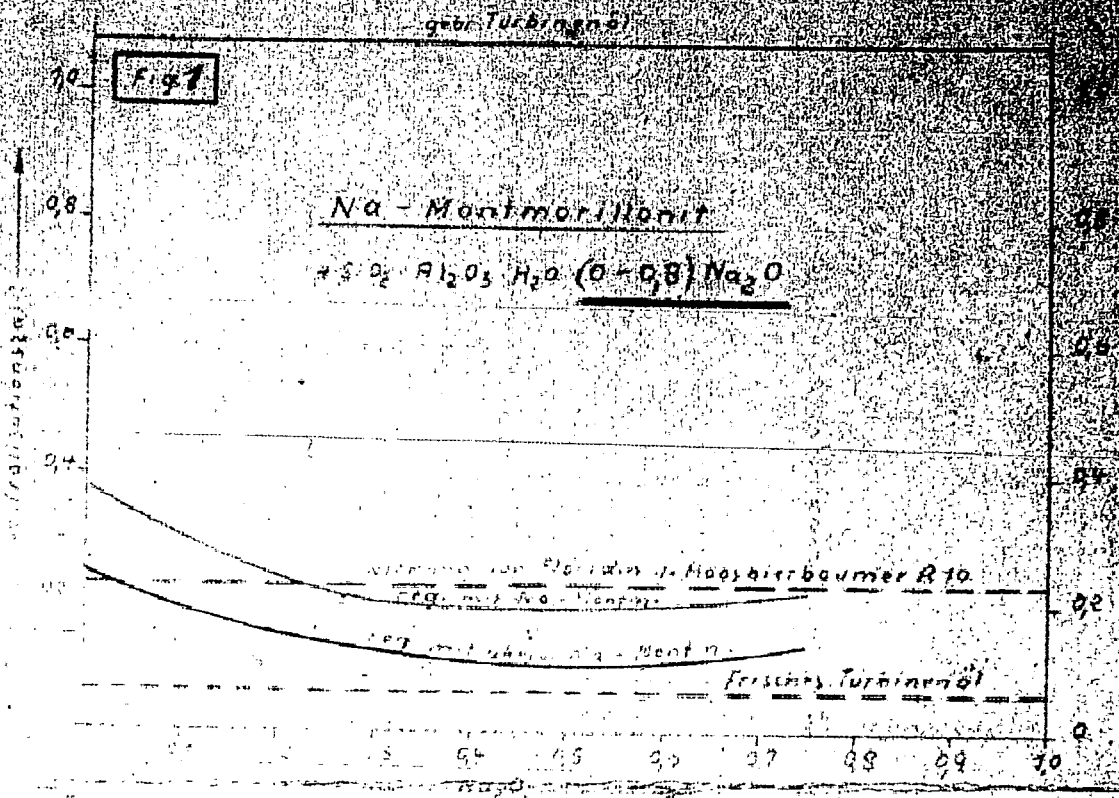
Essentially bessere Ergebnisse wurden, als die rote Kurve zeigt, mit den aktivierten Produkten erhalten. Die aktivierten Montmorillonite besitzen dieselbe Fähigkeit wie Floridin etc. (Regenerationszahl: 1,00). Dies ist auch verständlich, da diese Montmorillonite aus einem aktivierten Montmorillonit bestehen. Man steigt aber über die Regenerationswirkung der aktivierten synthetischen Produkte weiter mit dem Alkali-Gehalt an. Bei 1,5 Mol Na_2O vermindert sich der Alkali-Gehalt, die Regenerationszahl sinkt auf 0,15 Mol Na_2O mit einer Regenerationszahl von 0,15 erhalten. Um dann die roten nicht aktivierten Produkten wieder zu vergleichen.

Damit konnten MgO -haltige Produkte von Na_2O -haltigen durch chemische Synthese bereits Montmorillonite erhalten werden, die das gleiche Regenerationsvermögen besitzen, wie die bis jetzt bekannten natürlichen Produkte. Es kann aber durch eine einfache Reinigung nach dem Verfahren von Frischöl (alkalische, gestrichelte Linie) erreicht werden.

Bei den Versuchen mit MgO -haltigen Montmorilloniten von Kompton nach bessere Ergebnisse erzielt werden. Diese sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen. Zwar ist aus der blauen Kurve für das nichtaktivierte Produkt ersichtlich, daß über die besten Werte bei 1,5 Mol MgO hinaus sich bei Na_2O -haltigen Montmorillonit, dafür zeigen aber die aktivierten Produkte eine ausgezeichnete Regenerationswirkung. Der MgO -freie aktivierte Montmorillonit ergibt wieder eine Neutralisationszahl von 0,22. Diese fällt jedoch mit steigendem MgO -Gehalt stark ab und ist bei 1 Mol MgO fast auf 0 (0,04) gefallen; das bedeutet also, daß die Wirkung des Produktes umso besser ist, je höher der MgO -Gehalt liegt. Damit wurde ein Produkt erhalten, das unter sonst gleichen Bedingungen etwa 10-20 mal besser ist als alle bisher bekannten Regenerationsmittel. Auch alle anderen Geste, wie Hart- und Reichspulver, Verseifungszahl und Schürfer des Oles sind praktisch auf 0 gefallen; das so gereinigte Turbinenöl übertrifft also in seinen Eigenschaften bei weitem das Frischöl.

Zur besseren Übersicht seien in der nachfolgenden Tabelle I die Werte für gebrauchtes, frisches und mit Floridin, MgO und unserem Mg -Montmorillonit regenerierten Melior-Turbinenöl miteinander zusammengestellt.

Regeneration von gebr. Turbinenöl mit synth. Na-Montmorillonit



Reinigung ist schon aus Ersparnisgründen ein großer Vorteil. Außerdem ist jetzt durch die ausschließliche Verwendung des mineralischen Deutschen HD-Öls sogar die Verwendung der Kompressoren mit dem gebr. HD-Öl nicht mehr unmöglich, da infolge der darin vorhandenen sehr hochschmelzenden sowie die Kompressoren verkokeln. Falls also gebr. Deutsches HD-Öl nicht seinen eigentlichen Zweck, sondern nur für Kompressorenschmierung verwendet wird, ist eine vorzügliche Reinigung ebenfalls sehr zweckmäßig.

Aus diesen Gründen und auch aus der praktischen, aktivierte MgO-Montmorillonit so erfolgreich zur Regeneration von Turbinenöl angewandt werden konnte, wurden entsprechende Versuche zur Aufarbeitung des gebr. Deutschen HD-Öls unternommen. Da jedoch, wie bereits eingangs erwähnt wurde, auch nach der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und Abtrennung des ausgefallenen Schlammes infolge der hohen Viskosität und Appaltanteile, selbst bei Temperaturen über 150°C, das gebr. HD-Öl nicht durch die Filtertafel läuft, mußte diese vorsichtshalber verlassen werden. Stattdessen wurde dem mit H₂SO₄ vorbehandelten Öl nach dem Entfernen des Schlammes unter Rühren bei 100°C langsam 1 Liter des regenerierten MgO-Montmorillonit zugegeben und dann das Ganze in der Hitze durch eine Filterpresse gedrückt. Diese Arbeitsschritte ließen sich ohne besondere Schwierigkeiten ausführen und das erhaltene Öl sich äußerlich vollkommen klar und einwandfrei an. Die Ausbeute nach der gesamten Arbeitsschritte betrug 70 % bezogen auf das entwässerte Öl. Die Analyse des regenerierten Öls ist zu sehen von Frischöl und gedrahtem Öl in der Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Vergleich der Eigenschaften von gebr. Deutschem Hochdruckzylinderöl.

Analyse- beschreibung	Reines Deutsches HD-Öl	gebr. Deutsches HD-Öl nach Entwässern	gebr. Deutsches HD-Öl nach Rege- u. Regenerieren mit 5 % H ₂ SO ₄ u. 10 % synth. aktiviertem MgO-Montmorillonit
Dichte bei 20°C	0,963	0,901	0,950
Viskosität bei 50°C	1,7	1,7	5,0
" " " 100°C	3,0	3,6	4,0
" " " 150°C	4,0	4,0	1,35
" " " 200°C	1,34	1,31	1,33
Flammpunkt o.T.	301 °C	278 °C	278 °C
Schmelzpunkt	361 °C	341 °C	344 °C
Asphaltengehalt	0,07	0,10	0,04
Resinengehalt	0,07	0,20	0,04
Benzol-Insolubles	-	0,03	0,00
Acide	0,00	0,12	0,00
Wasser	0,00	0,00	0,00
Neutralisationszahl	0,017	0,05	0,02
Verseifungszahl	0,34	1,2	0,56
Tearzahl	0,10	0,24	0,07

Beim Vergleich der Werte ist festzustellen, daß nach der Regeneration das Öl fast vollkommen von den schädlichen Teer- und Asphaltstoffen befreit ist. Auch der Schwefelgehalt ist im Bereich des Wertes für Frischöl. Die starke Erniedrigung der Viskositäten bei 50 und 100°C gegenüber denen bei Frischöl ist nicht von Bedeutung, da die Arbeitstemperatur bei 270° liegt und sich die Werte bereits bei 150° angeglichen haben. Der Flammpunkt ist auch noch hoch genug, sodass hier keine Bedenken vorliegen.

Das gereinigte Öl wird also infolge seines geringen Teer- und Asphaltingehaltes ohne weiteres wieder wie neues Öl eingesetzt werden können. Um jedoch die Schmierfähigkeit des Öles genauer prüfen zu können, wird damit in einem Langzeitlaufversuch ein normalerweise stark verkokender Gaskompressor geschmiert und genaue Messungen auf Verschleiß und Verkokungen angestellt. Dieselben Versuche werden an einer ND-Zylindermaschine angestellt.

Zusammenfassung und Ausblick.

Es ist gelungen, mit einer aus Generatorschlacke synthetisch hergestellten Produkt mineralische Altsöle wesentlich besser zu regenerieren als mit dem bisher bekannten Mitteln. Außerdem wurde ein Verfahren ausgearbeitet, um gebrauchte ND-Öle zu reinigen. Dieses Verfahren kann ebenso zur Regeneration anderer Altsöle angewandt werden. Die Ergebnisse der Prüfversuche auf die Schmierfähigkeit des regenerierten ND-Öles werden in einem weiteren Versuchsbericht zusammengefasst. Außerdem sind noch Versuche im Gange, um die synthetische Herstellung des Montmorillonites zu vereinfachen und auch wirtschaftlicher zu gestalten. Es ist dabei hauptsächlich an die Verkürzung der hydrothermalen Reaktionszeit und an die Erhöhung der Ausbeute und die Schmelzpunkte gedacht. Weiter werden Untersuchungen angestellt, um die Kosten des regenerierten Altsöls zu verringern und um dieses nach der Anwendung selbst wieder aufzubereiten.

W. W. W.

Dr. W. W. W.
 Herr Dr. Kogge
 Herr Dr. Rauscheidt/Hr. Konhaas.

Herrn Dr. Herold, Nr. 26.

Nr. 10a 10/11/12

Als Unterlage zur geplanten Besprechung
und auf Wunsch von Dr. Reinhardt
übersende ich Ihnen eine Lichtkopie
eines Berichtes von Dr. Weber, der sein
Rehmen seine Versuche zur Hämolyse
unserer Produkte prüfte und die Ergebnisse
schriftlich festlegte.

H. Kaufmann

H. Walz

H. Krajauskis

Kohlhaas

17.5.1912

560000529

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B. 336/42 ✓

Leuna Werke, den 26.6.1942

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums
Bericht Nr. **336**

3042-56
30/4.02

Dr. Geib

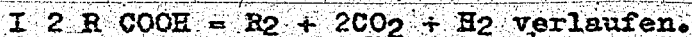
Theoretisches zu einer elektrolytischen Synthese von Sebazinsäure aus
Adipinsäure

Ei.

1.) Problemstellung

Im Zuge der Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Igamid-Kunststoffe erschien es wünschenswert, auch Dikarbonsäuren mit längerer Kohlenstoffkette als die Adipinsäure, z.B. die Sebazinsäure zu verwenden. Auf Grund früherer Erfahrungen während seiner Arbeiten bei Prof. Ziegler schlug Dr. Reisinger als Zugang zu diesem Gebiet die Elektrosynthese von Sebazinsäure aus Adipinsäure über ihre Ester vor. In der Tat war es möglich, auf diesem Wege recht glatt zur Sebazinsäure zu gelangen. Doch waren bei den ersten Arbeiten eine Reihe von Beobachtungen, insbesondere die ziemlich hohe Zersetzungsspannung, mit den Erwartungen nicht ganz im Einklang und nicht ohne eingehende Erörterung der energetischen Grundlagen verständlich.

Wie auch aus der Literatur (vgl. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen) bekannt ist, kann die Elektrolyse organischer Säuren bzw. deren Salzen unter geeigneten Bedingungen nach dem Schema:



Von Dr. Reisinger wird nach diesem Reaktionsschema aus Adipinsäuremonomethylester Sebazinsäuredimethylester hergestellt. In dem Reaktionsschema I ist dann also



Zur Unterdrückung von Nebenreaktionen wird dabei mit einer methylalkoholischen Lösung des Na-Salzes der Monomethylester-Adipinsäure gearbeitet, wobei durch fortlaufende Zugabe der (freien) Monoester-Adipinsäure dafür gesorgt wird, daß die Lösung keinen Überschuß an Alkali (CH_3ONa) enthält. Die angewandte Spannung beträgt bei den Versuchen von Dr. Reisinger 12 - 23 Volt (im Mittel 17 V), die Stromausbeute etwa 93 %, die anodische Stromdichte 0,07 A/cm², die Arbeitstemperatur 55°C. Anode: Pt, Kathode: V2A. Da für die Bildung von 1 Mol Sebazinsäuredimethylester 2 Mol Adipinsäurehalbester-Anionen entladen werden müssen, erfordert ein Mol Sebazinsäurediester einen Aufwand an elektrischer Energie von

$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 96.500}{0.93} \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{sec} = 0.98 \text{ KWh}$$

(also rund 1 Kilowattstunde), einer Wärmeenergie von 840 Kcal für 1 Mol entsprechend. Im Folgenden soll die Frage im Vordergrund stehen: Wofür wird diese große Energie benötigt?

2.) Vorbemerkungen über den Begriff der Ausbeute bei elektrochemischen Prozessen

Bei der Ausbeute eines elektrolytischen Vorganges ist streng zu unterscheiden zwischen Stromausbeute = Mol/n. 96.500 Ampere Sekunden (n-Zahl der Ladungen) und Energieausbeute; die letztere könnte man kennzeichnen (technisch) durch den Aufwand an Kilowattstunden, der für 1 kg Produkt erforderlich ist, oder (thermodynamisch) durch das Verhältnis des minimalen Aufwandes an freier Energie (d.h. des Aufwandes bei isothermer und reversibler Leitung des Vorganges) zur tatsächlich angewandten Energie oder weniger exakt durch das Verhältnis von erforderlicher Gesamtenergie (Wärmetönung) zur aufgewandten elektrischen Energie. Die aus dem System abzuleitende Wärmemenge ergibt sich aus aufgewandter elektrischer Energie und Wärmetönung, der Umfang der Nebenreaktionen aus der Stromausbeute.

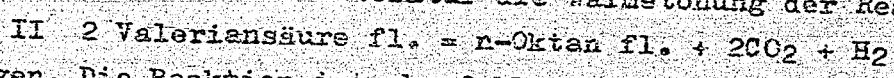
560000531

3.) Wärmetönung

Die Reaktion (I) 2 Adipinsäuremonomethylester = Sebazinsäuredimethylester + 2 CO₂ + H₂ ist, wie aus Verbrennungswärmebestimmungen von Verkaade und Mitarbeitern hervorgeht, um 18,5 (± 3) Kcal endotherm:

Verbrennungswärme	Dimethyladipat fl.	1	019,6 Kcal
"	— Adipinsäure fest		668,9 "
Schmelzwärme	"		6,0 "
(angenommener Wert)			<u>1 694,5 Kcal</u>
Verbrennungswärme	Dimethylsebazat	1	644,7 Kcal
"	2 CO ₂		
"	H ₂		68,3 "
			<u>1 713 "</u>
			- 1 694,5 "
			<u>18,5 Kcal</u>

Für die Berechnung wurde dabei die Verbrennungswärme von Adipinsäuremonomethylester ersetzt durch die von Dimethylester und Säure. Dieser Ersatz ist natürlich nur insofern richtig, als die Wärmetönung der Bildung des Di-Esters aus Monocyster gleich der des Monoesters aus der Di-Säure ist. Dies dürfte aber weitgehend zutreffen, da über mehrere C-Atome voneinander getrennte Gruppen sich in aliphatischen Verbindungen im allgemeinen kaum beeinflussen. Zur Kontrolle wurde aus den Verbrennungswärmedaten der Literatur die Wärmetönung der Reaktion



herangezogen. Die Reaktion ist ebenfalls um 19 Kcal endotherm.

4.) Elektrochemie und Thermodynamik der Reaktion

Unter der Annahme, daß die Änderung der freien Energie bei dieser Reaktion denselben Betrag (-18 500 Kcal) hätte - bei Zimmertemperatur sind die Unterschiede zwischen freier Energie und Gesamtenergie noch nicht sehr groß, am absoluten Nullpunkt sind sie bekanntlich verschwindend klein - würde zur reversiblen elektrolytischen Durchführung der Reaktion I, also eine Spannung von

$$\frac{18\,500}{2 \cdot 23\,000} \text{ Volt} = 0,4 \text{ Volt}$$

erforderlich sein; die gleiche Spannung (Reversibilität) würde dann das mit der umgekehrten Reaktion betriebene Element liefern. Legt man statt der Wärmetönung die in der Literatur (z.B. bei Parks und Huffman) vorhandenen Angaben über die freien Energien für die Reaktion II (mit Valeriansäure) zu Grunde, so erhält man für die reversible Elektrolyse der freien Säure in 1 m wässriger Lösung bei 25°C das umgekehrte Vorzeichen, das mit der Reaktion II unter diesen Bedingungen betriebene Element sollte danach eine elektromotorische Kraft von (+) 0,15 V liefern. Da sich bei Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit die für die Abscheidung von Wasserstoff erforderliche Spannung um 59 Millivolt (bei 25°C) erhöht, ergäbe sich für die reversible Reaktion II in 1n alkalischer wässriger Lösung eine aufzuwendende elektromotorische Kraft von (-) 0,46 V.

Wenn auch die Verhältnisse in methylalkoholischer Lösung nicht vollständig gleich sind, so übersieht man doch aus diesen Werten ohne weiteres, daß sich für die Elektrolyse nach Reaktion I eine reversible Zersetzungsspannung von allerhöchstens 1 Volt rechnerisch ergibt. Dieser Wert, der also höchstens 1 Volt betragen kann, ist nun der tatsächliche Spannungsaufwand von 17 Volt (Energie- und Spannungsaufwand sind direkt proportional) gegenüberzustellen.

5.) Tatsächliche Verhältnisse

Es erscheint nahezu unmöglich, daß die Reaktion reversibel geleitet werden kann; doch kann die Thermodynamik darüber keine Angaben machen und die Kompliziertheit des Vorganges (etwa der Bildung von Säureionen aus Kohlenwasserstoffen und CO_2) ist schließlich kein Hindernis, welches die Reversibilität sicher ausschließt (die Bildung von OH Ionen aus O_2 und H_2O ist bei dem einigermaßen reversibel arbeitenden Knallgas-Element auch nur über Zwischenreaktionen zu erreichen). Die Irreversibilität bedeutet, daß an der Anode Überspannungen (über die theoretische, reversible Zersetzungsspannung hinaus) auftreten, für deren Entstehen man etwa die primäre Bildung von RCOO -Radikalen verantwortlich machen kann. Schätzt man die für die Bildung von RCOO und H (Atomen) aus RCOOH im Gaszustand erforderliche Energie auf 115 Kcal, (dies ist die Energie für $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$), so erhält man als Energie für die Reaktion $2 \text{RCOOH} = 2 \text{RCOO} + \text{H}_2 - 130$ Kcal bzw. für 2RCOO Na (gelöst) $+ 2 \text{H}_2\text{O} = \text{RCOO} + \text{H}_2 + 2 \text{NaOH}$ etwa -160 Kcal. Dividiert man diesen Wert durch $2 \cdot 23 \text{ 000}$, so erhält man näherungsweise die Zersetzungsspannung bei diesem Prozeß = 3,5 Volt. Ganz so groß ist aber die Zersetzungsspannung wohl nicht, denn es wurde für die elektrolytische Äthanbildung aus Kaliumacetat in wäßriger Lösung eine Zersetzungsspannung von 2,5 Volt gefunden (vgl. Förster Elektrochemie wäßriger Lösungen, Seite 857). Der über etwa 2,5 Volt hinausgehende Betrag ist daher zweifellos durch die erstrebte hohe Stromdichte bedingt. Diese Stromdichte erhöht einmal den Betrag der Überspannung, ein großer Teil der angewandten Spannung dürfte aber zur Überwindung des elektrischen Widerstandes (bzw. Erzeugung einer hinreichenden Stromstärke bei dem vorgegebenen Widerstand) verwandt werden, also als Potentialabfall im Inneren der Lösung auftreten.

Vergleicht man die Elektrosynthese der Sebazinsäure mit anderen elektrochemischen, technischen Prozessen (s. die Tabelle auf der nächsten Seite) so ergibt sich, daß nach dem bisherigen Stand eine recht große Energie für die Sebazinsäuresynthese gebraucht wird, welche sicher zum allergrößten Teil für den schnellen Transport der Ionen durch die Lösung (zur Erzielung der für die Reaktion erforderlichen beträchtlichen Stromdichte), also schließlich zur Erzeugung von Wärme verwandt wird; nur ein Teil davon (etwa 2,5 von 17 Volt) ist wahrscheinlich zur Überwindung von Potentialschwellen (Überspannung) erforderlich, welche durch die Eigenart des Prozesses bedingt sind.

Bei einer mittleren Spannung von 17 Volt und einer Stromausbeute von 93 % werden reichlich 800 Kcal an elektrischer Energie pro Mol gebildeten Sebazinsäureesters verbraucht, die zum allergrößten Teil schließlich in Wärme umgesetzt werden. Für 1 kg Sebazinsäure sind rund 5 kWh erforderlich.

Vergleich der Sebazinsäuresynthese mit der Chloralkalielektrolyse

Es werden in dieser Tabelle die wichtigsten theoretischen und technischen Daten über die Kochsalzelektrolyse ($2 \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$) im Vergleich mit der Sebazinsäureester-Synthese zusammengestellt.

	Sebazinsäuresynthese		Kochsalzelektrolyse	
	Kcal	Volt ¹⁾	Kcal	Volt ¹⁾
Wärmetönung der Reaktion (1 Säure = 1/2 H ₂)	-9 (flüssig)	-0,4	-22,5 (Gas)	-1,0
Wärmetönung in wäBr. Lösg.				
bei pH = 0			-39	
bei pH = 14			-52,5	
freie Energie der Reaktion				
bei pH = 0	+8,5 ²⁾	+0,37 ²⁾	-31,4	-1,36
bei pH = 14	-10,5 ²⁾	-0,46 ²⁾	-50,4	-2,19
experimentelle Zersetzungsspannung	bei Acetat (pH ?)	-2,5		-2,35 (pH=14)
technische Zersetzungsspannung		12 - 23 Volt	3,5 ³⁾	4,0 4,7 Volt
dabei Stromdichten		700 A/m ²	460 ³⁾	700 1000 A/m ²

- 1) Das Vorzeichen der Spannung soll nur die Richtung der elektrischen Energie (Energieaufnahme-, Energieabgabe +) angeben.
- 2) Für die Reaktion II (Valeriansäure) in wäBriger Lösung.
- 3) Die Daten für die technische Kochsalzelektrolyse gelten für das Siemens-Billiter-Verfahren, in der Praxis scheinen die Zersetzungsspannungen häufig um etwa 0,1 - 0,2 Volt höher zu liegen.

6.) Schlußfolgerungen

Der Vergleich der Sebazinsäuresynthese mit der Kochsalzelektrolyse und besonders die Literaturangabe über die zur Bildung von Athan aus Acetat erforderliche Zersetzungsspannung (2,5 V) lassen es denkbar erscheinen, daß sich auch für die technische Sebazinsäureherstellung eine Zersetzungsspannung in der Nähe von 5 V erreichen ließe.

Zur Herabsetzung der Zersetzungsspannung wäre als erstes natürlich eine mögliche Steigerung der Leitfähigkeit anzustreben. Aus diesem Grund soll eine Untersuchung der Leitfähigkeit in diesem System durchgeführt werden.

Die Leitfähigkeit könnte ziemlich sicher verbessert werden, falls noch konzentriertere Lösungen verwandt werden könnten. Ebenso müßte sich wohl die Verwendung von wäBrig-methylalkoholischen Lösungen für die Leitfähigkeit günstig auswirken. Allerdings ist dann mit dem Auftreten von Störungen zu rechnen. So müßte bei Gegenwart von Wasser zur Vermeidung der Verseifung der Estergruppen wohl eine tiefere Temperatur eingehalten werden. Die Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur kann dann aber den durch das wäBrigere Medium erzielten Leitfähigkeitsgewinn wieder in Frage stellen. Andererseits könnte man daran denken, durch Erhöhung des Druckes und der Temperatur (bei Ausschluß von H₂O) die Leitfähigkeit zu erhöhen, (z.B. schätzungsweise um 50 % bei einer Temperatursteigerung von 60° auf 120°C). Falls nicht störende Nebenreaktionen durch die Temperatursteigerung gefördert werden, ließen sich so die Energiekosten um 30 % senken. Eine Druckerhöhung könnte sich auch in der Hinsicht nur günstig auswirken, daß infolge der Verkleinerung der entwickelten Gasblasen der Strömdurchgang etwas verbessert würde. (Verringerung der

Energiekosten durch diesen Effekt schätzungsweise um 10. %). Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Stromausbeute könnte dabei zunächst einmal auch durch Versuche bei 1. at. in Lösungen etwa von Amylalkohol ange- nähert festgestellt werden.

Schließlich kann die Spannung natürlich herabgesetzt werden, falls eine geringere Stromdichte und damit eine Verschlechterung der Raumzeitausbeute in Kauf genommen werden kann. Man muß aber bei geringeren Stromdichten wieder damit rechnen, daß die Stromausbeute sich verändern, insbesondere verschlechtern kann.

Durch Übergang zu etwas sauberen Lösungen, bei denen also überschüssige Estersäure mit Estersalz einen Puffer bildet, könnten allenfalls wohl nur 0,5 V gewonnen werden.

Die geometrische Anordnung kann wohl nur wenig verbessert werden, da die Elektroden bei den Versuchen Dr. Reisingers ohnehin nur 1 cm voneinander entfernt sind. Bei Anwendung niedriger Temperaturen wäre Umrühren zu empfehlen. Bei siedendem Methylalkohol dürfte der Rühreffekt ohnehin sehr stark sein. Anderes Elektrodennmaterial dürfte die Zersetzungsspannung nur unwesentlich herabsetzen können.

Zusammenfassung

Es werden die physikalisch-chemischen Grundlagen einer von Dr. Reisinger durchgeführten Elektrosynthese von Sebazinsäure aus Adipinsäure besonders in energetischer Hinsicht behandelt und die Möglichkeiten einer Herabsetzung der Zersetzungsspannung und damit der Energiekosten diskutiert.

© Herrn Dir. Dr. Herold

" Dr. Reisinger
" Dr. Elbel
" Dr. Krajewski
" Dr. Reinze
" Dr. Geib
" OI. Keinke / Dr. Orlicek
A. W. P.

Geib

Analytisches Laboratorium
Mo 24a

3042-57
30/4.02
Leuna Werke, den 28. Mai 1942

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

334

570000535

Laboratoriumsmitteilung

Nr. 159 VI / 42

Verfasser Leinert

Ph - Grünig
Su

Titel Bestimmung des Neutralölgehaltes von Phenolölen
und Phenolatlaugen.

pmr
14.6.42

S. Rumpf R.

Expl. Nr.: 1

Leuna, am 28. Mai 1942

570000536

Bestimmung des Neutralölgehaltes von Phenolölen
und Phenolatlaugen.

Zusammenfassung:

Für die Neutralölbestimmung in Phenolölen und Phenolatlaugen wird eine vereinfachte Methode gegeben.

Linnert

Verteilung:

- 1 Dir. Dr. Herold
- 2 Dr. Koppe
- 3 Dr. Dorsch
- 4 Dr. Fröhlich
- 5 Dr. Havemann
- 6 Dr. Müller, Me 963
- 7 Dr. Ufer
- 8 A. B. S.
- 9 Verfasser
- 10-14 Reserve.

Bestimmung des Neutralölgehaltes von Phenolölen
und Phenolatlagen.

Es war für die Phenolgewinnungsbetriebe wünschenswert, über eine allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung der Neutralöle in Phenolölen und Phenolatlösungen zu verfügen, die die Summe der begleitenden, flüchtigen Neutralöle mit hinreichender Genauigkeit erfasst und vergleichbare Werte liefert.

Die bekannten, mit Extraktionsmitteln arbeitenden Vorschriften ⁴⁾ befriedigten nicht, da bei der Isolierung der Neutralöle niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe mit dem Lösungsmittel verdampfen. Die Ausführung dieser Verfahren erfordert auch einen zu grossen Zeitaufwand.

Um die sauren Öle von den neutralen Begleitstoffen (Ketonen, (Cyklo-)Olefinen, Aromaten, Naphtenen, Paraffinen und sonstigen Verunreinigungen) zu trennen, wurden sie mit Lauge gelöst. Die verdünnte Lauge kann von den unlöslichen Neutralölen getrennt werden. Dafür haben wir eine geeignete Apparatur entwickelt, in der wir durch eine „Kreislauf-Destillation“ die Neutralöle erfassen.

Prinzip: Entsprechend der im Vergleich mit Carbonsäure erheblichen (teils 4- und 8-fachen) Flüchtigkeit einiger Xylenole mit Wasserdampf aus nicht genügend alkalischer Lösung wird alles flüchtige Neutralöl und ein Teil der Xylenole mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung bei 100 % Überschuss an Ätznatron in Bezug auf Phenolöl vom mittleren Mol-Gew. ca. 100 in eine in $\frac{1}{10}$ mm unterteilte Vorlage überdestilliert, in der sich das Kondensat in zwei Schichten trennt. Die Hauptmenge der wässrigen Phase kehrt durch ein Überlaufrohr in die klar zu dampfende Lösung zurück, wobei sie Gas in dem Wasser suspendierte Xylenol mitnimmt. (Das Xylenol spielt hier u.E. eine mit der Zugabe von o-Dichlorbenzol bei der Austreibung der niederen Fettsäuren aus verdünnter, phosphorsaurer Lösung vergleichbare Rolle.)

Bemerkungen: Anfänglich hat die Kreislaufdestillation, bedingt durch Verharzungsvorgänge, die je nach der chemischen Zusammensetzung der Neutralöle anscheinend mehr oder weniger weit gehen können, bei einem Teil untersuchter Proben nicht immer 100%ige

⁴⁾ I.G.-Analyse 606 und 640.

Neutralölgehalte, jedoch untereinander vergleichbare Werte geliefert. Um etwa „polymerisierende“ Wirkung eines allzugrossen Laugeüberschusses zu verringern wurde die Konzentration der Lauge in der klarzudampfenden Lösung auf >1 - bis $<1,5$ - Normal beschränkt.

Enthält eine Phenolölprobe Trikresylphosphat, so ist dessen Bestimmung in dem nicht flüchtigen Anteil auf Grund des Phosphorgehaltes möglich.

Ausführung: 50 g der durchgeschüttelten Phenolölprobe werden mit 360 ccm 10%iger Natronlauge (40 g Ätznatron) und 500 ccm Wasser in einen etwa 2000 ccm fassenden, mit Wasser ausgespülten Schliffkolben gebracht.

Von Phenolatlauge werden 125 ccm, die mit 180 ccm 10%iger Natronlauge versetzt und mit 550 ccm Wasser verdünnt werden, zu einer Bestimmung verwendet.

Dem Ansatz wird etwas Bimssteingries hinzugefügt. Ein mit intensiver Rückflusskühlung ausgestatteter Destillationsaufsatz - gemäss Abbildung - wird auf den Kolben gesteckt und dieser unter Benützung eines Baboblechtes bis zu mässig-starkem Sieden erhitzt. Mit dem Wasser-, Xylenol- und bei Rohöl Picolindampfgemisch werden die Neutralöle abdestilliert und gelangen kondensiert in den kalibrierten Rohrschenkel. Das Neutralöl reichert sich mit der Zeit über dem wässrigen, bei der Untersuchung von Rohöl oder Phenolatlauge meistens basisch reagierendem *) Kondensat an, während die mit überdestillierten, in dem Wasser teils gelösten, teils suspendierten Xylenole der Hauptmenge nach durch den Heber dauernd in den Kolben zurückfliessen. Die anwachsende Schicht des Neutralöles wird vom Beginn des Siedens an gerechnet, anfangs nach je 30, später nach je 15 Minuten abgelesen. Nach 60 bis etwa 100 Minuten bleiben die Werte in der Regel beständig.

Erfährt die Menge des Neutralöles innerhalb 15 - 20 Minuten keinen erheblichen Zuwachs mehr, so empfiehlt es sich (insbesondere bei der Bestimmung der Neutralöle in Proben unbekannter Art) die Destillation durch Entfernen der Heizquelle kurz zu unterbrechen. Gleichzeitig lässt man aus einem kleinen, auf den Kühlervorstoss aufgesetzten Scheidetrichter etwa 10 ccm 10%ige Lauge vorsichtig in das Messrohr einlaufen und das Neutralöl unterschichten. Eventuell vorhandene Ketone werden hierdurch aus der wässrigen Lösung ausgeschieden; andererseits verschwinden die letzten Spuren saurer Öle aus der Neutralölschicht. Infolge der Erhöhung des spezifischen Gewichtes der wässrigen Phase gestaltet sich die Ablesung bei dem sich infolgedessen flacher einstellendem Meniskus schärfer. Um die Auswirkungen der Lauge im Messrohr aufrecht zu erhalten, ist zu beachten, dass bei der Fortsetzung der Destillation bis zu ihrer Beendigung nur so viel Zeit gebraucht wird, als noch an dem Hahn ent-

*) $C_6H_5CN + NaOH + H_2O = C_6H_5COONa + NH_3$.

nommene Wasserproben alkalisch sind. Phenolöle, die reduziert worden sind, enthalten keine Ketone. Bei dieser Untersuchung bleibt übrig die Unterbrechung des Klardampfens und die Zugabe der 10 ccm Lauge.

Das abgetriebene Neutralöl kann zur Nachprüfung der Abwesenheit saurer Anteile mit verdünnter Lauge in ein Meßkolbchen von 50 bzw. 100 ccm mit kalibriertem Hals (Cassiolbchen) überspült werden. Man setzt 5,0 ccm Benzol weitere 3-5 g. Lauge hinzu, schüttelt um und erwärmt im Wasserbad bei 40 - 50°C, bis die Lauge klar ist. Dann wird abgekühlt und das Volumen von Neutralöl und Benzol abgelesen.

Beispiele:

1.) Wurden bei einer Einwaage von 52,5 g Phenolöl 1,05 ccm Neutralöl vom spez. Gew. 0,918 abgelesen, so enthielt das Phenolöl

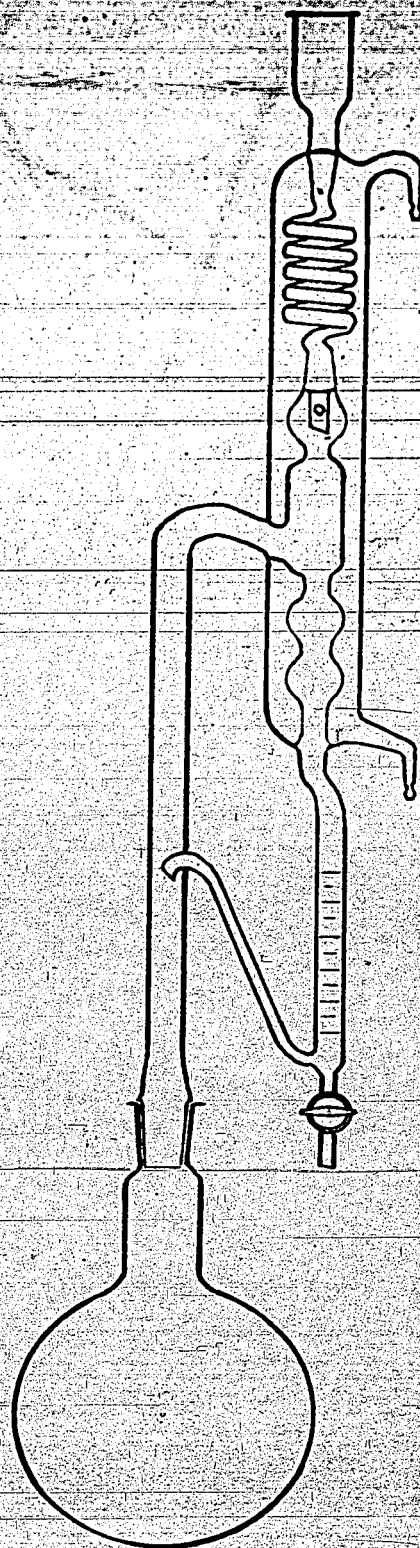
$$\frac{1,05 \cdot 0,918 \cdot 100}{52,5} = 1,84 \% \text{ Neutralöl.}$$

2.) Beim Klardampfen von 150 g Phenolatlauge fielen 4,4 ccm Neutralöl vom spez. Gew. 0,92 an. Es wurden also in dieser Phenolatlauge

$$\frac{4,4 \cdot 0,92 \cdot 100}{150} = 2,70 \% \text{ Neutralöl gefunden.}$$

Die Neutralölbestimmung der gleichen Phenolatlauge, wobei bei 2 kg Phenolatlauge klargedampft wurden, hat in Leuna 2,6 und in Böhlen 2,7 % Neutralöl ergeben.

570006540



Neutralölbestimmung
in Phenolölen

durch Klardampfen der alkalischen Lösung im Kreislauf.

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Rezept Labor. No 24a

Rezeptlabor. No. 24a

Analytisches Laboratorium
Me 24a

580000541

3092-58
30/4.02
Leuna Werke, den 21. 5. 1942

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

333

Laboratoriumsmitteilung

Nr. 159 V / 1942

fr H. Kumpke
fr 14.6.42

Verfasser Markus

Titel Die Löslichkeit von Cyclohexanonoxim in Cyclohexan.

*fr Oxidations arbeit
H. Kumpke in
Auftrag gegeben
fr*

Expl. Nr.: 1

580000542

Die Löslichkeit von Cyclohexanonoxim
in Cyclohexan.

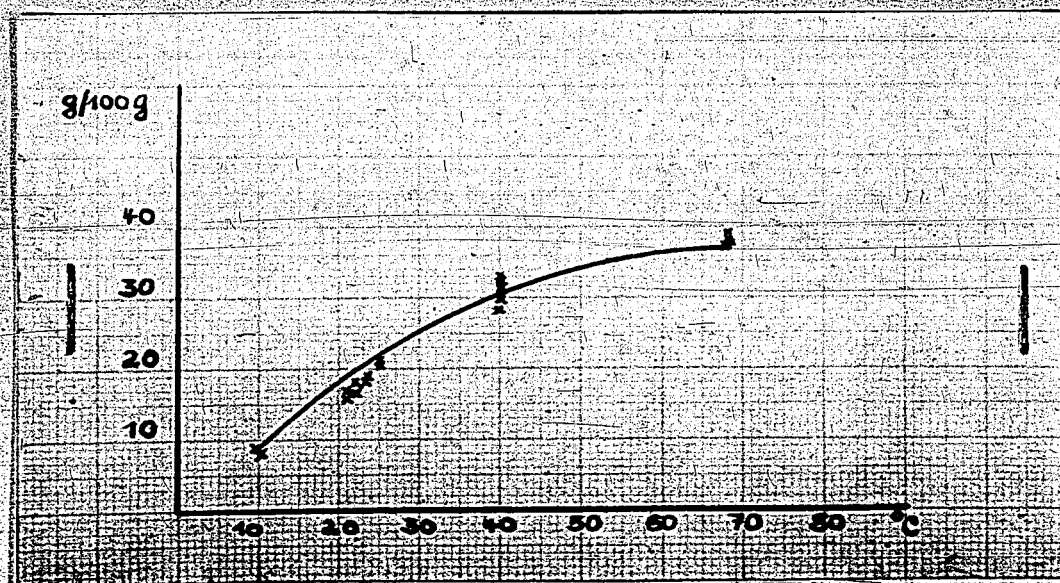
Verteiler:

- 1 Dir. Dr. Herold
- 2 Arbeitsgr. Dr. Klopfer
- 3 A.B.S.
- 4 Verfasser
- 5 Reserve.

W. Klopfer

Die Löslichkeitswerte in dem durch die obige Tabelle ange-
schafften des Cyclohexans (Sdp. +9°, Sdp-81°) gegeben, wurde un-
sucht. Da festgestellt wurde, dass das Cyclohexanonoxim in Cyclo-
leicht übersättigte Lösungen bildet, wurde das Gleichgewicht der
Sättigung unterschättigter Lösungen erreicht und nicht von Zustand
der Übersättigung. Eine Zeitdauer von 12 Stunden war zur Gleich-
wichtseinstellung ausreichend. Die Löslichkeitsversuche wurden in
einem mit Rückflusskühler, Rührer und seitlichem, in die Flüssigkeit
eintauchendem Rohr versehenen Kolben durchgeführt. Die Temperatur
wurde mit einem Höppler-Thermostat eingehalten. Nach Abstellen der
Rührung und Absitzen lassen wurde durch den seitlichen Stutzen eine
Probe der klaren Lösung vorsichtig in eine evakuierte, mit 2 Hahn-
versehene, gewogene Glaskugel, die im Thermostaten vorgewärmt wor-
war, gebracht. Nach dem Auswägen wurde die Probe in ein gewogenes
Glasegefäß, das in der Kugel inzwischen ausgefallene Cyclohexanonoxim
mit Cyclohexan quantitativ dazugebracht, und nun vorsichtig zur
Trockne eingedampft und ausgewogen. Das Ergebnis wurde in „g Cycl-
hexanonoxim in 100 g Lösung“ auf der Ordinate in Abhängigkeit von
der auf der Abszisse aufgetragenen Temperatur graphisch dargestellt.
Das Cyclohexanonoxim war ein übliches Betriebsprodukt. Als Cyclo-
hexan wurde einmal durch Umdestillation aus reinem Cyclohexan erhal-
nes Reinstprodukt und einmal ein Betriebscyclohexan von Me 225 ver-
wendet. Ein Unterschied in der Löslichkeit, grösser als die Fehler-
grenzen, konnte nicht beobachtet werden.

Quantitative Angaben über die Löslichkeit von Cyclohexanonoxim
in anderen Lösungsmitteln waren im Schrifttum nicht zu finden.



Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

300

590000544



Akten Dr. Herold

590000545

Jan K. V. K.
K. K. K.

J. K.

h. K. K.

Bericht über die
Entphenolung phenolhaltiger Abwässer mittels Rauchgasen
aus dem Kesselhaus.

21. 2. 34

fo

I n h a l t :

- I. Anlaß
- II. Apparatur
- III. Versuche
 - 1. Luft und Dampf als Abtreibemittel.
 - 2. Rauchgas aus dem Kesselhaus als Abtreibemittel.
 - 3. Rauchgas aus dem Kesselhaus als Abtreibemittel,
Füllung der Kolonne mit eisernen Faltenkörpern.
 - 4. Rauchgas im Gleichstrom mit dem Wasser.
- IV. Energieverbräuche für verschiedene Verfahren
 - 1. Berechnung des Dampfverbrauchs
 - a) bei Luft als Abtreibemittel
 - b) bei Rauchgas als Abtreibemittel
 - 2. Berechnung zur Erzeugung von 1200 m^3 Rauchgas mit 70°
Taupunkt aus R B K.
- V. Übertragung der Versuchsergebnisse auf den Betrieb.
- VI. Zusammenfassung.

1 Exemplar Herrn Dr. v. Staden
1 " " Dr. Koppe
1 " " Dr. Herold
1 " " Dr. Henning
1 " " Obering. Sabel
1 " " Dr. Bähr
1 " " Dr. Groß
3 überzählig

I. Anlaß.

Die Entphenolung von Abwässern der Hydrierung wird in Me 105 mittels Triäthylphosphat betrieben. Die Entphenolung kann aus wirtschaftlichem Grunde nur bis zu 0,5 - 1 g/l Phenol vorgenommen werden. Diese Abwässer und die verdünnten Abwässer der Hydrierung von derselben Konzentration werden zum Neustädter Becken geleitet. Dort adsorbieren die festen Bestandteile des Abwassers der Braunkohlenvergasung die restlichen Phenole bzw. Phenolverbindungen.

Da Me 105 unter Störungen durch Emulsionsbildung zu leiden hatte und der Betrieb erhebliche Kosten verursachte, wurde u.a. von Herrn Direktor Dr. Dehnel angeregt, Kraftgas, das durch die Abwässer geleitet wurde, mit Phenol zu sättigen. Das Phenol wäre dann in den Gasmaschinen und im Heizgas mit verbrannt worden. Da jedoch das Verdampfen des Phenols aus dem Wasser erst bei Temperaturen von 50 - 60° beginnt, würden sich in den Kraftgasleitungen phenolhaltige Kondensate bilden.

Es wurde nun vorgeschlagen, Rauchgase aus dem Kesselhaus mit dem Phenol des Abwassers zu beladen und in den Schornstein einzuleiten. Zu diesem Zweck wurde in Me 202 eine Kolonne aufgestellt, an der früher von Dr. Dürrfeld in Me 105 Versuche zur Abtreibung von Phenol mit Dampf ausgeführt worden waren.

Die Versuche dauerten mit zeitweisen Unterbrechungen von April - Dezember 1932 und wurden mit Abwasser von Me 105 (500 mg/l) meist aber mit Phenolwasser vor Me 105 (5 - 6000 mg/l) durchgeführt.

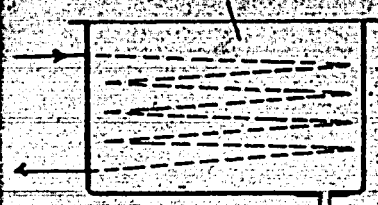
II. Apparatur.

Es wurde eine Kolonne benutzt, die von Dr. Dürrfeld für Abtreibeversuche von Phenol mittels Dampf in Me 105 benutzt worden war (siehe beiliegende Zeichnung). Die Kolonne hat einen Durchmesser von 400 mm und eine Höhe von 7 m. Sie wurde anfangs mit Porzellanraschigringen von 25 mm ϕ , später mit eisernen Faltenkörpern gefüllt. Die Rauchgase wurden dem Fuchs entnommen. Der Wärmeverlust wurde durch untergesetzte Brenner ausgeglichen. Die mit Phenol beladenen Gase gingen hinter der Kolonne durch einen Abscheider, dann durch ein Kapselgebläse über Dach.

Das Phenolwasser wurde in einem 300 l fassenden Behälter mit Dampf indirekt auf etwa 70° vorgewärmt und lief durch eigenen Druck in die Kolonne hinein. Die Kolonne war mit Matten isoliert.

Die zufließenden Wassermengen wurden durch Abstechen des geeichten Behälters und die abfließenden mit Stopp-Uhr und Litergefäß bestimmt. Die Gasmenge wurde nach dem Gebläse mit Drosselscheibe gemessen.

Vorratsbehälter
für Phenolwasser.



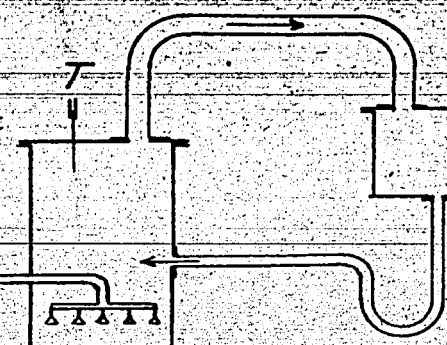
Meßscheibe

Meßscheibe

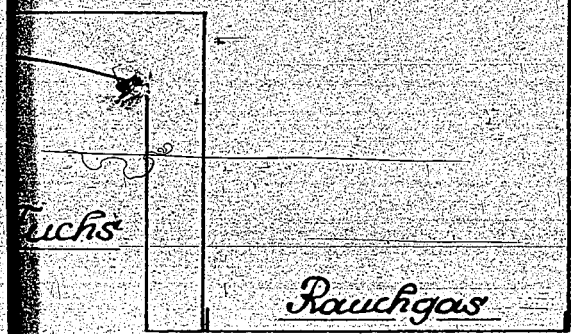


Kapselgebläse

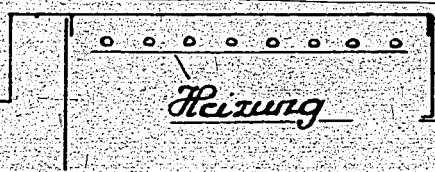
Abscheider



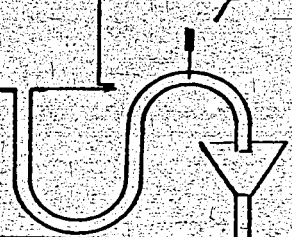
Porzellarringe,
später eiserne Faltenkörper



Rauchgas



Heizung



ablaufendes Wasser

III. Versuche

1. Luft und Dampf als Abtreibemittel (siehe Tafel 1)

Da bei den ersten Versuchen eingebrachte und ausgebrachte Phenolmengen nicht übereinstimmten und die Vermutung bestand, daß im Rauchgas wechselnde Phenolmengen auch infolge Einspritzung starken Phenolwassers auf die Kohle auftreten, wurden zunächst Versuche mit Luft und Dampf, auch unter Zusatz von schwefliger Säure angestellt.

Bei verdünntem Phenolwasser (bis 1 g/l) die aus Reinphenol und Saalewasser hergestellt waren, ergibt sich, daß bei Zusatz von schwefliger Säure (zwei- bis dreifacher Gehalt wie im Rauchgas) das Phenol im Abgas zurückgeht. (Versuche Nr. 2 - 6). Probenahmen und Analysen wurden durch das Hauptlaboratorium (Dr. Wetzel) ausgeführt. Später zur Klärung dieser Reaktion im Laboratorium No 420 angestellte Versuche ergaben, daß zum Verschwinden des Phenols Sauerstoff bzw. Luft, schweflige Säure und Eisen (Eisensalze, Kobaltsalze, Mangandioxyd) nebeneinander vorhanden sein müssen und daß hierbei kein katalytischer Vorgang stattfindet, sondern die beteiligten Stoffe außer Eisen zur verschwundenen Phenolmenge ungefähr im molekularen Verhältnis stehen. Wahrscheinlich wird das Phenol bis zu Kohlendioxyd oxydiert.

Dementsprechend blieb auch die Wirkung der schwefligen Säure des Rauchgases bei konzentrierten Phenolwässern (7000 mg/l) auf den Entphenolungsgrad bezogen, gering (Versuch 16 u. 17). Allerdings wurden hier keine Bestimmungen im Gas nach der Kolonne ausgeführt.

Mit steigender Austrittstemperatur aus der Kolonne wächst der Entphenolungsgrad oder man braucht bei gleichem Entphenolungsgrad weniger Luft oder Gas. Die Versuche 9 - 12 zeigen, daß bei gleicher Luftmenge mit Dampf und ohne Dampf die Ausgangstemperatur an der Kolonne von 75° auf 42° und der Entphenolungsgrad von 100% auf 2% sinkt.

Aus den Versuchen 16 - 25 ergibt sich, daß für einen Entphenolungsgrad von 80%, wie er im Betrieb bei Nachentphenolung mit staubhaltigem Wasser genügen dürfte, bei 70° 6 Kolonnenausgang ein Verhältnis von Phenolwasser zu Luft (trocken) 1 : 1200 anzunehmen ist.

Die Versuche 24 und 25 und 5, 6 unterscheiden sich hauptsächlich nur in der Phenol-Konzentration der Ausgangslösung. Man sieht, daß die Konzentration des Phenols den Entphenolungsgrad kaum beeinflußt.

Wahrscheinlich wird der Entphenolungsgrad bei den Abwässern von Me 105 etwas schlechter sein, da in diesen Abwasser höhermolekulare, also schwerer verdampfbare Phenole angereichert sind. Entsprechende Versuche wurden nicht angestellt, da zur Zeit der Versuche die Vernichtung konzentrierter Wasser bevorzugt untersucht werden sollte.

Entphenolung mit Luft und Dampf.

Veruche. Nr	2	3	4	5	6	9	11	12	16	17	15	14	24	25
Tag	28.4.32	2.5.	3.5.	9.5.	10.5.	11.5.	1-5.	13.5.	20.5.	20.5.	18.5.	18.5.	27.5.	27.5.
Phenol in Form von	Rein-Phenol	Kein-Phenol	Rein-Phenol	Rein-Phenol	Rein-Phenol	Rein-Phenol	Produkt aus Me 105							Wasser vor der Entphenolung Me 105
Zusatz zur Flüssigkeit	Natrium Sulfid 700 mg/l	Natrium Sulfid 700 mg/l	Natrium Sulfid 700 mg	Natrium Sulfid 700 mg	Natrium Sulfid 100 mg									
Zusatz von schwefliger Säure zur Luft	0	400 l/h	400 l/h	0	800 l/h	0	400 l/h	400 l/h	400 l/h	-	400 l/h	-	400 l/h	
Phenolwasser (menge ein l/h aus l/h)	35,2	23,4	74,4	120	118	78	72	86	112	110	120	112	108	114
Luftmenge N m angesaugt trocken	138	194	188	191	202	170	177	169	115	118	139	140	132	133
Luft-Dampfmenge gesättigt beim Ausströmen m ³ /h	368	360	368	360	370	290	320	220	205	205	235	235	295	295
Temperaturen: Kolonne unten	19	28	22	12	28	21	15		24	17	19	28	24	19
Wasser ein	78	78	80	77	77	75	78	17	71	75	94	95	73	74
Wasser aus	78	78	80	77	77	75	78	28	73	75	94	95	73	74
Phenolkonzentration mg/l	74	77	80	75	76	73	79	42	71	74	94	94	71	72
Wasserzulauf	65	62	75	67	70	57	50	75	73	70	67	62	64	58
Wasserablauf	78	78	79	77	78	76	78	18	70	75	92	94	69	69
mg/m ³ feuchtes warmes Abgas	414	403	393	900	860	7460	6950	6480	6850	6920	5820	6250	5440	4890
Absolute Phenolmenge	0,6	0,5	1,7	23	13	10	9	6780	1480	1890	20	55	270	340
Wasserzulauf g/h	37,6	9,3	44,1											
Wasserablauf g/h	14,6	9,5	29,3	1070	102	582	500	558	760	712	700	700	587	558
Abgas g/h	0,03	0,03	92	3	2	1,0	0,8	543	202	240	3	8	35	45
Nicht nachgewiesen %	18,7	3,4	10,5	103	61									
Entphenolungsgrad %	6	64	64	4	40									
Volumverhältnis Wasser angesaugte Luft trocken	1:5300	1:8300	1:2500	1:1600	1:1700	1:2200	1:2500	1:2700	1:1000	1:1100	1:500	1:500	1:1700	1:1600
Wasser: Dampf, Gewicht	1:0,5	1:1,2	1:0,3	1:0,1	1:0,2	1:0,3	1:0,2	1:2700	1:1000	1:1100	1:0,16	1:0,25	1:0,22	1:0,16
Bemerkungen								ohne Dampf-Zugabe			viel Dampf zugeben			

2. Rauchgas aus dem Kesselhaus als Abtreibemittel. (Tafel 2)

Da der Temperaturverlust im Rauchgas vom Fuchs bis zur Kolonne etwa 60° betrug, wurde eine Heizung mit Gasflammen zum Ausgleich angebracht. Der Entphenolungsgrad wird dadurch von 64 auf 86% erhöht (Versuche 30 und 34).

Die Temperatur im Gas hinter der Kolonne beträgt je nach Belastung $50 - 60^{\circ}\text{C}$. Wie aus einer weiter unten angeführten Rechnung hervorgeht, sättigen sich die Rauchgase, die einen Taupunkt von 42° haben, mit Wasser, wobei wegen der Verdampfung des Wassers Abkühlung des Gases stattfindet. Entsprechend der niedrigen Gastemperatur im Vergleich zu den Versuchen unter 2 ist zu einem Entphenolungsgrad von 80% ein Verhältnis von Wasser zu Rauchgas (N m^3 trocken) wie 1:3600 notwendig. (Versuch 38).

Der Vergleich der Versuche 43 und 44 zeigt, daß der Zusatz von Eisensalz zum Phenolwasser von Einfluß ist. Trotzdem das Verhältnis Wasser:Rauchgas bei der eisenhaltigen Lösung nur 1 : 2900 gegen 1 : 3900 beträgt, ist der Entphenolungsgrad 96% gegen 90%. Ähnlich wie bei den Versuchen mit schwefliger Säure (Nr. 3, 4, 6) zeigt sich auch hier, daß das Phenol im Abgas zu niedrig gefunden wird, daß also ein Teil des Phenols oxidiert wird. (vergl. S. 5)

Die Ergebnisse des Versuchs Nr. 44 seien die Grundlage folgender Berechnung. Das aus der Kolonne entweichende Gemisch aus Gas, Wasserdampf und Phenoldampf werde auf 15°C abgekühlt. Der Dampfdruck des Phenols kann bei dieser Temperatur vernachlässigt werden, sodaß alles Phenol in das ausgefallene Wasser eingeht. In 192 N m^3 trockenem Rauchgas wurden gefunden als Differenz der Phenol-Gehalte/ im Wasser 270 g Phenol, (Analyse im Gas 345 g). Auf 192 N m^3 kommen vor 51° bis 15° $104,192 \text{ g} = 20 \text{ Kg. Wasser}$. Die Konzentration des Phenols beträgt dann $11,3 \text{ g/l}$. Es wird also eine Phenol-

Lösung erhalten, die doppelt so stark ist wie die Ausgangslösung. Man kann nun die Rohphenollösungen ohne kostspielige Vorbehandlungen dem Rauchgasverfahren unterwerfen. Dabei wird ein Phenolkondensat erhalten, daß wegen der Reinheit des Phenols keine Schwierigkeiten beim Ausschütteln mit Trikresylphosphat ergibt. Außerdem können die Wäscher wegen der Erhöhung der Konzentration besser ausgenutzt werden.

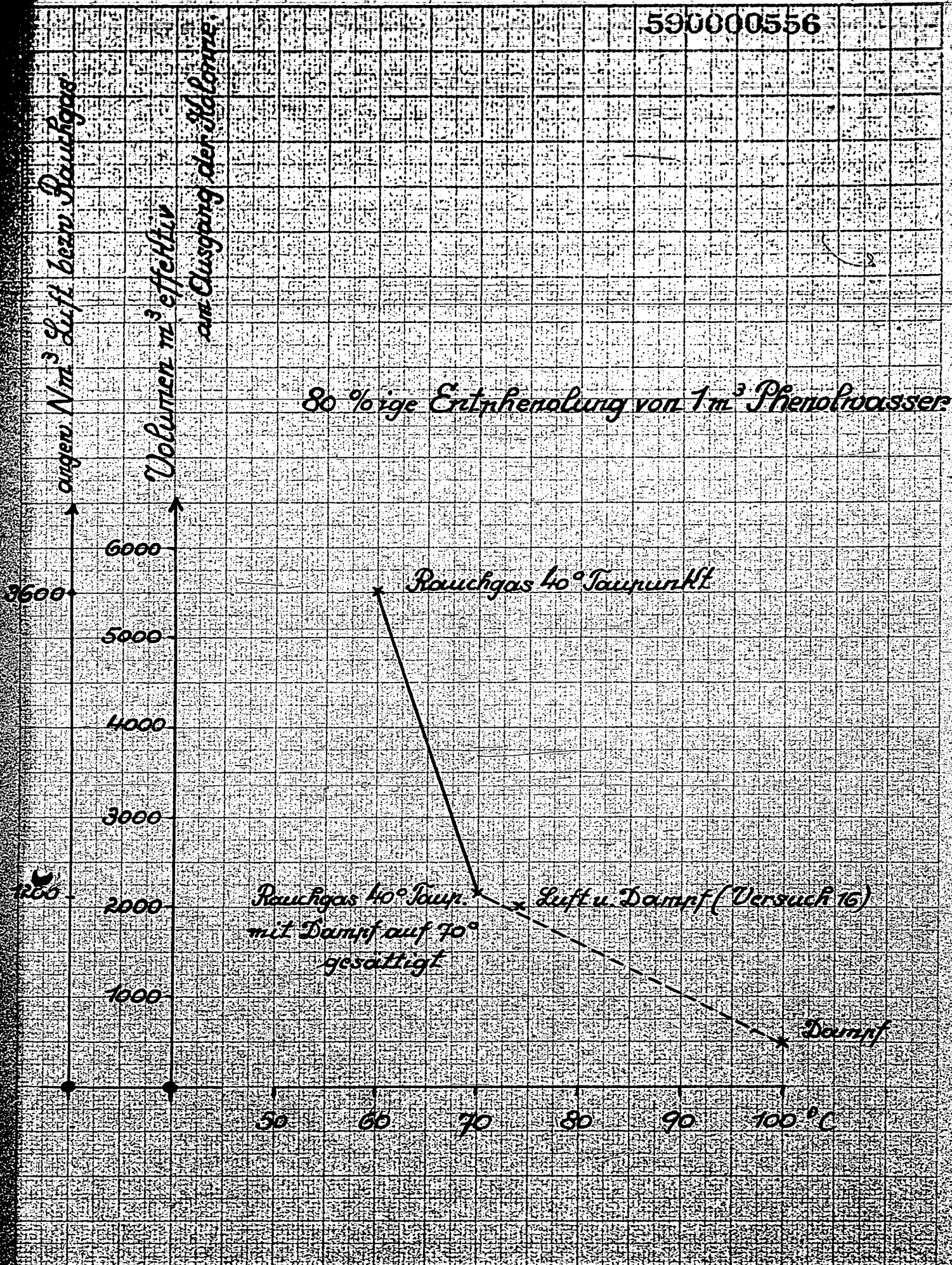
Aus den verdünnten Phenolwässern lassen sich nach dem angeführten Verfahren solche Konzentrationen herstellen, daß die Aufarbeitung mittels Trikresylphosphat wirtschaftlich möglich wird. Weiterhin wird vorgeschlagen, die Phenolkonzentration des Kondensates dadurch zu erhöhen, daß man die Kühlung des Abgases aus der Kolonne nur bis zu 40°C vornimmt, da der Dampfdruck des Phenols bei dieser Temperatur schon sehr klein ist.

Die Versuche wurden nur mit konzentriertem Phenolwasser durchgeführt, da zur Zeit der Versuche für die Vernichtung des konzentrierten Wassers größeres Interesse bestand als für die Vernichtung des verdünnten. Es ist möglich, daß die verdünnten Abwässer aus Me 105 schwerer zu entphenolen sind, da in ihnen wahrscheinlich die schweren flüchtigen Phenolverbindungen angereichert sind. Andererseits kommt vielleicht auch die bei den Versuchen 2 bis 6 beobachtete günstige Wirkung der schwefligen Säure mehr zur Geltung.

Tabelle 2

Entphenolung mit Rauchgas aus dem Kesselhaus.

Versuch Nr.	30	34	36	38	43	44
Tage	30.5.	9.6.	10.6.	13.6.	6.7.	7.7.
Phenol in Form von						
Phenolwassermenge ein l/h	88	95	45	64	67	50
aus l/h	69,5	48	11	44	30	24
Rauchgas trocken N m ³ /h						
	202	204	202	203	196	192
Feuchtes Rauchgas nach Gebläse m ³ /h						
	285	290	285	285	290	275
Temperatur °C						
Temperaturen Kolonne unten	65	67	70	65	60	64
Mitte	60	60	59	58	62	60
Ausgang	60	62	58	57	55	51
Wasser ein	65	68	84	64	66	65
aus	58	56	60	55	61	59
Rauchgas am Fuchs vor Kolonne						
	200 135	170 190	160 190	148 198	180 190	175 190
Phenolkonzentration mg/l						
Wasserzulauf	3990	4130	4050	3770	6500	5900
Wasserablauf	1800	1154	365	1314	546	1230
Absolute Phenolmengen g/h						
Wasserzulauf	350	391	183	242	436	293
Wasserablauf	125	56	4	58	16	29
Argas nicht nachgewiesen						
					260	160
Entphenolungsgrad %						
	64	86	98	76	96	90
Volumverhältnis Wasser:Rauchgas(Nm ³ , trocken)						
	1:2300	1:2100	1:4500	1:3100	1:2900	1:3900
Bemerkungen						
Leitung Fuchs-Kolonne	nicht geheizt	geheizt	geheizt	geheizt	geheizt	geheizt
Zusatz zum Wasser						
					3 Kg Eisen sulfat in 300 l = 2 g Fe/l	



3. Versuche mit eisernen Faltenkörpern als Füllmaterial für die Kolonne.

Die Versuche 43 und 44 ließen einen Ersatz der Porzellanraschigringe durch eiserne Faltenkörper aussichtsreich erscheinen.

Aus den vergleichbaren Versuchen 38 mit Porzellanringen und 48 u. 49 mit eisernen Faltenkörpern ergibt sich eine Verbesserung der Entphenolung um 8 bis 10%.

Aus den aufgestellten Phenolbilanzen geht hervor, daß 3 - 30% des Phenols im Abgas nicht nachweisbar sind.

Es wurde ferner versucht, Schwefelbilanzen aufzustellen. Die Schwefelbestimmungen im Gas vor und nach der Kolonne lassen sich jedoch nicht auswerten. Aus der Zunahme des Schwefelgehalts im Wasser errechnet sich für die Entschwefelung des Rauchgases:

Versuch Nr.	Unterschied im S ₂ gehalt des eingebr. und ausgebr. Gases absolut g	Rauchgasmenge m ³	Aus 1 m ³ Rauchgas entfernt g	in 1 m ³ Rauchgas als S ₂ vorhanden g	Entschwefl. des Rauchgas in %
46	160	290	0,55	1,6	35
47	275	275	0,85	1,6	53
49	124	270	0,46	1,6	29

Der Eisengehalt der ablaufenden Wasser betrug:

Versuch Nr.	g Fe	g/l
46	155	4,7
47	190	2,3
48	56	1,4
49	50	1,1

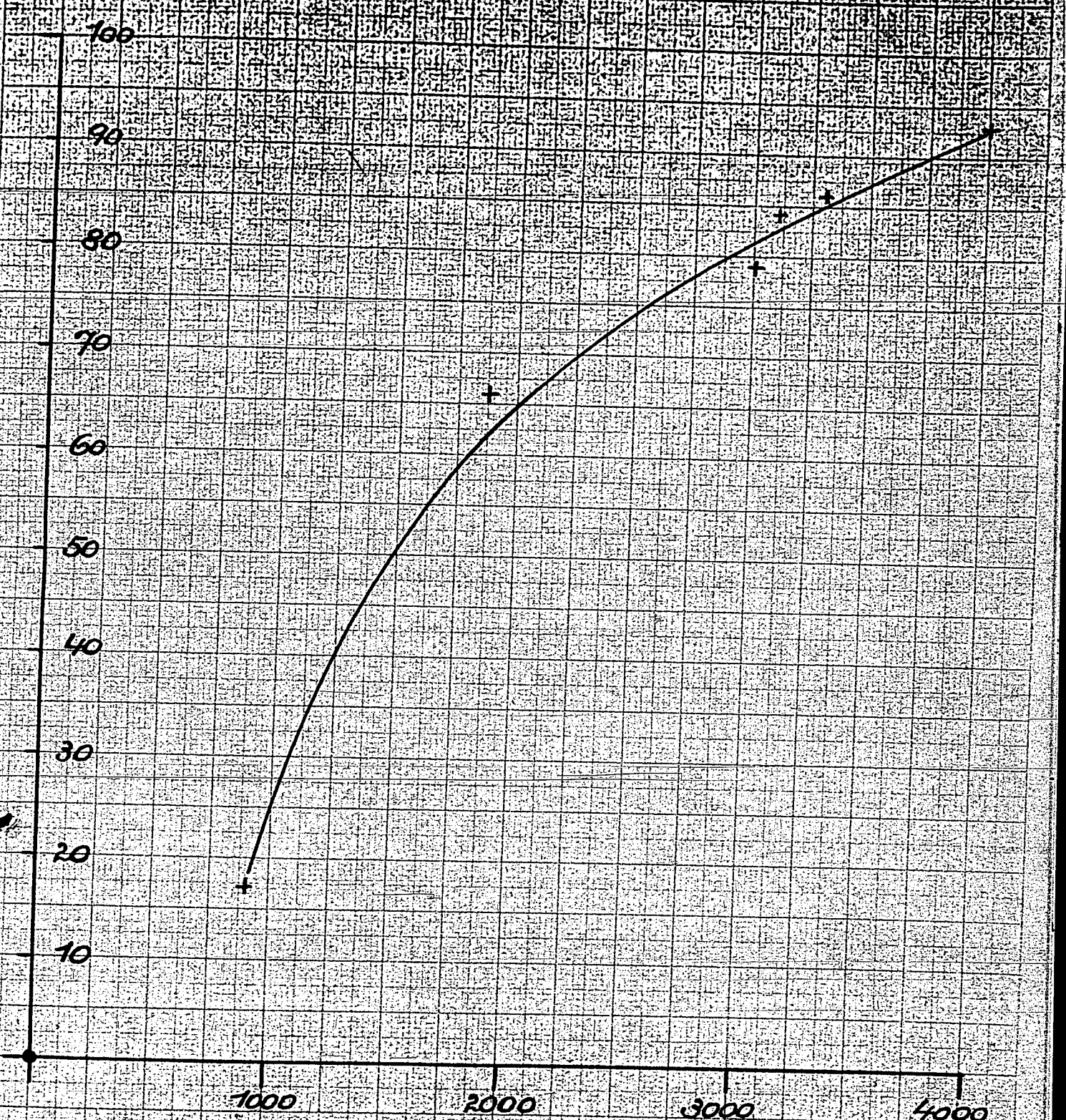
durchschnittlich 2 g/l

Leider wurden auch diese Versuche nicht mit Abwasser aus Me 105 durchgeführt. Nach den Laboratoriumsversuchen mußte der Einfluß des Eisens und der schwefligen Säure bei der geringen Phenolmenge stärker in Erscheinung treten.

Entphenolung mit Rauchgas aus dem Kesselhaus, Kolonne mit eisernen Faltenkörpern.

Versuch Nr	46	47	48	49
Tag	27. 7. 1932.	28. 7.	2. 8.	3. 8.
Phenolwasser in Form von	Phenolwasser vom Me 105			
Phenolwassermenge ein l/h	50,0	104	62,5	65,0
Phenolwassermenge aus l/h	32,4	82,8	39,6	45,0
feuchtes Rauchgas nach Gebläse m ³ /h	290	275	290	270
Temperatur °C	55	54	55	50
Rauchgas trocken N m ³ /h	204	195	204	200
Temperaturen °C				
Kolonnen unten	60	59	59	58
Mitte				
Ausgang	60	59	59	56
Wasser ein	65	69	68	22
aus	60	57	59	58
Rauchgas am Fuchs	160	155	150	148
Rauchgas vor Kolonne	188	188	189	187
Phenolkonzentration mg/l				
Wasserzulauf	5260	4900	4880	4370
Wasserablauf	550	2100	1050	983
Absolute Phenolmengen g/h				
Wasserzulauf	263	515	304	284
Wasserablauf	17,8	174	42	44
Abgas	234	286	165	211
Nicht nachgewiesen	11	50	97	29
Entphenolungsgrad %	93	66	86	84
Volumverhältnis				
Wasser : angesaugtem trockenen Rauchgas	1:4100	1:1870	1:3300	1:3100

% Entfeuchtung



Verhältnis Wasser: trockenem Rauchgas

Kolonenausgangstemperatur 60°

Versuche nach Tafel 3 (Kolonie mit eisernen Faltenkörpern)

4. Versuche mit der im Gleichstrom geschalteten Kolonne.

(Tafel 4)

Durch Laboratoriumsversuche wurde die Reaktion zwischen Phenol, Eisen, schwefliger Säure und Sauerstoff bewiesen. Auch bei einzelnen der bisher beschriebenen Betriebsversuche spielte diese Reaktion eine Rolle. Da nun bei der Gegenstromkolonne die schweflige Säure schon im untersten Teil der Kolonne ausgewaschen und nur kurze Zeit mit ziemlich entphenoltem Wasser in Berührung kommt, wurde die Kolonne in Gleichstrom geschaltet. Die gesamte vom Wasser aufgenommene schweflige Säure bleibt dann länger mit dem gesamten Phenol (gelöst oder gasförmig) in Berührung.

Infolge der längeren Rohrleitung zwischen Fuchs und Kolonne betrug die Eingangstemperatur nur noch 90°C , die Ausgangstemperatur aus der Kolonne nur 44°C . Versuch 12 (Tafel 1) der mit Luft im Gegenstrom betrieben wurde ergab bei 42°C Ausgangstemperatur praktisch keine Entphenolung. Bei der Gleichstromschaltung erhält man trotzdem bei gleichen Belastungsverhältnissen 40 - 50 % Entphenolung.

Die Versuche 60 bis 62 zeigen, daß bei Belastungen von 120 l/h der Entphenolungsgrad wesentlich zurückgeht. Die Versuche 63 bis 65 sind mit der gleichen Phenolmenge ausgeführt. Wenn man Nr. 60 mit einbezieht, ergibt sich für die konzentrierteste Lösung der beste Entphenolungsgrad. (50%) Zusätze von Soda und von schwefliger Säure mit und ohne Soda zeigen untereinander keine wesentlichen Unterschiede im Entphenolungsgrad. Salzsäure Eisenlösungen mit oder ohne schweflige Säure scheinen die Entphenolung etwas zu bessern (57%, Versuche 81 und 82).

Die Versuche 92, 93, 94 zeigen, daß eisenhaltiges Phenolwasser besondere Eignung zur Entschwefelung von Rauchgas besitzt. Doch müssen darüber noch genauere analytische Nachprüfungen stattfinden, da die Bilanzen noch unbefriedigend sind.

Die Versuche wurden an dieser Stelle abgebrochen.

Zusatz	92 Saalewasser 3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	93 Saalewasser -	94 Phenolwasser 3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Absolute Schwefelmenge g			
Wasserzulauf	7	7	34
Wasserablauf	182	184	265
Abgas n. Kolonne	228	250	106
Rauchgas	374	396	620

Ent		81	82	92	93	94
Versuch Nr	60					
Tag	20.9.	7.10.	27.10.	1.12.	2.12.	5.12.
Phenolwasser von	von	von Me 105 verdünnt		Saalewasser		von Me 105 verdünnt
Phenolwasser ein						
aus 1/h	38	35	35	35	35	35
feuchtes Rauchgas nach Gebläse m ³ /h	36	30	30	47	48	50
Temperatur °C	270	250	250	240	263	240
trocknes Rauchgas N m ³ /h	39	40	40	45	46	46
Verhältnis Phenolwasser:Rauchgas	220	202	202	188	203	188
1:5800		5800	1:5800	1:6900	1:7300	1:6900
Temperaturen						
Kolonnen unten (Gasausgang)	42	45	43	51	51	50
oben (Gaseingang)	80	85	85	80	78	80
Wasser ein	68	58	58	62	57	61
Wasser aus	35	35	34	38	36	37
Rauchgas Fuchs vor Kolonne	127	145	145	134	128	126
vor Gebläse	91	88	88	90	86	87
Phenolkonzentration mg/l	42	44	44	50	52	51
Zulauf	5980	1750	1750	39	12	512
Ablauf	3280	874	890	8	8	162
Absolute Phenolmengen g/h						
Zulauf	236	61	61	1,4	0,4	18
Ablauf	118	26	27	0,4	0,4	8
Entphenolung %	50	57	56			55
Bemerkungen	Veränderhältnisser zu					
				für Schwefelbestimmungen.		
Zusätze		2 g/l FeCl ₃ 20 g/l HCl 400 l/h SO ₂	3 g/l FeSO ₄ · 7 H ₂ O			3 g/l FeSO ₄ · 7 H ₂ O
				Dampf eingeleitet zur Erhöhung der Ausgangstemperatur.		

Entporenung mit Sulfidgas aus dem Kesselhaus im Gleichstrom. Eiserne Faltenkör

	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	81	82	92	93	94	
	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	31.10.	27.10.	27.10.	1.12.	2.12.	5.12.	
	von Me 105			von Me 105 verdünnt 1:2			von Me 105 verdünnt 1:3			von Me 105			von Me 105 verdünnt		Saalewasser		von Me 105 verdünnt
...	28	25	180	70	105	140	60	35	60	35	60	35	35	35	35	35	
...	30	24	120	30	20	115	55	30	55	33	57	30	30	47	48	50	
...	270	270	270	270	270	270	288	274	274	280	280	250	250	240	263	240	
...	28	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	45	46	46	
...	220	210	200	210	210	210	220	221	221	226	226	202	202	188	203	188	
...	1:1600	1:1600	1:1600	1:1600	1:1600	1:1600	1:6600	1:6300	1:3700	1:6500	1:3700	1:5800	1:5800	1:6900	1:7300	1:6900	
...	42	40	40	40	43	43	44	40	43	43	43	45	43	51	51	50	
...	80	70	70	70	78	82	82	87	83	86	85	85	85	80	78	80	
...	40	30	30	30	68	60	60	58	60	60	65	58	58	62	57	61	
...	107	100	100	100	120	113	138	140	140	138	132	145	145	134	128	126	
...	31	30	30	30	88	80	97	92	96	98	96	88	88	90	86	87	
...	42	40	40	40	43	43	43	40	43	44	45	44	44	50	52	51	
...	490	490	490	490	507	495	427	404	552	540	1750	1750	39	12	512		
...	200	200	200	200	240	230	230	247	285	346	874	890	8	8	162		
...	178	178	178	178	175	149	242	193	324	61	61	1,4	0,4	18			
...	178	178	178	178	77	74	138	94	200	26	27	0,4	0,4	8			
...	35	35	35	35	55	50	43	51	38	57	56			55			
													für Schwefelbestimmungen				
									Soda			13 g/l Soda					
									300 l/l SO ₂			300 l/l SO ₂		12 g/l FeCl ₃ 205/l HCl		3 g/l FeSO ₄ ·7H ₂ O	
														400 l/l SO ₂		3 g/l FeSO ₄ ·7H ₂ O	
Dampf eingeleitet zur Erhöhung der Ausgangstemperatur.																	

IV. Energieverbräuche für verschiedene Verfahren.

1. Berechnung des Dampfverbrauchs, um ein bis 70°C gesättigtes Ausgangsgas zu erhalten, bezogen auf 1 m^3 Phenolwasser.

a) Luft und Dampf.
(1200 m^3 0° 760)

Die Luft enthält an Kalorien	$1200\text{ m}^3 \cdot 0,3 \cdot 15 =$	6000 Kal
Wasserdampf der Luft	$10\text{ g/m}^3 \cdot 12\text{ Kg}$	80 "
	$12 \cdot 0,46 \cdot 15 =$	
1000 l Wasser von 70°C		= 70000 "

Eingebrachte Wärme: 76080 Kal

das Abgas enthält	$1200\text{ m}^3 \cdot 0,3 \cdot 70 =$	25000
$356\text{ g/m}^3\text{ H}_2\text{O} = 430\text{ Kg}$	$430 \cdot 0,46 \cdot 70 =$	11500

Zur Verdampfung von $340\text{ g/m}^3\text{ H}_2\text{O} = 408\text{ Kg}$		
sind aufzubringen	$408 \cdot 540 =$	220000

entspricht 366 Kg Dampf, Rest 40 l aus Wasser,
die restlichen 960 l Wasser enthalten

$960 \cdot 70$ 67000 Kal

ausgebrachte Wärme	323500
in Form von Dampf aufzuwenden	247400

$247000 : 600 = 410\text{ Kg Dampf}$

b) Rauchgas und Dampf.

Rauchgas $180^{\circ}\text{Tp } 40^{\circ}$	$1200\text{ m}^3 \cdot 0,3 \cdot 180 =$	72000 Kal
63 g/m^3 Dampf		

75 Kg Dampf	$75 \cdot 0,64 \cdot 180 =$	6200
-------------	-----------------------------	------

1000 l Wasser	$1000 \cdot 70 =$	70000
---------------	-------------------	-------

Eingebrachte Wärme 148200 Kal

Aus Abgas wie unter a)	25000
	11500

zu verdampfen sind		
$356 - 63 = 293\text{ g/m}^3 = 350\text{ Kg}$		
erforderliche Kalorien	$350 \cdot 540 =$	189000

ergibt Dampfmenge von $189000 : 600 = 312\text{ Kg}$

Differenz : 38 l aus Wasser		
Wärme von $960\text{ l Wasser } 70^{\circ}$	$=$	67000

Ausgebrachte und verbrauchte Wärme	292500
------------------------------------	--------

Bedarf in Form von Dampf 144300 Kal

$144300 : 600 = 240\text{ Kg Dampf}$

2) Berechnung zur Erzeugung von 1200 m^3 Rauchgas mit 70°
Taupunkt aus R B K.

1200 m^3 Gas enthält bei 70°
430 Kg Dampf.

1 Kg R B K = $3,50 \text{ m}^3$ feuchtes Rauchgas von 1800°
= $2,588 \text{ m}^3$ trockenes Gas und $0,915 \text{ m}^3$ Dampf

Kalorieinhalt $3,5 \cdot 0,3 \cdot 1800 = 1890 \text{ cal}$

Wärmeinhalt des Gases bei 70°

$2,588 \text{ m}^3$	trocken
$2,112 \text{ m}^3$	Dampf
<u>$0,915$</u>	
$1,207 \text{ m}^3$	Dampf neu hinzu
$4,7 \text{ m}^3$	Ges. Volumen

Wärmeinhalt $4,7 \cdot 0,3 \cdot 70 = 98,5 \text{ cal}$

Verfügbar aus heißem Rauchgas 1790 cal

Zum Verdampfen von $1,207 \text{ m}^3$ sind nötig:

$1,207 \cdot 18 \cdot 600 = 583 \text{ cal}$

Überschuß 1207 cal

Mit diesen Kalorien:

Luft-Dampfgemisch herstellen 70°

zu 1 m^3 Luft $1 \cdot 0,3 \cdot 70 = 210 \text{ cal}$

zu $0,340 \text{ Kg}$ Dampf $0,34 \cdot 600 = 202 \text{ cal}$

zu 1 m^3 Luft-Dampf-Gemisch 412 cal

aus 1207 cal also $2,9 \text{ m}^3$ Luft (N m^3 trocken)

Mit 1 Kg R B K kann also hergestellt werden:

$0,50 \text{ m}^3$ trockenes Gas, die auf 70° gewärmt werden können.

Da 1 Kg R B K $3,50 \text{ m}^3$ feuchtes Rauchgas ergibt, sind also bei 1 Kg R B K $0,18 \text{ Kg}$ R B K

Tafel 5

Energieverbrauch zur 80% igen Entphenolung von 1 m³ Phenolwasser

		V e r f a h r e n					Bemerkung	
		Dampf	Luft u. Dampf	Rauchgas aus Fuchs Me 2o2 42° Taupunkt	Rauchgas aus Fuchs Me 2o2 m. Dampf	Rauchgas aus RBK mit Luft gemischt		Feuergas aus Me 394 70° Taupunkt
Temperatur am Kolonnenausgang	°C	100	70	60	70	70	70	
Verhältnis Wasser: Luft bzw. Gas (Nm ³ trocken) 80% Entphenolung			1:120	1,600	1:1200	1:1200	1:1200	
Gasförderkosten	KWh	-	1,2 (15°C)	6,6 (180°)	2,2 (180°)	-	-	1000 m ³ auf 150 mm Wasser-Säule = 1 KWh
Dampf zur Verarmung des Wassers bei 50% Regeneration	Kg	42	42	42	42	42	42	
Zugeführter Dampf	Kg	300 ^{x)}	410	-	240	-	-	Nach Bericht Dr. Dürrfeld
Rohbraunkohle	Kg					218		

V. Übertragung der Ergebnisse auf den Betrieb.

Aus der Zusammenstellung für die Energien (Tafel 5) ergibt sich für Kesselhausgase als billigstes Verfahren die Verwendung der Kesselhausgase ohne Dampfzusatz. Für einen derzeitigen Anfall von $20 \text{ m}^3/\text{h}$ Phenolwasser wären dann an Rauchgas 72000 m^3 (trocken) erforderlich. Nach Angabe des Dampfbetriebes konnte diese Menge nicht von den Schornsteinen aufgenommen werden. Die 1932/3 in Betrieb befindlichen Schornsteine außer Me. 202 voll ausgenutzt waren. Die angegebene Menge ist außerdem für einen Schornstein so groß, daß Kondensation eintreten würde.

Der Vorschlag, die phenolhaltigen Abgase unter die Kesselhausgase zurückzuführen, um außerdem das Phenol durch Verbrennen unschädlich zu machen, scheidet wegen des erheblichen Mehrverbrauchs an Kohle und wegen Kondensatbildung in den Leitungen aus.

Die Herabsetzung der Abgasmenge bei gleicher Phenolwassermenge ist möglich bei Erhöhung der Ausgangstemperatur aus der Kolonne, wie aus Tafel 5/10/11 hervorgeht durch Sättigung der Gase mit Dampf. Die Kosten hierfür sind jedoch erheblich (Tafel 5).

Am aussichtsreichsten ist noch das Verfahren der Entphenolung mittels Brüden einer Feuertrocknung vorzunehmen, da die Brüden einen Taupunkt von 70°C aufweisen, also kein Dampf zugesetzt zu werden braucht und bei dieser Temperatur eine gute Entphenolung schon bei einem Verhältnis von Wasser zu trocknem Gas ($0^\circ/760$) wie 1:1200 erzielt wird. Da die Feuertrocknung in Me. 394 wieder in Betrieb genommen ist, sollen dort Versuche vorgenommen werden.

VI Zusammenfassung

An einer 100 ϕ Kolonne wurde die Sichtung von Kesselhausgasen zur Entphenolung von Wässern untersucht. Zu einer Entphenolung von 80% ist ein Verhältnis von Wasser zu Rauchgas von 1:1600 (N m³, trocken) erforderlich. Die Ausgangstemperatur stellt sich dabei auf 60°C ein.

Die Ausgangstemperatur ist das Verhältnis 1:1200 bei einer Entphenolung von 80%. Zur Erreichung dieser Temperatur ist bei Kesselhausgasen, die einen Taupunkt von 42°C haben, Quantz von Dampf erforderlich, der das Verfahren erheblich verteuert.

Es wird nachgewiesen, daß bei verdünnten Lösungen (bis zu 1% Phenol) durch die schweflige Säure des Rauchgases Phenole in Verbindungen übergeführt werden, die nicht mehr als Phenole nachweisbar sind. Dieser Vorgang wird durch Zusatz von Eisensalz zum Wasser oder durch Füllung der Kolonne mit eisernem Material begünstigt.

Die Gleichschaltung von Rauchgas und Wasser verbessert den Entphenolungsgrad.

Als vorteilhafteste Rauchgasquelle kommen die stark mit Wasserdampf beladenen Brüden der Feuergastrocknung der Braunkohlentrocknung in Frage. Die zu entphenolenden Wässer dienen gleichzeitig zur Nachentstaubung der Brüden. Vielleicht läßt sich durch fraktionierte Kondensation der abziehenden Dämpfe ein konzentriertes Phenolwasser und Verminderung der übergehenden Phenolmenge erzielen. Versuche hierüber sind angesetzt.

Prof

Labul

Geheim!

600000587

Exemplar

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 103 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Beschluß.

Handwritten notes:
 298
 K...
 ...
 ...
 ...

3042-60

30/4.02

POLYURETHANE

Dr. O. Bayer

Leverkusen-I.G. Werk

Vortrag

gehalten auf der T-A-Sitzung zu Frankfurt a. M.,
 am 24. September 1941.

U E B E R S I C H T

1.) Die Polyurethanreaktion und ihr Anwendungsbereich.....	S. 1
2.) Lineare Polyurethane	" 5
3.) Patentlage	" 16
4.) Polyurethanlacke	" 17
5.) Leinölveredlung mit Diisocyanaten	" 23
6.) Pressmassen	" 26
7.) Unlösliche Acetatseide	" 28
8.) Schaummassen	" 29
9.) Bunaverklebungen	" 30
10.) Diisocyanate als Klebemittel	" 32
11.) Animalisiermittel	" 34
12.) Benzin- und waschechte Hydrophobierung	" 35
13.) Herstellung der Ausgangsmaterialien	" 35

Polyurethane.

Hochmolekulare Verbindungen werden bekanntlich nach zwei grundlegenden Verfahren entweder durch Kondensation oder durch Polymerisation hergestellt.-

Die charakteristischsten Merkmale des Kondensationsverfahrens sind :

- 1.) eine große Anzahl kleiner Moleküle mit mindestens je 2 funktionellen Gruppen reagieren unter Austritt eines niedermolekularen Reaktionspartners, wie beispielsweise Wasser, Salzsäure, NaCl, Alkohol u.dgl. miteinander.
- 2.) zur Erzielung des makromolekularen Zustandes werden vielfach recht robuste Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise hohe Temperaturen, Kondensationsmittel usw. angewandt. Infolgedessen sind die erhaltenen Kunststoffe in den allermeisten Fällen Gemische der verschiedensten Kondensationsstufen.-
- 3.) Wertvoll und für die Kondensationsreaktion bemerkenswert ist die Möglichkeit, beliebige Kondensationszwischenstufen abfangen und diese gegebenenfalls unter bleibender Verformung bis zur Endstufe, sei es als Pressfertigung, Giessharz oder unschmelzbaren Lacküberzug, ausreagieren lassen zu können. Auch Mischkondensate lassen sich aus den verschiedensten Vorkondensationsprodukten herstellen.-

Typische Kondensationsprodukte aus der Reihe der 2-dimensionalen linearen Hochpolymeren sind beispielsweise die Thiokole aus $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_{4,5}$, die Superpolyamide, die man durch Kondensa-

tion aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin mit einem Mol.Gew. von 10-20 000 herstellt; ferner, um nur einige Beispiele aus der Gruppe der wichtigsten 3-dimensionalen, d.h. der völlig vernetzten Kunststoffe, zu nennen, die ausgehärteten Bakelitharze, die Harnstoffformaldehydharze, die Glyptale n.ä.m.-

Zum Unterschied von dem Kondensationsverfahren ist das Wesen der Polymerisations-Reaktion:

- 1.) die scheinbar glatte Aneinanderlagerung vieler Moleküle (bis zu ca. 5000 im linearen Aufbau) monomerer Verbindungen zu dem hochmolekularen Polymerisat. Dieses besitzt die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie das Monomere. Die Polymerisation ist eine außerordentlich empfindliche Reaktion, die aller Wahrscheinlichkeit nach durch eine Verschiebung eines aktivierten Wasserstoffatoms von Molekül zu Molekül des Monomeren zustande kommt. Sie verläuft im Gegensatz zur Kondensation äußerst milde. Kinetisch gesehen, ist sie eine reine Kettenreaktion.-
- 2.) Typisch für die Polymerisationsreaktion ist ferner die Tatsache, daß man immer nur das Endprodukt einer Polymerisation fassen kann und daß es nicht möglich ist, wie bei der Kondensationsreaktion noch reaktionsfähige Zwischenstufen abzufangen bzw. von Di-, Tri- oder Tetrameren auszugehen und diese weiterhin untereinander oder mit dem Monomeren zu hochpolymeren Verbindungen weiter zu polymerisieren. Im Gegenteil, derartige Zwischenstufen wirken sich in isolierter Form oft sogar als Polymerisationsgifte aus, wie dies beispielsweise bei der Polymerisation des Isobutylens zum Oppanol der Fall ist.-

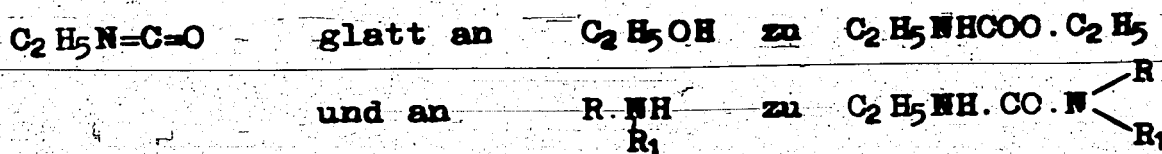
3.) Ein weiteres wesentliches Merkmal der Polymerisation ist, daß man praktisch nur von reaktionsfähigen Vinylverbindungen oder Dienen ausgehen kann und aus diesen entweder gradkettige oder vernetzte Polymere erhält, die alle durch direkte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung zustande gekommen sind. Die Mischpolymerisation zweier oder dreier verschiedener polymerisationsfähiger Verbindungen ermöglicht wohl eine weitgehende Variationsmöglichkeit (Igelite, Buna usw.), schließt aber den hochmolekularen Aufbau über Heteroatome praktisch aus. In ganz wenigen Ausnahmefällen sind zwar auch reine Polymerisationsreaktionen über Heteroatome bekannt geworden. Es sei hier auf die Polymerisation stark gespannter Ringsysteme wie z.B. Aethylenoxyd, Aethylenimin und Caprolactam hingewiesen und an die Vulkanisation des Kautschuks erinnert, die man ja auch als Weiterpolymerisation unter Vernetzung zwischen dem linearen Kautschuk- u. dem Schwefelmolekül formulieren muß.-

Ogleich nach diesen beiden Grundreaktionen die verwirrende Fülle unserer Kunststoffe hergestellt wird, mangelte es noch an einer universellen Polymerisationsmethode, die gleichzeitig die Möglichkeiten und die Vorzüge der Kondensations- und der klassischen Polymerisationsverfahren in sich vereinigt, die es also ermöglicht, ausgehend von beliebigen bi- und polyfunktionellen niedermolekularen Verbindungen bzw. von Vorkondensaten bzw. Vorpolymerisaten durch reine Additionsreaktionen beliebige Endstufen bzw. Kunststoffe mit gewünschten Eigenschaften zu erzeugen.-

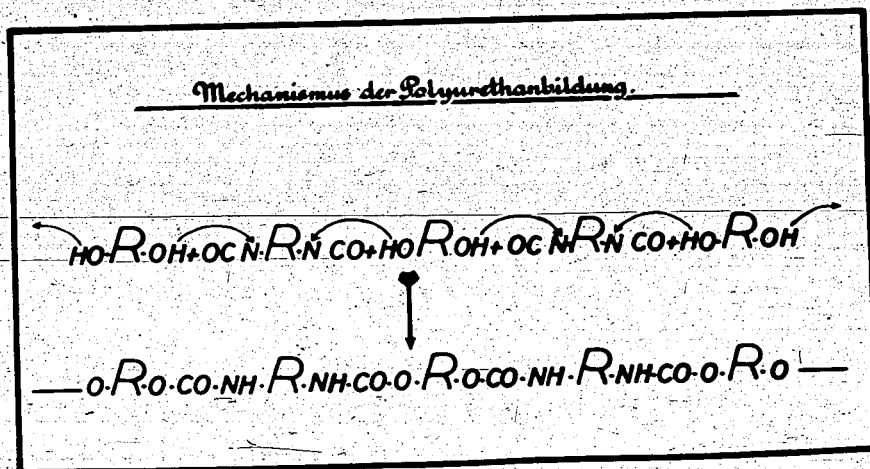
Eine solche haben wir nun im Jahre 1937 in dem sogenannten Polyurethan-Polymerisations- oder dem Diisocyanat-Verfahren aufgefunden und seitdem weiter ausgebaut. - (Ann. J. 59 592 v. 11. Nov. 1937).

Die Grundlagen des neuen Verfahrens sind folgende :

Wurtz hat bereits im Jahre 1848 gefunden, daß sich



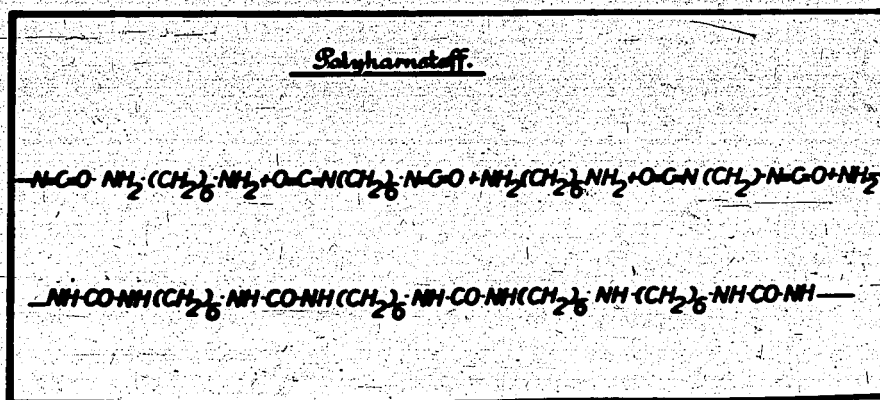
unter Verschiebung des Wasserstoffatoms der Hydroxyl- bzw. Aminogruppe an das Stickstoffatom der Isocyanatgruppe addiert. A. W. Hoffmann bestätigte diese Beobachtungen in der aromatischen Reihe mit dem Phenylisocyanat im Jahre 1849. Wollte man diese quantitativ und unter starken Wärmetönungen verlaufenden Reaktionen für die Kunststoffchemie nutzbar machen, so mußte man Diisocyanate herstellen und diese an Glykole, Diamine, Polyoxy- oder an Polyaminoverbindungen addieren. Sie erkennen bereits an dem einfachsten Reaktionsschema eines Diisocyanats mit einem Glykol, daß hier



eine Reaktion vorliegt, die sich zu der reinen Polymerisationsreaktion weitgehend in Parallele setzen läßt. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den üblichen Polymerisationsverfahren besteht aber darin, daß die Molekülverknüpfungen nicht ausschließlich über Kohlenstoffatome, sondern über die Heteroatome Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff zustandekommen und bei der ungeheuren Fülle, allein der Polyoxyverbindungen, eine Anwendungsbreite besitzen, wie man sie bisher weder mit dem Kondensations- noch mit dem Polymerisationsverfahren bestreiten konnte.-

Nachdem nun die Carotherschen Arbeiten über die Suprapolyamide bekannt geworden waren, bestand innerhalb der I.G. das vordringliche Problem, etwas Gleichartiges oder noch Besseres zu schaffen, das von den Dupont'schen Patenten unabhängig war.-

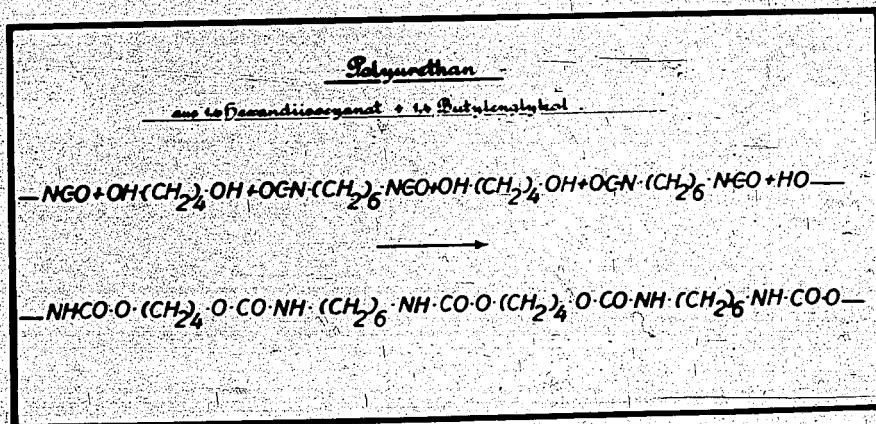
Wir haben uns daher zunächst ausschließlich der Addition von Diisocyanaten an Diamine und an Glykole zugewandt, um auf diese Weise hochmolekulare lineare Polyharnstoffe bzw. Polyurethane herzustellen. Dabei stellte sich nun heraus, daß man unter Verwendung langkettiger aliphatischer Diamine und aliphatischer Diisocyanate



nur unerschmelzbare und stark hydrophile Polymere erhält, die im Schmelzspinnprozess nicht verarbeitet werden können und demnach auch für die Kunststoffchemie praktisch ausscheiden. Ein auf diese Weise hergestellter basischer Polyharnstoff findet jedoch als Anilisationsmittel für Kupferkunstseide technische Verwendung.-

Dagegen erwiesen sich die linearen Polyurethane als recht vielseitig verwendbare Kunststoffe, mit zum Teil noch wertvolleren Eigenschaften, als sie die Superpolyamide besitzen.-

Aus der großen Zahl der hergestellten linearen Polyurethane möchte ich nur einige charakteristische anführen. Technisch am leichtesten zugänglich ist das Polyurethan aus 1.6-Hexandiisocyanat + 1.4-Butylenglykol :



Es erwies sich für die Herstellung von Seide, Kunststoffen und vor allem von Borsten besonders geeignet. Technisch wird es dargestellt durch Addition von 1 Mol reinstem 1.6-Hexamethyldiisocyanat an 1 Mol 1.4-Butylenglykol in Monochlorbenzol-Lösung, wobei die Addition bzw. die Polymerisation unter starker Wärmetönung (52 Kal. pro Mol oder 208 Kal/kg Polyurethan) verläuft. Nach etwa 1-stündiger Reaktionsdauer scheidet sich das Polyurethan als feines, sandiges Pulver in praktisch quantitativer Ausbeute ab. Je nach der Reaktions-temperatur und Verweilen im gelösten Zustand, die man durch Zugabe von Dichlorbenzol usw. einstellen kann bzw. durch Kettenabbruch mit monofunktionellen Verbindungen, hat man es in der Hand, Polyurethane der verschiedensten Polymerisationsgrade zu synthetisieren.

Die Eigenschaften und Unterscheidungsmerkmale eines solchen Polyurethans, das als Igamid U für Kunststoffe mit einem K-Wert von 60-70 und als Perlon U mit einem K-Wert von 55-60 in Form von Seide und Borsten in den Handel kommt, gegenüber Nylon und Perluran-Material sind folgende:

Infolge seiner Darstellung, der Polymerisation im Lösungsmittel und Ausfällen nach Erreichung eines bestimmten Polymerisationsgrades ist das Igamid U polymer einheitlicher als die durch Kondensation erhaltenen Superpolyamide. Dies kommt beispielsweise durch die nahebeieinanderliegenden Erweichungs- und Schmelzpunkte zum Ausdruck.-

Von allen z.Zt. technisch wichtigen verspinnbaren und linearen Superpolymeren besitzt Perlon U den niedrigsten

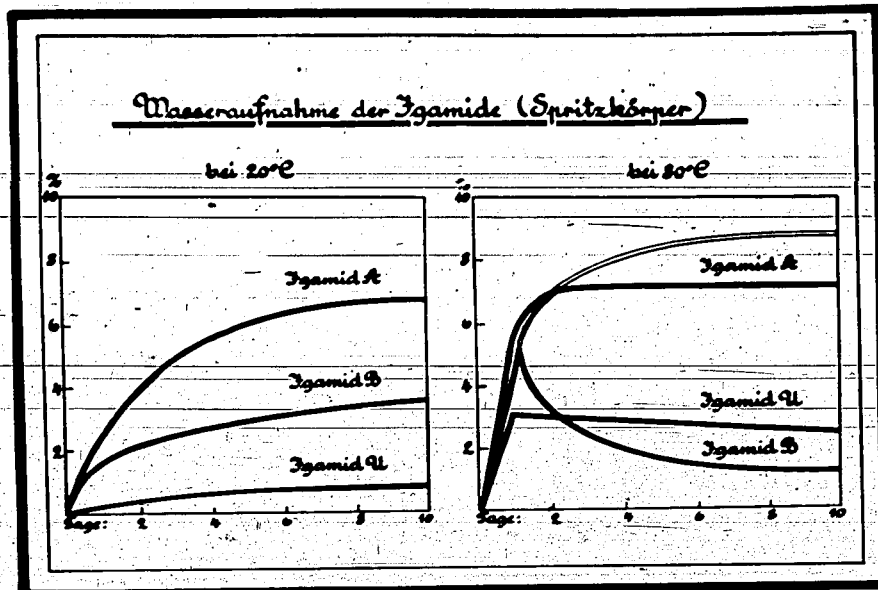
Schmelzpunkt, etwa wie Acetatseide, was für eine Reihe von textilen Verwendungszwecken unerwünscht ist.-

<u>Physikalische Eigenschaften der Igamide.</u>			
	Igamid U	Igamid A	Igamid B
Spez. Gewicht	1,21	1,14	1,15
Schmelzpunkt ca.	183°	255°	210°
<i>Spitzenkörper</i>			
Brinell-Härte (in 10 ³ kg/cm ²)	750	1000	600
Vicat-Grad	170-180°	220-225°	160-180°
Schlagbiegefestigkeit (cm ² kg/cm ²)	ca. 100	über 100	—
<i>Plattenkörper</i>			
<i>nicht orientierte Platten</i>			
Zerreiße- festigkeit (kg/cm ²)	620	—	380
Kältebeständigkeit	+ 8°	—	+ 13°
<i>orientierte Platten</i>			
Zerreiße- festigkeit (kg/cm ²)	längs 1874 quer 1100	—	1050 860
Zerreiße- dehnung (%)	längs 60 quer 81	—	73 10
Kältebeständigkeit	- 30	—	- 30

Die Festigkeiten der aus den Polyurethanen hergestellten Seiden und Borsten sind praktisch gleich denen der Superpolyamide. Im Laboratorium wurden mit Perlon U Spitzenfestigkeitswerte bis zu 7,5 g/den. erhalten (Naturseide 3,5 g/den). Es gelingt also auch hier, Fäden zu erzeugen, die die Festigkeit von bester Naturseide um über 100% übertreffen.-

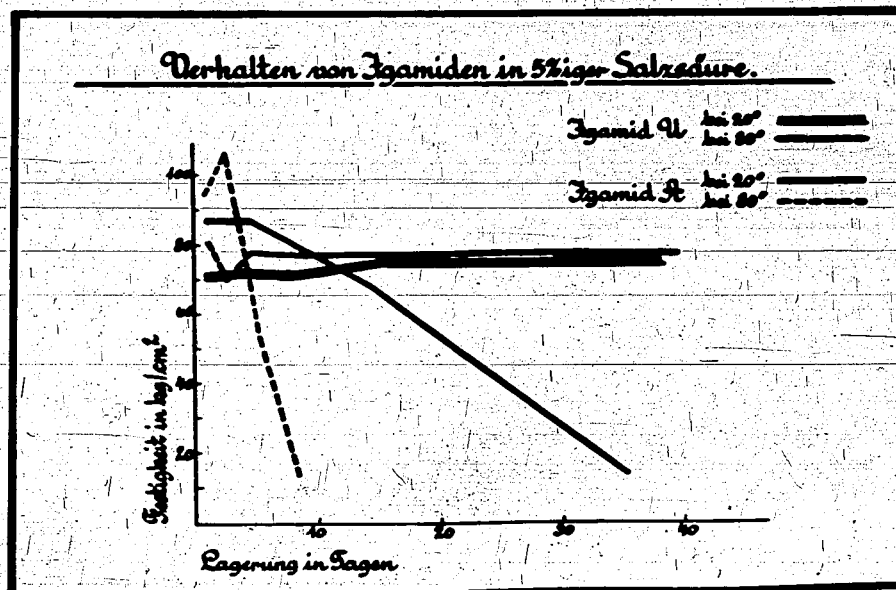
Besonders charakteristisch für Igamid U und alle übrigen

Polyurethane ist ihr geringes Wasseraufnahmevermögen. -



Mit steigender CH_2 -Gliederzahl in der Polyurethankette vermindert sich zwar das Wasseraufnahmevermögen noch beträchtlich, gleichzeitig sinken aber, da das Molekül immer paraffinähnlicher wird, sowohl Festigkeiten als auch die Schmelzpunkte stark ab.

Auch in den elektrischen Eigenschaften und in der Wetterbeständigkeit sind die Polyurethane den Polyamiden überlegen. Ferner zeichnen sie sich durch eine erhöhte Beständigkeit gegenüber Säuren aus.



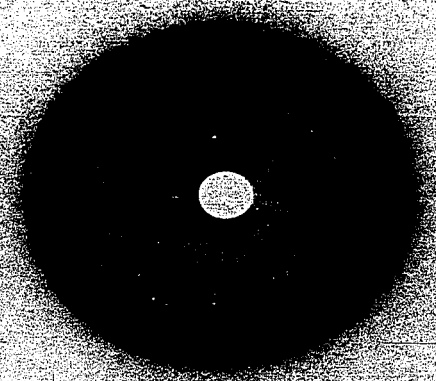
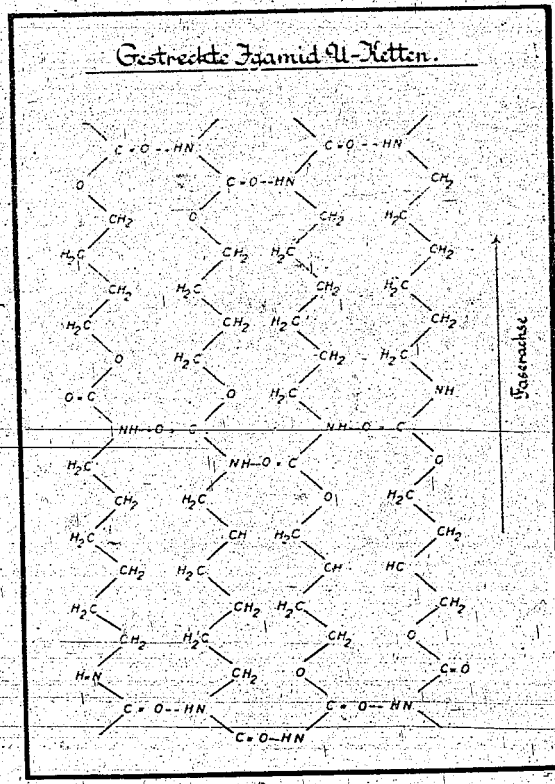
Diese speziellen Eigenschaften in Verbindung mit den übrigen guten Eigenschaften der Superpolyamide machen das Igamid U auch im Kunststoffsektor zu einem wertvollen, hochschmelzenden Thermoplasten. Die daraus hergestellten Spritzlinge sind gegenüber Wasser und Luftfeuchtigkeit unempfindlich und vor allem maßhaltig. All diese Eigenschaften werden dem Igamid U bzw. Perlon U im technischen Sektor eine Reihe von Spezialanwendungsgebieten, wie z.B. in der Herstellung koch- und säurefester Filtertücher, Säure- und löstbeständiger Anzüge, Treibriemen, Taue, Kabelisolierungen usw. erschließen. Auf dem Textilgebiet wird sich beispielsweise das geringe Wasseraufnahmevermögen der Polyurethane für manche Verwendungszwecke, wie z.B. für Unterwäsche nachteilig und für die Herstellung von hydrophoben Damenstrümpfen vorteilhaft auswirken.-

Perlon U stellt infolge seiner Härte, seiner metallsaitenähnlichen Elastizität und seiner Unempfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit im Temperaturbereich bis zu $\sim 80^{\circ}$ ein wertvolles Material zur Herstellung von Borsten und Rosshairedar.- Auch in seinem färberischen Verhalten unterscheidet sich Perlon U von den Superpolyamiden; da es keinerlei basische Gruppen enthält, ist es auch nicht wie diese mit sauren Farbstoffen, sondern nur noch mit Acetatseide- bzw. Suspensionsfarbstoffen anfärbbar. Infolge des Fehlens basischer Gruppen ist Igamid U auch in der Schmelze gegen Luftsauerstoff ganz erheblich unempfindlicher als die Superpolyamide, sodass eine Bräunung des Materials beim Anschmelzen, Verspritzen und Verspinnen auch bei unvollständigem Luftausschluss nicht eintritt.-

600000579

In seinen übrigen physikalischen Phänomenen und seiner Weiterverarbeitung, wie z.B. in seiner Verstreckbarkeit auf über 400% seiner ursprünglichen Länge unter Orientierung der Molekülketten, seiner bleibenden Verformung unter Einwirkung von kochendem Wasser unter gleichzeitiger starker Spannung (board setting) ähnelt es weitestgehend den Superpolyamiden.

Röntgendiagramme von
IGAMID U



a) im unorientierten Zustand

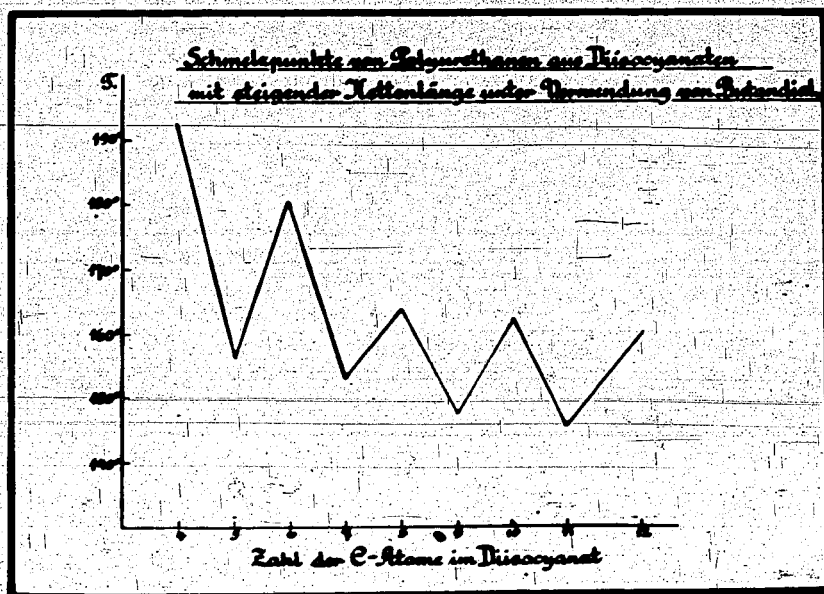


b) im orientierten Zustand

Schmelzpunkte einiger Polyurethane.

C-Gliederzahl im		S.P.
Diisocyanat	Glykol	
4	4	193°
4	6	180°
4	10	171°
6	3	167°
6	5	153°
6	9	147°
12	12	128°

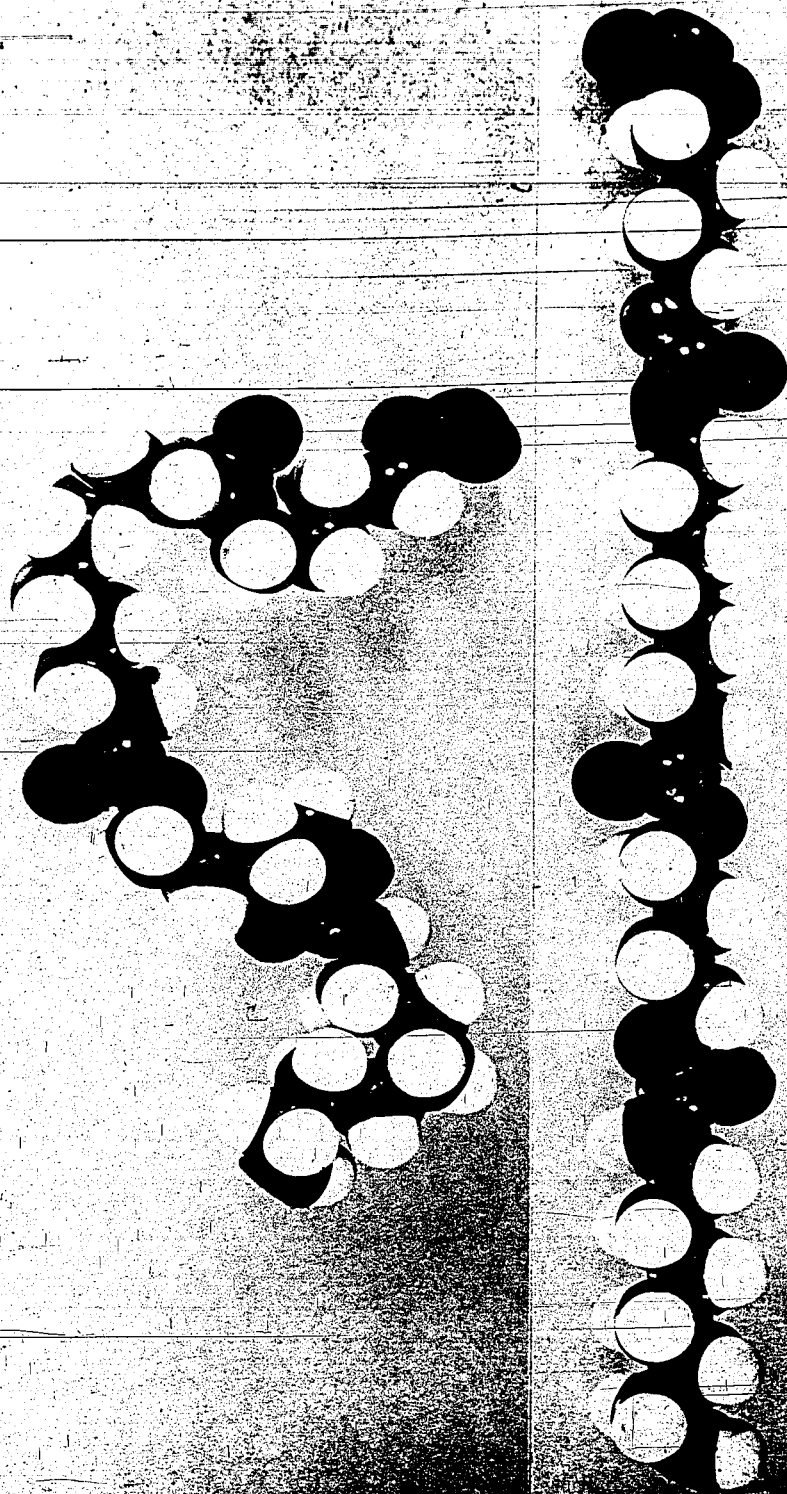
Schmelzpunkte von Polyurethanen aus Diisocyanaten
mit steigender Kettenlänge unter Verwendung von Butandiol



Polyurethan-Ketten

a) Unorientierte Knäuelform

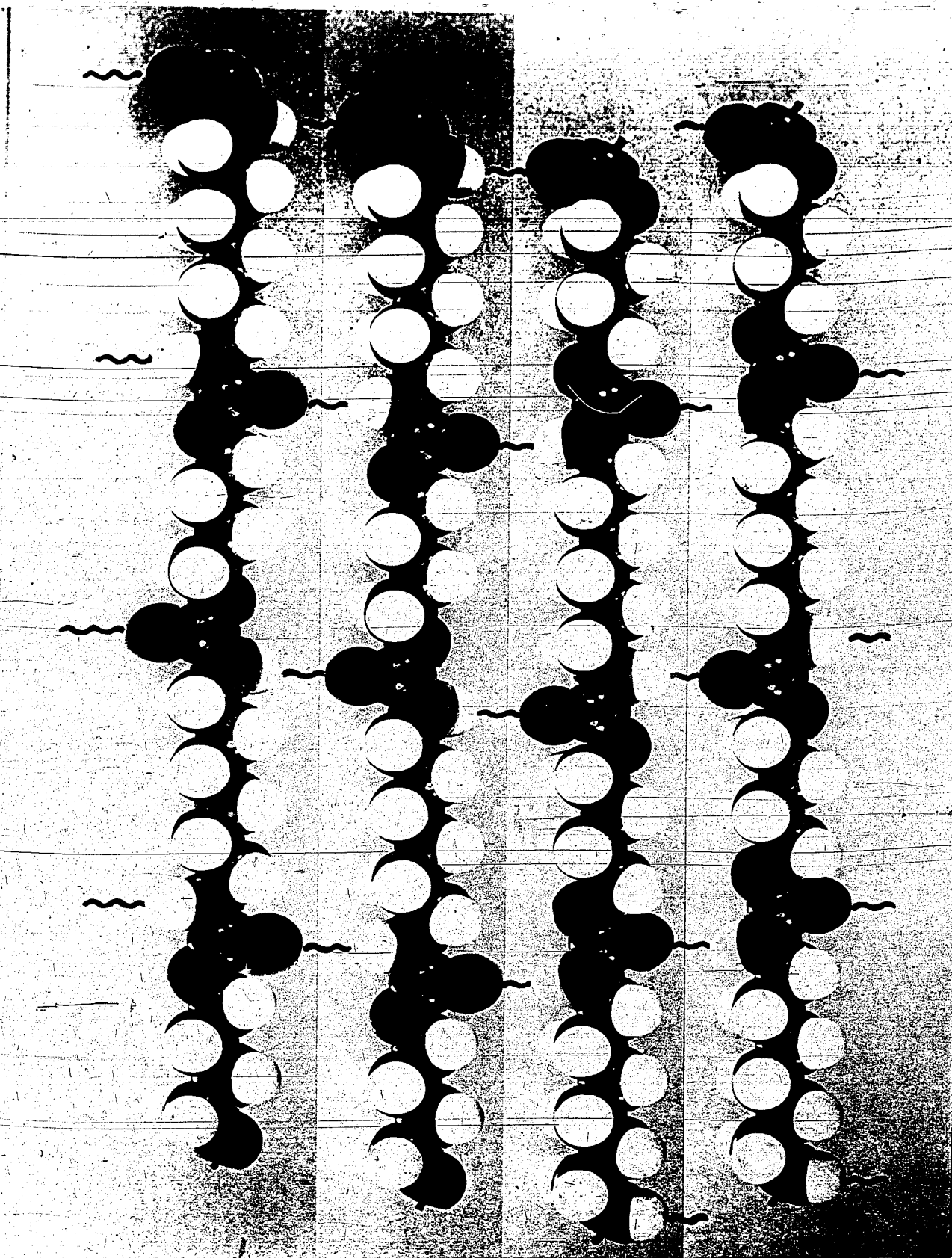
b) Maximal gestreckte Form



Polyurethan-Ketten

in idealer Orientierung
(Stuart'sche Atommodelle)

600000582



Das verspinnbare Polyurethanmolekül besitzt eine etwa
25 mal so große Kettenlänge als obiger Ausschnitt

Ausser diesem Igamid U bzw. Perlon U werden noch folgende Typen technische Bedeutung erlangen :

Das Polyurethan aus dem 1.4-Butan-diisocyanat + 1.4-Butylglykol. Es besitzt praktisch die gleichen Eigenschaften wie Igamid U, schmilzt jedoch um 12° höher (F.P. 194°). Wahrscheinlich wird es auch billiger als Igamid U eintreten und uns durch die Total-synthese des 1.4-Diaminbutans aus Acetylen und Blausäure unabhängig von der Phenol- bzw. Benzolbasis machen.-

Von diesen einheitlichen Polyurethanen, die in ihren niederen Gliedern in allen Lösungsmitteln in der Kälte völlig unlöslich und nur in einem Phenol-Wassergemisch (90:10) löslich sind, unterscheiden sich die Mischpolyurethane, die unter Verwendung eines Gemisches der Glykol- oder der Diisocyanat-Komponenten hergestellt werden, durch ihre gute Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen, sogar schon in der Kälte, einen niedrigeren Schmelzpunkt, ein größeres thermoplastisches Bereich, größere Weichheit und bessere Verträglichkeit mit Weichmachern.-

Sie sind damit die gegebenen Materialien zur Herstellung von Filmen, Folien und Lederaustauschstoffen.-

Ein Igamid U, in dem nur 10 Mol % des Butylenglykols durch Methyl-1.6-hexandiol ersetzt sind, ist erheblich thermoplastischer und infolgedessen auch leichter verspritzbar als das einheitliche Material. Wichtig ist ferner, daß man es ohne Lösungsmittel einfach durch Zusammenschmelzen der Komponenten herstellen kann.-

Es hat sich im großen und ganzen als praktisch gleich herausgestellt, welche Glykole man in Verbindung mit dem billigen 1.4-Butylenglykol mischpolymerisiert. Als Lederaustauschstoff ist Igamid UL, ein Mischpolyurethan, zur Fabrikation vorgesehen, das durch

Zusammenschmelzen von 1 Mol 1.6-Hexandiisocyanat + 1/2 Mol 1.4-Butylenglykol + 1/2 Mol Methylhexandiol erhalten wird. Ein Mischpolymerisat mit ganz ähnlichen Eigenschaften ist beispielsweise aus 1/2 Mol 1.4- + 1/2 Mol 1.6-Diisocyanat und 0,8 Mol 1.4-Butylenglykol + 0,2 Mol Methylhexandiol aufgebaut.-

Igamid UL ist ein sehr weiches, in Chloroform-Alkohol-Gemischen leicht lösliches Material. In vielen seiner Eigenschaften ist es dem Blank-Leder erheblich überlegen.

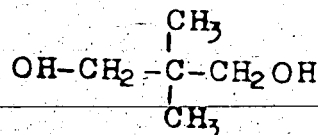
Physikalische Eigenschaften von Igamiden
für Lederaustauschstoffe.

	Igamid 412 20% Weichmacher	Igamid 612 20% Weichmacher	Blankleder
Reissfestigkeit kg/cm ²	länge 470 quer 360	558 480	250
Reissdehnung %	länge 245 quer 318	191 340	-
Kugeldruckhärte bei 60° kg/cm ²	280	240	-
Biegemomentzahl Bogen der Neubildung	326 000	120 000	erhöht sich auf 20 000
Abriebverlust	0,28	0,7	1
Stichausreissfestigkeit kg/mm ²	länge 11,0 quer 13,0	8,1 13,4	10
Verhalten in kochendem Wasser	beständig	unbeständig	-
Verhalten in trockener Atmosphäre	beständig	bricht leicht	-

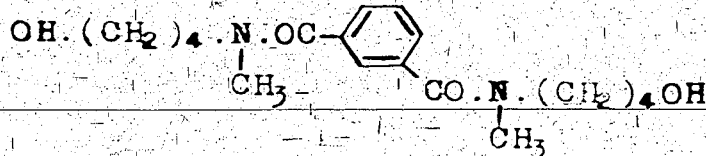
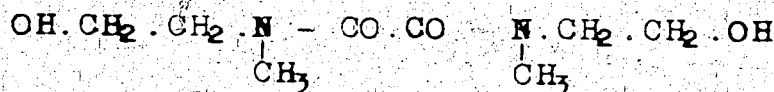
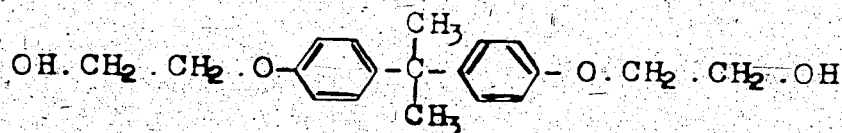
Vor den übrigen Igamid-Marken, die als Lederaustauschstoffe in Frage kommen, besitzt es eine etwas höhere L-Festigkeit und vor allem den Vorzug, praktisch unempfindlich gegen Wasser zu sein,

also nicht mehr die Neigung zum Brechen bei extremer Trockenheit bzw. beim Erhitzen in Wasser zu zeigen.-

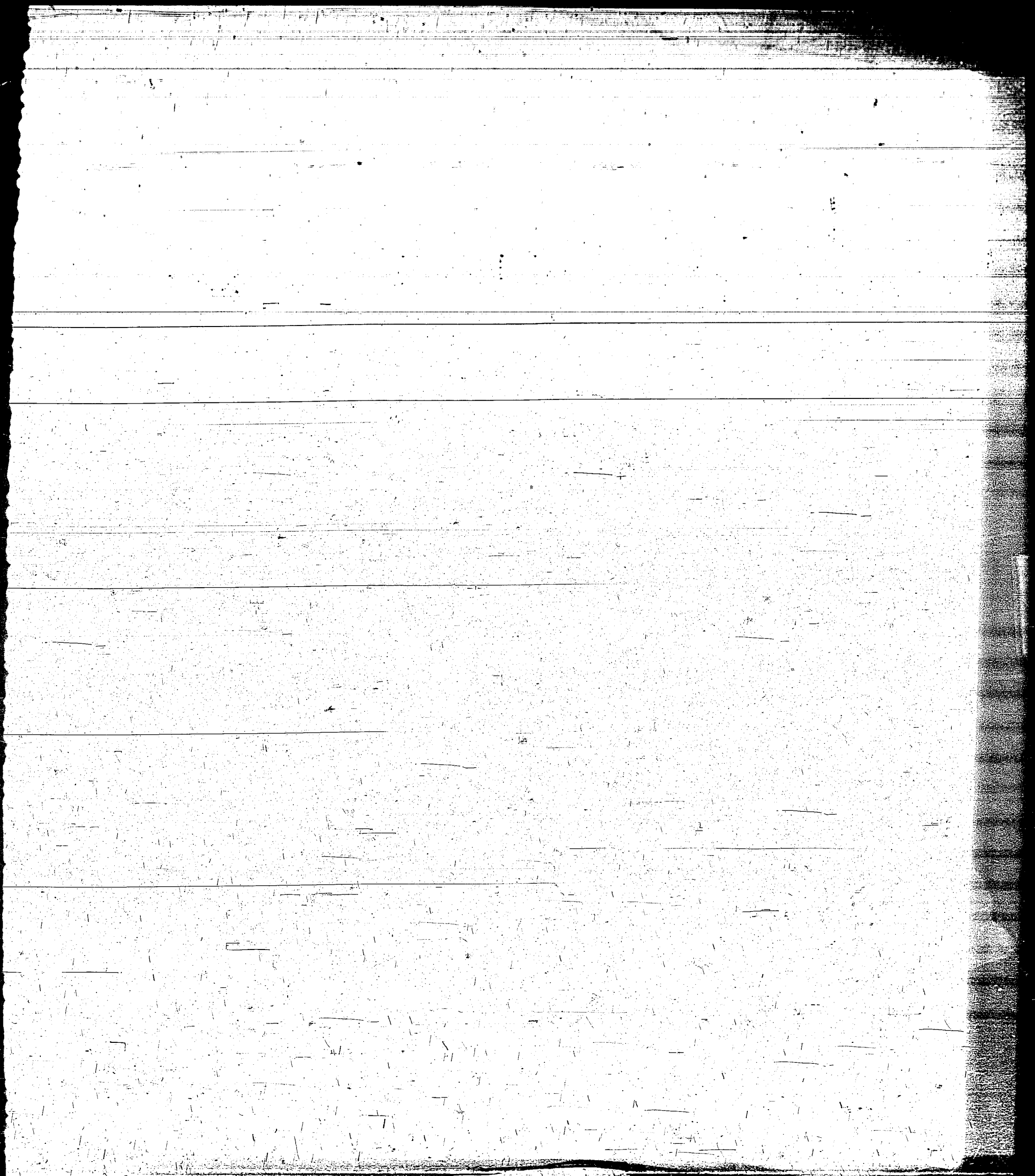
Aufgrund seiner elastischen Eigenschaften ist das Polyurethan aus 1 Mol 1.6-Diisocyanat + 1/2 Mol 1.4-Butylenglykol + 1/2 Mol

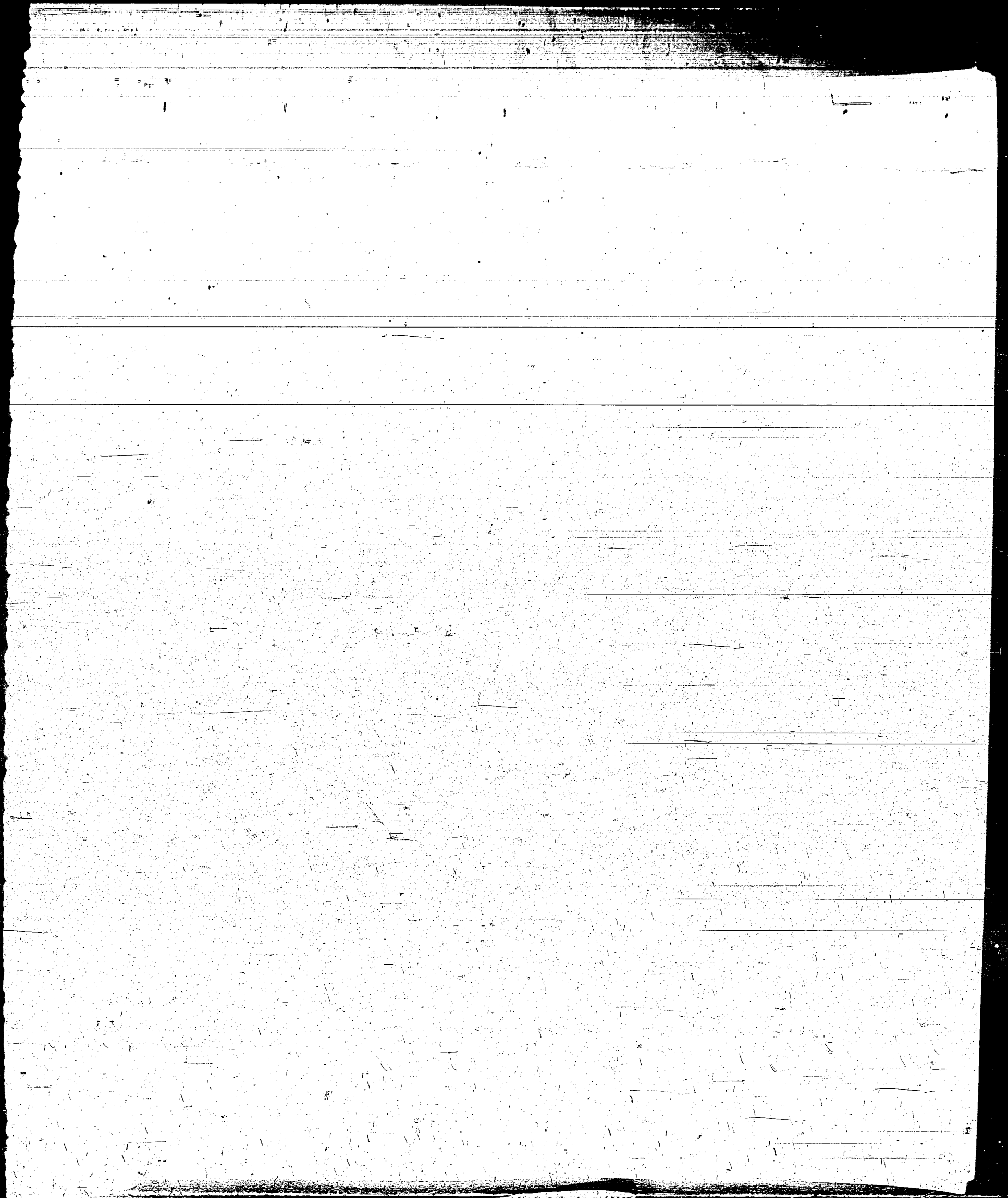


besonders zum Imprägnieren und Cachieren von Geweben geeignet. Andere interessante Polyurethan-Typen, die sich noch in Durchprüfung befinden, werden zum Teil hergestellt aus den billiger einstehenden aromatischen Diisocyanaten + aliphatischen Glykolen oder aus aromatischen Glykolen mit Heteroatomen, wie z.B.



oder aus aliphatischen linearen Polyestern mit freien Hydroxylgruppen usw.. Sie werden als Elektroisierfolien, kochfeste Wursthäute, Trägermaterialien für fotografische Filme und für





derartige Lacklösung wird dann aufgespritzt und durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu 160° eingebrannt. Dabei entsteht ein völlig unlöslicher und unschmelzbarer Lacküberzug, dessen Elastizität und Härte man je nach der Verwendung von überwiegend aliphatischen oder aromatischen Komponenten beliebig einstellen kann.-

Selbstverständliche Voraussetzung für diese Arbeitsweise ist natürlich, daß die Reaktionskomponenten bei gewöhnlicher Temperatur nicht schon vorzeitig miteinander reagieren, da sonst die Lacklösungen verquallen. Diese Forderung wird von einigen Diisocyanaten befriedigend erfüllt. Die frisch hergestellten Lösungen sind je nach den Bedingungen und den Ausgangsmaterialien viele Stunden, oft sogar Tage lang, haltbar.-

Es wurde nun weiterhin gefunden, besonders bei Anwendung von organischen Cellulosederivaten, daß die Haltbarkeit durch gewisse "Stabilisatoren" erhöht werden kann. Solche sind z.B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Azofarbstoffe und gewisse sauer reagierende Verbindungen, wie Thioharnstoff und seine Derivate (Ann. J. 67 162).-

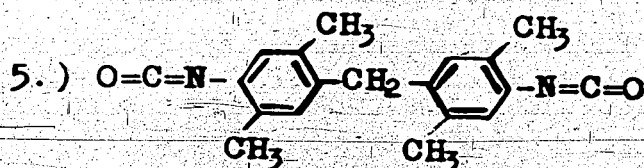
Von den technisch zugänglichen Diisocyanaten kommen folgende für eine praktische Verwendung in Frage, die nach ihrer Reaktionsfähigkeit angeordnet sind :

1.) 1-Chlorphenylen-2,4-diisocyanat (reaktionsfähigstes Diisocyanat)

2.) m-Toluylendiisocyanat

3.) 1.6-Hexandiisocyanat

4.) Diisocyanat aus Dianisidin
F.P. 126° (+ (1/2 Mol. Krist.-Chlorbenzol))



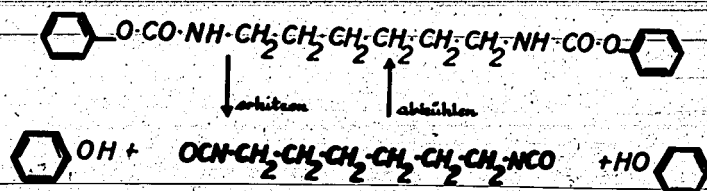
(langsamst reagierendes Diisocyanat)

F.P. 129°

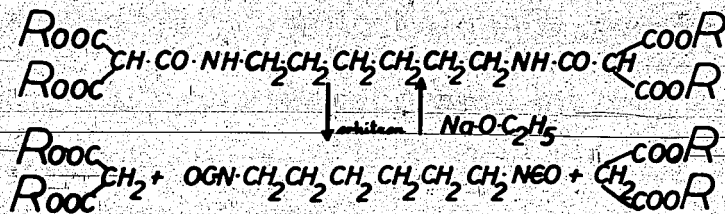
Die Frage der Haltbarkeit von Lackansätzen nach dem neuen Verfahren kann auch von einer grundsätzlich anderen Seite angefaßt werden. Man kann nämlich statt der Diisocyanate auch Verbindungen verwenden, die in der Hitze wie Diisocyanate reagieren, d.h. unter Bildung von Diisocyanaten aufgespalten werden. Es sind das beispielsweise die den Diisocyanaten entsprechenden Bisphenylurethane, die man entweder aus einem Diisocyanat

und Phenol oder aus Chlorameisensäurephenylester und einem Diamin gewinnen kann.

Wirkungsweise verknüpfter Diisocyanate.



Auch eine andere Körperklasse ist für den gleichen Zweck verwendbar. Es sind dies die Addukte aus Diisocyanaten und Malonester bzw. Acetessigester z. B.



die ebenfalls bei Erhitzen zurückspalten. Andere geeignete, leicht spaltbare Addukte lassen sich aus Diisocyanaten + Phenylmethylpyrazolon, Diphenylamin oder $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}$ herstellen.



Weiterhin ist auch aus Hexan-1.6-diisocyanat + 1 Mol Ammoniak ein spaltbares Addukt herstellbar.-

Diese "verkappten Diisocyanate" besitzen den großen Vorteil, daß ihre Lackansätze unbegrenzt haltbar sind. Ja, man kann sogar hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel mitverwenden, da diese meist vorher verdampfen, ehe die Rückspaltung zum Diisocyanat eintritt. Dagegen tauscht man den Nachteil einer höheren Einbrenntemperatur ein und die oft weniger angenehme Tatsache, daß unerwünschte Spaltstücke auftreten. Es zeigte sich aber bei größeren Versuchen, dass z.B. das auftretende Phenol bzw. der entstehende Malonester und seine Zersetzungsprodukte beim Einbrennen mitverdampfen und nicht weiter stören. Mit diesen Mitteln kann man allerdings die Vernetzung besser bis zu einem bestimmten Grad treiben als mit freien Diisocyanaten, da keineswegs die völlig vernetzten Polyurethane immer das Optimum darstellen.-

Aus der riesigen Fülle der billig herstellbaren Polyoxyverbindungen haben sich folgende besonders bewährt :

- 1.) Ein verseiftes Mischpolymerisat aus 80% Vinylchlorid + 20% Vinylacetat.
- 2.) Ein durch Vakuumveresterung hergestellter hydroxylgruppenhaltiger Polyester aus ca. 3 Mol Adipinsäure bzw. Thiodipropionsäure, Phtalsäure usw. und 4 Mol Trimethylolpropan, 1.2.4-Trioxybutan usw.. Durch Mischen der Säurekomponenten hat man es in der Hand, die Elastizität in weiten Grenzen variieren zu können.
- 3.) Die Luphene,
- 4.) Benzylcellulose,
- 5.) Kondensationsprodukte aus den Esterglykolen gemäß 2 + sauerstoffreiche Xyloformaldehydharze.-

Zusammenfassend besitzen die neuen Lacküberzüge aufgrund eingehender Prüfungen der Lackabteilungen von Le und Lu folgende Vorzüge :

- 1.) gegenüber den Alkydallacken lassen sie sich bei erheblich niederen Temperaturen z.T. sogar schon bei Zimmertemperatur "einbrennen" und kommen daher auch für eine bisher in dieser Qualität nicht ausführbare Lackierung von Papier, Textilmaterialien, Leder, Holz, Gummiwaren, Kunststoffen usw. in Frage.-
- 2.) Sie besitzen eine Variationsbreite in den Eigenschaften, wie sie durch andere Lacke oft nicht zu erzielen ist.-
- 3.) Sie zeichnen sich durch eine ungewöhnliche Haftfestigkeit auf der Unterlage und durch einen sehr hohen Glanz aus und sind in den meisten Fällen sehr kältebeständig. Wasserfestigkeit und Pigmentbindevermögen, Wetterbeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit sind hervorragend.-
- 4.) Da die Diisocyanatgruppen mit allen beweglichen Wasserstoffatomen, die ja die elektrische Leitfähigkeit bedingen, reagieren, weisen die Diisocyanatlacke einen hohen elektrischen Widerstand (spez. Widerstand 10^{15} - 10^{16} Ohm x cm) und auch eine bemerkenswert gute Kriechstromfestigkeit auf, was für die Herstellung von Kabellacken von besonderer Bedeutung ist.-

Nachteilig für das neue Lackierungsverfahren sind :

- 1.) die geringe Haltbarkeit der fertigen Lacklösungen. Sie müssen an einem Tag verarbeitet werden.-
- 2.) Die Verwendung von hydroxylgruppenfreien Lösungsmitteln und der völlige Ausschluß von Wasser.

3.) Der bisweilen stechende Geruch der niedermolekularen Diisocyanate.-

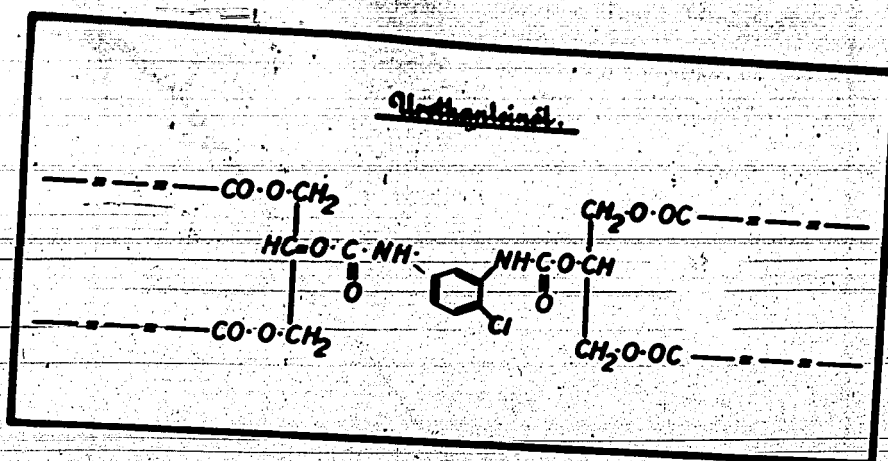
Das gute Haftvermögen, die hohe Elastizität und die Kochbeständigkeit einige Isocyanatlacke lassen sie besonders als Ueberzüge auf Tiefziehblechen für Konservendosen geeignet erscheinen. Da die Vernetzung ohne Abspaltung von Reaktionspartnern verläuft, besitzen die Lacküberzüge ausserdem eine hohe Gasdichtigkeit. Bemerkenswert für die Diisocyanatlacke ist weiterhin ihre gute Lostbeständigkeit, die die des Oppanols sogar noch erheblich übertrifft. Ein damit imprägniertes Papier (1 m² wiegt 66 g) mit einer Lackeinlagerung von nur 14 g/m² besitzt einen L-Wert von 13 St. (!) nach MR 30 und von 4 St. nach MR 50. Die Erprobung dieser L-festen Papiere und Gewebe wird z. Zt. in grösserem Umfange durchgeführt.-

Unsere Feststellung, daß die Einführung von Urethangruppen den Stoffen eine hohe Wasserfestigkeit verleiht und daß ausserdem die Molekülverknüpfung mittels Diisocyanaten ein äusserst mildes Aufbauprinzip darstellt, war für uns die Veranlassung, unter diesen Gesichtspunkten das so wichtige und schon so oft bearbeitete Problem der Leinölveredlung in Angriff zu nehmen.-

Wir haben einfach Leinöl mit der berechneten Menge Glycerin oder Trimethyloläthan zu dem Diglycerid umgeestert und dieses durch Zugabe von 1/2 Mol Chlorphenylendiisocyanat zu einem Molekül vereinigt, das nun 4 trocknende Fettsäurereste enthält.

Formel

60000594



Man kann auf diese Weise, je nach dem Grad der Umesterung, Öle mit beliebiger Viskosität herstellen, die nicht wie Leinöl-Standardöl und auch gewisse Alkydale den starken thermischen Eingriff des Verkochens bis zu 280° durchgemacht haben.-

Ein so erhaltenes modifiziertes Leinöl übertrifft das Leinöl-Standardöl ganz wesentlich und besitzt nach dem Urteil der Urdinger Alkydalabteilung Eigenschaften, ähnlich denen des höchstwertigsten Alkydal L extra, vereinigt darüber hinaus in sich sogar die Spitzeneigenschaften aller Alkydale. Vor Alkydal L extra besitzt es u. a. den Vorzug des noch rascheren An- und Durchtrocknens, der höheren Filmelastizität, des schnelleren Erreichens der Wasserfestigkeit, der höheren Verträglichkeit und des nicht Nachdickens mit basischen Pigmenten.-

Nachteilig ist nur seine etwas geringere Lichtechtheit.-

Tabelle

60000595

Ölart	Schmelzpunkt	Wärmeleitfähigkeit in 10 ⁻⁴ cal/cm ² sec	Reinheitsgrad
Urethanleinöl	5,5 (ca.)	35	64
Leinöl	24 (ca.)	36	3
Leinölstandöl		11	3
Fischleberleinöl	6 (ca.)	4	8
Alkydal L extra	5 (ca.)	7,5	52

Sobald wieder in größeren Mengen Leinöl zur Verfügung steht, wird Uerdingen die Fabrikation des Urethan-Leinöles in großem Maßstabe aufnehmen, dessen Gestehpreis etwa gleich dem von Alkydal L extra ist.-

Mit diesen Diisocyanatleinölen ergeben sich noch eine Reihe weiterer interessanter Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiete des Rostschutzes, der Herstellung von Oelseide, Elektroisoliervlacken, Spachtelmassen für den Flugzeugbau usw., ja es gelingt sogar in gleicher Weise schlecht trocknende Öle wie Tran, Sardinenöl in rasch- und durchtrocknende umzuwandeln. (Anm. J. 67 805 u. J. 68 374).-

Für die Herstellung neuartiger Pressmassen mischt man das Diisocyanat mit der Polyoxyverbindung etwa im molaren Verhältnis der reaktionsfähigen Gruppen, gibt ausserdem noch größere Mengen Füllstoff, wie z.B. Holzmehl usw., zu und lässt die Addition der beiden Komponenten unter Druck und Hitze, ähnlich den Fertigungen aus Bakelit- und Harnstoffpressmassen, vor sich gehen. Unbequem ist auch hier die begrenzte Haltbarkeit der Diisocyanat-Polyalkohol-Gemische. Bei unvorsichtigem Arbeiten reagieren diese schon auf der Walze beim Vermischen miteinander. Man ist daher praktisch nur auf die Verwendung der langsam reagierenden und hochschmelzenden Diisocyanate aus Dianisidin und aus Di-p-xylylidinmethan angewiesen, mit denen man recht beachtliche Resultate in Verbindung mit z.B. einem hydroxylgruppenreichen Polyester aus Adipinsäure und Trimethyloläthan, ähnlich wie er bei den Lackansätzen Verwendung findet, erhält. Bei Presstemperaturen von ca. 140° - 160° und einer Pressdauer von 5-10 Min. erhält man daraus Presslinge, die bei höherer Temperatur zwar noch etwas thermoplastischer als ausgehärtete Phenoplaste, dafür aber diesen in wesentlichen Eigenschaften überlegen sind. Ihre Hauptvorteile sind :

- 1.) Eine sehr hohe Alkalibeständigkeit,
- 2.) hoher elektrischer Widerstand von ca. 3-5 Mill. Megohm gegenüber 20 000 Megohm bei Bakelit,
- 3.) hohe Kriechstromfestigkeit, auch im feuchten Zustand,
- 4.) wesentlich leichtere Fließbarkeit als die Bakelitmassen, was nach Angabe von Troisdorf die Fertigung von Presslingen bis zum 3fachen Gewicht der bis jetzt herstellbaren Phenol-

600CC0507

Formaldehyd-Presskörper gestatten wird.

Pressmischung aus Teil Schwefel + Dicyanid (70%) + 1 Teil Feinmehl	Schlagbiege- festigkeit in kg/cm ²	Biegefestig- keit in kg/cm ²	Bruchhöhe in kg/cm ²		Marken- grad
			bei 10°	bei 60°	
Ca-Ca-Diamin	46	260	817	490	150°
3 Teil Schwefel 4 - Feinmehl propyl	15	342	567	562	150°
m-Schwefel- diamin	12,5	911	1215	1175	60°
2 Teil Schwefel 25 - Feinmehl 41 - Feinmehl propyl	13,8	1367	1590	1530	70°
3 Teil Schwefel 22 - Feinmehl propyl	44,5	1170	1560	1280	37°
3 Teil Schwefel 20 - Feinmehl propyl	15,1	1140	1680	1620	50°
Phenoplast Typ S	6	700	1500	-	115°
Schmelzharz Typ B	12	600	1500	-	115°

5.) Die wichtigste Eigenschaft der neuen Materialien aber ist ihre hohe Elastizität, die sich in der erhöhten Schlagbiegefestigkeit äußert. Damit dürfte das wichtige Problem der Schaffung des sogenannten "elastischen Bakelits" gelöst sein. Aehnlich wie auf dem Lackgebiet hat man auch hier die Möglichkeit, durch Verwendung vorwiegend aliphatischer Komponenten weiche und hochelastische Materialien und unter Heranziehung von vorwiegend aromatischen Ausgangsmaterialien härtere und sprödere Presslinge zu erzeugen. Sogar eine erhebliche Vereinfachung des Hitze-Druckfertigungs-Verfahrens scheint möglich zu sein: Sie besteht, ähnlich dem Brennen von Porzellan, darin, daß man die Pressmischungen kalt verformt und dann ohne Druck im Ofen "ausbackt". Die Vernetzung verläuft derart schnell, daß keine Deformation und Maßänderung eintritt. (Ann. J. 69 444.)-

Derartig stark vernetzte Polyurethane werden z. Zt. in erster Linie Verwendung zur Herstellung tragender Konstruktionsteile für Flugzeuge finden und die Fertigung von bestimmten großen Spezialkörpern gestatten, bei denen Metall nicht verwendet werden kann und Bakelit auf Grund seiner geringeren Festigkeit und Sprödigkeit nicht genügt. Auch auf dem Gebiet der Fernmeldetechnik werden sich neue interessante Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

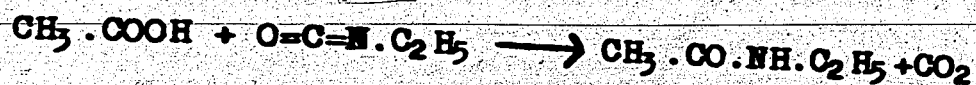
Da die neuen Pressmassen ebenfalls eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auf den sie umhüllenden Materialien besitzen, eignen sie sich nach Befunden von Troisdorf unter vielen anderen auch ausgezeichnet zur Herstellung von hochwertigen Schleifscheiben, ein großes und wichtiges Anwendungsgebiet, auf dem z. Zt. noch die Bakelitgesellschaft mit ihren Formaldehydpressmassen unter Zusatz von Furfuolderivaten ein Monopol besitzt.-

Aus der großen Zahl der billig zur Verfügung stehenden Polyoxyverbindungen haben wir auch die Vernetzung des Cellits eingehender untersucht, der sich mit Diisocyanaten ebenfalls zu unschmelzbaren und heiss aus der Form ausfahrbaren Presslingen verarbeiten lässt. Auch hier wird sich ein bedeutendes Anwendungsgebiet eröffnen.-

An dieser Stelle sei eingeschaltet, daß man mit Hilfe der Diisocyanate auch die unlösliche und unschmelzbare Acetatseide herstellen kann. Da Cellit aus alkohol-acetonischer Lösung versponnen wird, geht man zweckmässig von den bereits bei den Lacken erwähnten Abspaltern aus, die beim Erhitzen des Fadens auf ca. 130° in die Diisocyanate übergehen und dann die langen Celluloseketten völlig vernetzen. Das Verfahren befindet sich z. Zt. bei der Aceta, mit der die Versuche gemeinsam durchgeführt wurden,

in Durchprüfung (Ann. J. 67 163). -

Außer mit den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen der Hydroxyl- und Aminogruppen reagiert die Isocyanatgruppe auch noch, wie Wurtz ebenfalls schon im Jahre 1848 gefunden hat, mit der Carboxylgruppe, z. B.



wobei unter Abspaltung von Kohlensäure das Säureamid entsteht. Diese Reaktion lässt sich nun zur Herstellung neuartiger und hochfester Schaumstoffe ausnutzen. Bringt man beispielsweise einen Polyester aus einer Dicarbonsäure + einem 3-wertigen Alkohol, der sowohl noch freie Hydroxyl- als auch Carboxyl-Gruppen enthält, mit einem Diisocyanat zusammen, so tritt bereits in der honigartigen Masse bei 50° eine Reaktion unter Entstehung von Urethan- und Carbonamid-Brücken bei gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung ein. Dadurch wird die zähe Masse wie ein Kuchenteig aufgetrieben und erhärtet unter der weiter fortschreitenden Vernetzung immer mehr und mehr. Man hat es so in der Hand, Schaumstoffe mit sehr hohen Festigkeiten und jedem gewünschten Elastizitätsgrad herzustellen. Ein Material, das beispielsweise eine Druckfestigkeit von ca. 10 kg/cm³ bei einer genügenden Wärmebeständigkeit bis zu 100° besitzt, wird hergestellt aus : Toluylendiisocyanat + einem Polyester aus Oxalsäure, Adipinsäure und Trimethyloläthan, spez. Gew.: unter 0,1.
(Ann. J. 69 394). -

Für derartige Leichtstoffe besitzt heute die Luftwaffe zur Herstellung von unsinkbaren Flugzeugteilen das allergrößte

Interesse. Auf Grund seiner hohen Festigkeit kann der Schaumstoff gleichzeitig auch als tragendes Konstruktionsmaterial mit benutzt werden. Er ist hierin dem von den Amerikanern verwendeten Balsa-Holz oder gar den Iporitmassen bei weitem überlegen. Auch zur Kälteisolation von Behältern ist das neue Schaummaterial gut brauchbar.-

Als wir nun auf dem Kautschukgebiet versuchten, die Vulkanisation des Bunas mit Schwefel durch die Addition von Diisocyanaten an hydroxylgruppenhaltige Bunamischpolymerisate bzw. OH-Gruppen enthaltende Polyisobutylene zu ersetzen, machten wir die interessante Feststellung, daß bereits auch Buna S mit Diisocyanaten einen ausgesprochenen Vulkanisationseffekt ergibt. Ob dafür der geringe Sauerstoffgehalt des Buna oder reaktionsfähige Doppelbindungen bzw. CH_2 -Gruppen verantwortlich zu machen sind, konnte noch nicht geklärt werden. (Fumarsäureester reagieren jedenfalls mit Isocyanaten !) Wir machten aber bei dieser Gelegenheit weiterhin die wertvolle Beobachtung, daß derartige "Vulkanisate" ausserordentlich fest an den Metallteilen der Vulkanisierpresse hafteten. Die praktische Auswertung dieses Phänomens bescherte uns nun das schon lange gesuchte Haftmittel für Buna auf beliebigen Unterlagen. Wie die eingehenden Arbeiten unseres Kautschuk-Laboratoriums ergaben, lassen sich mit Hilfe von Diisocyanaten temperaturbeständige Haftungen von normalen Buna-Schwefelmischungen auf Eisen, Leichtmetallen, Porzellan usw. mit Festigkeiten bis zu 80 kg/cm^2 erzielen (d.h. der Buna reißt in sich und nicht an der Klebestelle !). Besonders bewährt haben sich hierfür die Diisocyanate des *m*-Toluyldiamins und des Hexa-

methyldiamins, die als Vulkollan T bzw. H bereits im Handel sind. Nur mit ihrer Hilfe ist es heute beispielsweise ohne die Mitverwendung von Naturkautschuk möglich, die Gleiskettenpolster für Tanks und die hochwertige Verklebung von gummierten Stoffen durchzuführen. In Leverkusen wird z. Zt. sehr intensiv an dem Problem gearbeitet, mit Hilfe dieser Vulkollane einen Reifen aus Metallcordfäden und Kautschuk aufzubauen, was bisher hauptsächlich wegen der geringen Haftfestigkeit zwischen Gummi und Metall nicht möglich war. Gelingt die Lösung dieses wichtigen Problems, so wäre damit der hochwärmebeständige und vor allen Dingen der beliebig oft neu protektierbare Reifen, z. B. für den Volkswagen, geschaffen.-

Das gute Haftvermögen von Buna-Diisocyanatgemischen gestattet auch die Herstellung eines von der Gothaer Waggonfabrik vorgeschlagenen neuen Konstruktionsmaterials für Flugzeuge, das aus einer verschweißten dünnen Platte aus Vulkanfiber und Leichtmetallblech besteht. Die so hergestellte Verklebung reißt eher im Vulkanfiber bzw. im Metall als an den Verklebungsstellen. Dieses Material, das also außen aus Leichtmetall und innen aus Cellulose besteht, gestattet nun, ein Metallflugzeug nach der Holzbauweise herzustellen !! Dadurch würden bei dem Bau eines schweren Bombers etwa $2/3$ der bisher erforderlichen Arbeitsstunden eingespart werden. Gleichzeitig weist der neue Werkstoff eine höhere Beschußsicherheit als das Leichtmetallblech ohne Unterlage auf.- Nach dem Kriege wird dieses Konstruktionsmaterial auch im Karosseriebau Verwendung finden.- Auch aus Vulkanfiber mit Bunaüberzug lässt sich ein interessanter Werkstoff aufbauen, der zur Herstellung von Tropenkoffern Verwendung finden soll.-

Weitere wichtige Anwendung finden die Buna-Isocyanat-haftungen z.B. auf dem Gebiet der neuartigen Bunafederkonstruktionen.-

Dieser Erfolg auf dem Gebiet der Bunahaftung regte natürlich auch zu Versuchen an, die Diisocyanate ganz allgemein auf ihre Eignung als Klebstoffe durchzuprüfen. Dabei stellte sich nun heraus, daß sich mit ihrer Hilfe bisher für unlösbar gehaltene Klebprobleme lösen lassen. So gelingt es beispielsweise schon in der Kälte, Oppanolfelle mit Eisen oder Holz unter Mitverwendung eines Polyesters als Bindemittel festhaftend zu verkleben und die Verschweissung von dünnen Vulkanfiberfolien zu dicken Platten durchzuführen, die den sonst nur in mehrjährigem Arbeitsprozess herstellbaren, dicken Vulkanfiberplatten durchaus entsprechen.-

Die Verklebungen von Papierbahnen mit Diisocyanaten allein oder zusammen mit einem Polyalkohol ergeben ein Schichtmaterial, das in all seinen Eigenschaften dem Vulkanfiber durchaus ebenbürtig ist.-

Eigenschaften von Schichtmaterial hergestellt aus Papierbahnen
unter Verwendung von modifiz. Polurethanen bzw. reinen Diisocyanaten

	Schichtmaterial aus Polurethan + Diisocyanat + Polyalkohol		Papier- Dicke mm	Klebstoff- + Oberfläch- tension mN/cm	Schicht- dicke mm
	1,5	1,25			
Spez. Gewicht	1,5	1,25	< 100	1,5	1,5
Dehnfähigkeit %	2000	1970	1500	1400	1400
Schlagempfindlichkeit m/s	20	20	25	20	20
Harthärte m/s	97	20	> 60	nichtbest.	nichtbest.
Empfindlichkeit %	1100	1000	1000	1100	1100
Bruchfestigkeit %	1000	1500	1000	1200	700
Traglastfähigkeit %	1900	1900	1500	1900 1900 1900	870
Wärmebeständigkeit °C	> 150°C	> 150°C	150°C	nichtbest.	nichtbest.
Wasseraufnahme	1,5%	0%	11,5%	10%	11,5%

Ja es gelingt sogar, Metall auf Metall sehr fest aufzukleben, was wiederum für die Serienherstellung von Flugzeugen von großer Bedeutung ist.-

<u>Festigkeitswerte (Schwefelhaltigkeiten bei 10°) von Diisocyanat- Löslichen-Verbindungen.</u>		
Werkstoff	kg/cm ²	Verhandlung
Bestpapier	140	geschmirgelt
Birkenspertholz	140	"
Buchenspertholz	135	"
Stahl	105	mit Aceton abgemaschen
Dural	85	ohne
gummiertes Stoff	50	"
Buna auf Eisen	20	geschändert
Kautschuk auf Sperrholz	80	an Schäftprobe bestimmt

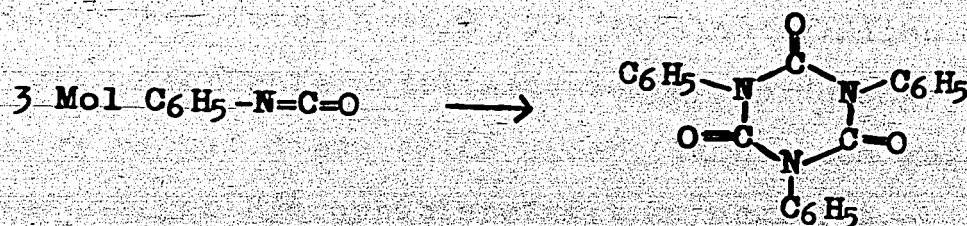
(Bei 100° sinken die Werte naturgemäß stark ab)

Den Chemismus dieses eigenartigen Klebeeffektes erklären wir uns so, daß die Diisocyanate

- 1.) auch mit den auf Metalloberflächen haftenden Oxydhydrat-schichten reagieren, dadurch blanke Oberflächen schaffen, an denen die Harnstoffgruppen mit den Restvalenzen des Metallgitters möglicherweise eine chemische, zumindestens eine Nebenvalenz-Bindung eingehen,
- 2.) daß sie in den allermeisten organischen Stoffen löslich sind

und daß sie

- 3.) unter der Einwirkung von Metall- besonders Eisen-Verbindungen oder basischen Stoffen wie Phenolaten und Pyridin leicht zu hochmolekularen Stoffen polymerisieren, wobei viele untereinander verknüpfte und stark vernetzte Triazinringe entstehen. Bereits das monofunktionelle Phenylisocyanat geht ja leicht in das entsprechende trimere Produkt über.



Mit Hilfe der Diisocyanate konnten wir auch das Problem der Herstellung eines Animalisiermittels für Kupferseide befriedigend lösen. Auf Grund eingehender Vorarbeiten sind wir zu der Erkenntnis gekommen, daß ein Animalisiermittel, das Cellulosefasern mittels saurer Farbstoffe zugleich mit Wolle anzufärben gestattet, folgende Eigenschaften besitzen muß :

- 1.) Sehr hohe Molekülgröße mit bereits ausgesprochenem Absorptionsvermögen.
- 2.) Der für das Säurebindevermögen verantwortliche basische Stickstoff darf nicht mehr als etwa 5% im Molekül ausmachen.
- 3.) Völlige Unlöslichkeit aller Salze auch in kochendem Wasser.
- 4.) Völlige Farblosigkeit, beim Belichten darf keine Bräunung auftreten, und die Lichtechtheit der sauren Farbstoffe darf nicht beeinträchtigt werden.
- 5.) Das Animalisiermittel muss in möglichst feiner Verteilung vorliegen.

Wir haben daraufhin ein Pigment herausgearbeitet, daß aus einem basischen Polyharnstoff besteht, der durch Mischung von Chlorphenylendiisocyanat + γ - γ' -Di(amidopropyl)-methylamin + beliebigen Diaminen entstanden ist (Anm. J. 64 249).-

Mit unserem Persistolsalz A (Zirkonoxychlorid) + Persistolgrund B (Paraffinemulsion) oder mit dem aus beiden hergestellten Einbadprodukt Persistol N wird auf Textilmaterialien eine bemerkenswert gut waschechte wasserabstoßende Ausrüstung erzielt, jedoch gelingt es auf diese Weise nicht, auch einen gegen Benzinwäsche beständigen Hydrophobiereffekt zu erzielen.-

Die Diisocyanate gaben uns nun die Möglichkeit, sowohl hydrophobe als auch gleichzeitig benzinunlösliche Wachse herzustellen. Eine sich in Vorbereitung befindliche, befriedigend wasch- und benzin feste Persistolgrundierung, die mit Zirkonoxychlorid und etwas Kaurit zusammen angewandt wird, enthält ein Wachs, das aus 1 Mol 1.6-Hexandiisocyanat + 2 Mol eines Gemisches höherer Fettalkohole (C_{12} - C_{18}) hergestellt wird (J. 68 271, J. 68 279, J. 70 125).-

Die zur Herstellung der Polyurethane notwendigen Ausgangsmaterialien sind Diamine, Phosgen, Glykole und Polyoxyverbindungen.-

Zur Herstellung der linearen Polyurethane werden in erster Linie das 1.4-Butylenglykol und das Methyl-1,6-hexandiol ver-

wandt. 1.4-Butandiol ist heute nach der Reppe-Synthese aus Formaldehyd und Acetylen sehr billig und großtechnisch zugänglich. Das Methylhexandiol wird durch Hydrierung eines Gemisches der Ester aus Rohmethyladipinsäure hergestellt, wie sie in Leuna bei der Oxydation des Cyclohexanol-Methylhexanol-Gemisches anfällt. Das Dimethyl-1.3-propandiol ist aus Isobutyraldehyd + Formaldehyd und anschließender Hydrierung technisch ebenfalls leicht zugänglich. Die Einführung weiterer Methylgruppen oder größerer Seitenketten ergibt Linearpolymere, deren Festigkeitseigenschaften und Schmelzpunkte schon sehr stark abfallen.-

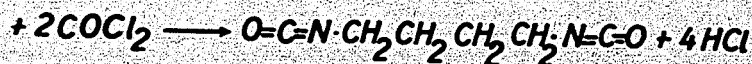
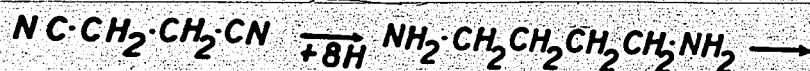
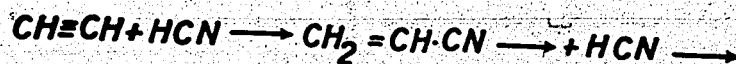
Die Ausgangsmaterialien für die Diisocyanate sind die entsprechenden aliphatischen und aromatischen Diamine, die mit Phosgen in die Diisocyanate



übergeführt werden. Von den aliphatischen gradkettigen Diaminen ist das 1.6-Hexamethylendiamin nach bekanntem Verfahren durch Hydrieren von Adipinsäuredinitril gut zugänglich. Wir sind jedoch bestrebt, von dem 1.4-Diaminobutan auszugehen, da man dasselbe billiger aus Acetylen und HCN, also unabhängig von der Phenol- und Benzolbasis darstellen kann. Wir haben ja gefunden, daß man Acrylnitril direkt aus Acetylen und Blausäure mit Hilfe von Kupferchlorid-Katalysatoren sehr billig herstellen kann und dass dieses in Gegenwart alkalischer Katalysatoren glatt ein weiteres Mol HCN addiert.-

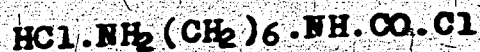
Das so entstandene Bernsteinsäuredinitril lässt sich nun unter sehr milden Bedingungen zum 1.4-Diaminobutan hydrieren.-

Herstellungsweg für 1,4-Butandiisocyanat.



Auf die Herstellung der aromatischen Diamine einzugehen, erübrigt sich, da dieselben ja alt bekannte Farbstoffzwischenprodukte darstellen.-

Für die Ueberführung der aliphatischen Diamine in die Diisocyanate stehen uns verschiedene Varianten der Phosgeneinwirkung zur Verfügung: einmal kann man diskontinuierlich und kontinuierlich das Chlorhydrat der Basen in Dichlorbenzolsuspension mit einer Ausbeute von über 80% der Theorie an reinstem Diisocyanat phosgenieren. Im Betrieb werden wir aber so arbeiten, daß wir die freie Base in vorgelegtes Dichlorbenzol-Phosgen eintragen, wobei wahrscheinlich zunächst das salzsaure Salz des Aminocarbaminsäurechlorids



entsteht, das sich ohne Schwierigkeiten weiterphosgenieren läßt. Die Reinherstellung der Diisocyanate, die ja sehr empfindliche und leicht polymerisierbare Körper sind, hat anfangs sehr große Schwierigkeiten bereitet.-

Die Ueberführung der aromatischen Diamine in die Diisocyanate gelingt sehr leicht. Die niederen Glieder sind noch destillierbar, während die Diisocyanate mit 2 Benzolkernen im Großen nicht mehr destilliert werden können, sich aber in einigen Fällen praktisch quantitativ nach der Phosgenierung aus dem Chlorbenzol abscheiden.-

Wie ich schon erwähnte, werden die Linearpolyurethane etwa zu dem gleichen Preis wie die Polyamide eintreten; bei dem Polyurethanleder, das im Schmelzfluss hergestellt wird, glauben wir sogar die Gestehpreise der mitkonkurrierenden Polyamidmarken unterschreiten zu können. Die Gestehpreise der aromatischen Diisocyanate werden sich zwischen RM 1.80 - 2.80 bewegen, sodaß sich für die Herstellung der hochwertigen Lacke und Pressmassen, von denen ja nur ein Bruchteil aus den Diisocyanaten besteht, gut tragbare Einstandspreise ergeben werden.-

Ich habe Ihnen nun in großen Umrissen die neuen und breiten Anwendungsmöglichkeiten der Diisocyanate aufgezeigt.- Wenn wir daher heute um die Genehmigung einer Fabrikationsanlage zur Herstellung von zunächst 200 Moto aliphatischer und 100 Moto aromatischer Diisocyanate nachsuchen, so dürfte dieser erste Ausbau durch die überraschend vielseitigen Anwendungsgebiete durchaus gerechtfertigt sein und auch nach dem Kriege einem wirklichen Bedürfnis entsprechen.-

Büro Sparte I

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 Z. 10 B. V. 1933.
2. Verpackung nur verschlossen, bei Postbeförderung als "Einschreiben".
3. Aufbewahrung im Postamt des Empfängers unter gesicherter Aufsicht.

30/4.02

610000809

H. Krenepuhl

D. Herrn Dr. Dr. Müller - Cunradi

D. " " Dr. Schneider

An den Generalbevollmächtigten für Sonderfragen der chemischen Erzeugung z. Hd.v. Herrn Dr. Krenepuhl

Berlin W 9

Saarlandstr. 128

für Kaufmann
Mary
18. SEP. 1943
Dr. Sl/Ha.

Schreiben!
Wurden die...
16. September 43

Betreff: T r i p t a n

Bitte prüfen
Janus
20.9.43

Auf Ihren telefon. Anruf bei Herrn Dr. Goldberg bezüglich Versuchsarbeiten über Triptan teilen wir Ihnen folgendes mit:

Über Triptan und ähnliche Kohlenwasserstoffe sind seit einiger Zeit verschiedene Versuchsarbeiten im Gange.

Die eine Gruppe dieser Versuche bedient sich der sogenannten Grignard'schen Synthese zur Herstellung von Triptan über Organomagnesiumverbindungen. Als Ausgangsprodukt dient hier Tertiärbutylchlorid, das mittels Magnesium in Aetherlösung zu Tertiärbutylmagnesiumchlorid umgesetzt wird. Nach Zersetzung des letzteren mit Wasser und Säure erhält man die Aetherlösung des Trimethylbutanols. Trimethylbutanol wird nach Abtrennung des Aethers dehydratisiert zu Trimethylbuten und anschließend zu Trimethylbutan hydriert.

Die Ausbeuten an Triptan liegen bei ca 30%. Nebenprodukte sind nieder- (Isobutan, Isobutylen) u. höhersiedende K.W. (darunter Tetramethylbutan).

Tertiärbutylchlorid kann durch Chlorierung von Butan und durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Isobutylen erhalten werden.

Dieses Verfahren dürfte im Großen sich sehr kostspielig gestalten, da neben der Anlage für die Herstellung des Tertiärbutylchlorids aus Butan oder Butylen und dessen Weiterverarbeitung noch eine Anlage zur Herstellung des erforderlichen Magnesiums über Elektrolyse erforderlich wäre.

Die andere Gruppe der Versuchsarbeiten befasst sich mit der Kupplung von Propylchlorid mit Isobutan unter Austritt von Chlorwasserstoff zu verzweigten Heptanen, von denen man einen besonders günstigen Klopfwert erwarten kann. Die seitherigen Versuche haben ergeben, daß es mit Sicherheit möglich ist, auf diesem Wege ein Produkt mit dem Klopfwert des technischen Isooktans zu erzeugen. Es erscheint jedoch durchaus möglich auch zu dem von den Amerikanern hergestellten Triptan zu gelangen, das einen noch höheren Klopfwert als Isooktan hat. Die Chlorierung des Propans oder Propylens zu Propylchlorid könnte in der geplanten Großanlage zur Herstellung von Isopropyläther oder Chlorbutan durchgeführt werden. Die Aufwendungen für die Durchführung der Kupplungsreaktionen mit Isobutan dürfte aller Voraussicht nach wesentlich geringer sein wie bei einer Anlage mittels der Grignard'schen Synthese.

Durchschlag FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. ppa. Gögge! gez. i. V. Jrgang